

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

BRIGITA MACIJAUŠKIENĖ

GRAFITO VELTINIO ELEKTRODŲ
MODIFIKAVIMAS IR JŲ SAVYBĖS

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai, chemijos inžinerija (05T)

Kaunas, 2017

Disertacija rengta 2012-2017 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, Fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje.

Mokslinis vadovas:

Doc. Dr. Egidijus GRIŠKONIS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T);

Interneto svetainės, kurioje skelbiama disertacija, adresas:

<http://ktu.edu>

Redagavo:

Rozita Znamenskaitė (Leidykla “Technologija”)

© B. Macijauskienė, 2017

ISBN 978-609-02-1379-7

Leidinio bibliografinė informacija pateikiama Lietuvos nacionalinės Martyno Mažvydo bibliotekos Nacionalinės bibliografijos duomenų banke (NBDB)

TURINYS

1. ĮVADAS	6
2. LITERATŪROS APŽVALGA	8
2.1. Pratekančiojo elektrolito akumulatoriai.....	8
2.1.1. Vanadžio pratekančiojo elektrolito oksidacijos–redukcijos akumulatoriai	9
2.1.2. Polisulfidų-bromido/brombromido pratekančiojo elektrolito oksidacijos–redukcijos akumulatoriai	10
2.2. Elektrodai	11
2.2.1. Grafito veltinio gavimas ir jo panaudojimas	12
2.2.2. GV apibūdinimas, fizikinės ir cheminės savybės	12
2.3. GV modifikavimas ir MGV panaudojimas.....	13
2.3.1. Terminis GV apdorojimas ir MGV panaudojimas	14
2.3.2. Šarminis bei rūgštinis GV apdorojimas ir MGV panaudojimas	14
2.3.3. Elektrocheminis GV modifikavimas ir MGV panaudojimas	15
2.3.4. Cheminis GV modifikavimas ir MGV panaudojimas	17
2.3.5. Cheminis Ag nusodinimas.....	19
2.3.6. Cheminis Co ir Ni nusodinimas.....	21
3. METODINĖ DALIS.....	24
3.1. Naudotos medžiagos.....	24
3.2. GV hidrofiliškumas.....	24
3.3. GV modifikavimas metalais	24
3.3.1. GV cheminis modifikavimas Ag	24
3.3.2. GV cheminis modifikavimas Co, Ni ir Co–Ni lydinio	25
3.4. Tirpalo maišymas	28
3.5. Modifikuoto GV Co, Co–Ni, Ni, Ag dangų tyrimo metodai.....	28
3.5.1. Modifikuoto GV gravimetrinė analizė.....	28
3.5.2. Nemodifikuoto ir modifikuoto GV rentgeno spindulių difrakcinė analizė	29
3.5.3. Nemodifikuoto ir modifikuoto GV gijų paviršiaus morfologijos tyrimai.....	29
3.5.4. Nemodifikuoto ir modifikuoto GV gijų paviršiaus elementinės sudėties tyrimai.....	29
3.5.5. Nemodifikuoto ir modifikuoto GV skysčio pralaidumo tyrimai	29
3.5.6. Nemodifikuoto ir modifikuoto GV savitojo elektrinio laidumo tyrimai.....	30
3.5.7. Nemodifikuoto ir modifikuoto GV elektrocheminių savybių tyrimai	30
4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	33
4.1. GV paruošimas prieš modifikavimą	33

4.1.1. GV hidrofilinimas NaOH ir HCl vandeniniais tirpalais	33
4.1.2. GV hidrofilinimas organinių tirpiklų vandeniniais tirpalais.....	33
4.2. GV pluošto modifikavimas metalais	37
4.2.1. Cheminis Ag nusodinimas ant GV pluošto	37
4.2.2. Cheminis Co ir Ni lydinio nusodinimas ant GV pluošto esant padidintai temperatūrai	38
4.2.3. Cheminis Co lydinio nusodinimas ant GV pluošto	41
4.2.4. Cheminis Co-Ni lydinio nusodinimas ant GV pluošto	43
4.2.5. Cheminis Ni lydinio nusodinimas ant GV pluošto	44
4.3. Modifikuoto GV gijų paviršiaus morfologijos ir struktūros tyrimų rezultatai.....	46
4.3.1. GV-Ag morfologija ir struktūra.....	46
4.3.2. GV-Co morfologija ir struktūra	49
4.3.3. GV-Co-Ni morfologija ir struktūra.....	56
4.3.4. GV-Ni morfologija ir struktūra.....	62
4.4. Nemodifikuoto ir modifikuoto GV skysčio pralaidumas	68
4.5. Nemodifikuoto ir modifikuoto GV savitasis elektrinis laidumas	69
4.6. Modifikuoto GV elektrodų elektrocheminės savybės	71
4.6.1. GV-Ag ir nemodifikuoto GV elektrodų elektrocheminės savybės NaBr ir Br ₂ tirpale.....	71
4.6.2. GV-Co, GV-Co-Ni , GV-Ni ir nemodifikuoto GV elektrodų elektrocheminės savybės polisulfidų tirpale.....	77
4.7. Modifikuoto GV elektrodų gamybos technologinės rekomendacijos	87
5. IŠVADOS.....	93
6. LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	95
PRIEDAI	111

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

GV – grafito veltinis,

MGV – modifikuotas grafito veltinis,

GV-Ni – nikeliu modifikuotas grafito veltinis,

GV-Co-Ni – kobaltu ir nikeliu modifikuotas grafito veltinis,

GV-Co – kobaltu modifikuotas grafito veltinis,

GV-Ag – sidabru modifikuotas grafito veltinis,

m – maišymas magnetine maišykle,

ug – ultragarsas,

sr – srautinis reaktorius,

SEM – skenuojančioji elektroninė mikroskopija,

EDS – rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija (elektroninė dispersinė spektroskopija),

RDS – rentgeno spindulių difrakcijos spektroskopija (rentgeno spindulių difrakcinė analizė),

PEA – pratekančiųjų elektrolitų akumuliatorius,

PEAB – pratekančiųjų elektrolitų akumuliatorių baterija,

PSBPEA – polisulfidų–bromido/brombromido pratekančiųjų elektrolitų akumuliatorius,

I – srovės stipris, mA,

i – srovės tankis, mA/cm²,

τ – laikas, atitinkamai s arba min,

φ – potencialas, V,

E – potencialų skirtumas, V,

t – temperatūra, C°,

θ – difrakcijos kampas, °,

Z_r – realioji varža, $\Omega \cdot \text{cm}^2$,

$-Z_r$ – tariamoji varža, $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

1. ĮVADAS

Temos aktualumas

Pastaruoju metu plačiai atliekami įvairių anglies darinių (grafeno bei jo oksido, anglies nanovamzdelių, grafito ir kt.) fundamentalieji ir taikomieji tyrimai siekiant panaudoti šias medžiagas įvairiose srityse (medicinoje, biotechnologijose, cheminei bei elektrocheminei katalizei, fotochemijoje, energetikoje ir pan.). Vienas tokių anglies darinių yra iš poliakrilnitrilo pluošto gaminamas lengvas, turintis didelį savitąjį paviršių, visomis kryptimis pralaidus dujoms bei skysčiams, chemiškai bei termiškai patvarus ir laidus elektrai grafito veltinis. Dėl minėtų savybių jį galima panaudoti įvairiausių elektrocheminių įrenginių (pratekančiųjų elektrolitų akumuliatorių (PEA), kuro elementų, elektrocheminės sintezės reaktorių ir kt.) elektrodų gamybai. Kad grafito veltinio (GV) elektrodai būtų tinkami tam tikriems elektrocheminiams procesams vykdyti, jie dažnai papildomai apdorojami termiškai bei modifikuojami funkcinėmis medžiagomis taikant cheminius ir elektrocheminius metodus, t. y. modifikavimo metu grafito veltinio siūlelių paviršiuje sudaromos įvairios funkcinės grupės, chemiškai bei elektrochemiškai nusodinami katalizinių savybių turintys metalai bei jų junginiai.

Darbo tikslas

Ištirti grafito veltinio cheminio modifikavimo Co, Co-Ni, Ni bei Ag galimybes ir įvertinti modifikuoto grafito veltinio elektrodų elektrochemines savybes siekiant juos panaudoti elektrocheminiame polisulfidų ir bromido/brombromido pratekančiųjų elektrolitų akumuliatoriuje efektyvesniam oksidacijos–redukcijos reakcijų vykdymui.

Siekiant darbo tikslo, reikėjo išspręsti **šiuos uždavinius**.

1. Nustatyti paprastą ir efektyvų būdą GV hidrofilizuoti.
2. Parinkti cheminio metalų (Co, Co-Ni, Ni bei Ag) nusodinimo tirpalus ir juose atlikti GV modifikavimo procesus, taikant šių tirpalų skirtingus maišymo būdus (hidrodinaminis režimas).
3. Ištirti modifikuoto metalais (Co, Co-Ni, Ni bei Ag) GV morfologiją, elementinę sudėtį, struktūrą, skysčio pralaidumą ir savitąjį elektrinį laidumą. Visas modifikuoto GV savybes palyginti su atitinkamomis nemodifikuoto GV savybėmis.
4. Ištirti GV-Co, GV-Co-Ni ir GV-Ni elektrochemines savybes vykdant polisulfidų oksidacijos–redukcijos reakcijas vandeniniame natrio polisulfido Na_2S_x ($x=2-5$) tirpale, turinčiame Na_2S , S ir NaOH, o GV-Ag – vykdant bromido/brombromido jonų oksidacijos–redukcijos reakcijas vandeniniame tirpale, turinčiame NaBr ir Br_2 .
5. Pasiūlyti metalais modifikuoto GV elektrodų gamybos technologinę schemą, parinkti tinkamus procesų parametrus bei įrangos tipą.

Mokslinis naujumas

Ištirtas GV modifikavimas Co, Co-Ni, Ni bei Ag dangomis taikant cheminio nusodinimo būdą, taikant tirpalų maišymą magnetine maišykle, ultragarsinį maišymą ir nuolatinę cirkuliaciją pro srautinį reaktorių. Nustatyta skirtingų hidrodinaminių sąlygų įtaka metalų pasiskirstymui visame modifikavimo GV tūryje. Nustatytos atitinkamais metalais modifikuotų GV elektrodų elektrocheminės savybės polisulfidų ir bromido/brombromido vandeniniuose tirpaluose.

Praktinė vertė

Disertacijoje pateikti darbo rezultatai yra svarbūs plėtojant GV modifikavimo technologiją bei modifikuoto GV elektrodų pritaikymą pratekančiųjų elektrolitų akumuliatoriuose efektyvesniam elektros energijos konvertavimui į cheminę energiją ir atvirkščiai. Parodyta, kad Co, Co-Ni bei Ni modifikuotas GV yra perspektyvios medžiagos panaudojant jas polisulfidų–bromido/brombromido pratekančiųjų elektrolitų akumuliatorių elektrodų gamybai. Pasiūlyti principiniai sprendimai tokiai technologijai įgyvendinti.

Darbo aprobavimas ir publikavimas

Disertacijos tema yra paskelbta 9 publikacijose: 2 straipsniai žurnaluose, įtrauktuose į Mokslinės informacijos instituto (*Clarivate Analytics Web of Science*) duomenų bazę, 1 straipsnis kitų tarptautinių duomenų bazių leidiniuose ir 6 pranešimai arba jų santraukos konferencijų pranešimų medžiagoje.

Darbo apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūros apžvalga, naudotos medžiagos bei tyrimų metodika, rezultatai bei jų aptarimas, išvados, publikacijų disertacijos tema sąrašas ir 5 priedai. Pateikiamas 160 šaltinių sąrašas. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 113 puslapių, įskaitant 45 paveikslus ir 15 lentelių.

Ginamieji disertacijos teiginiai

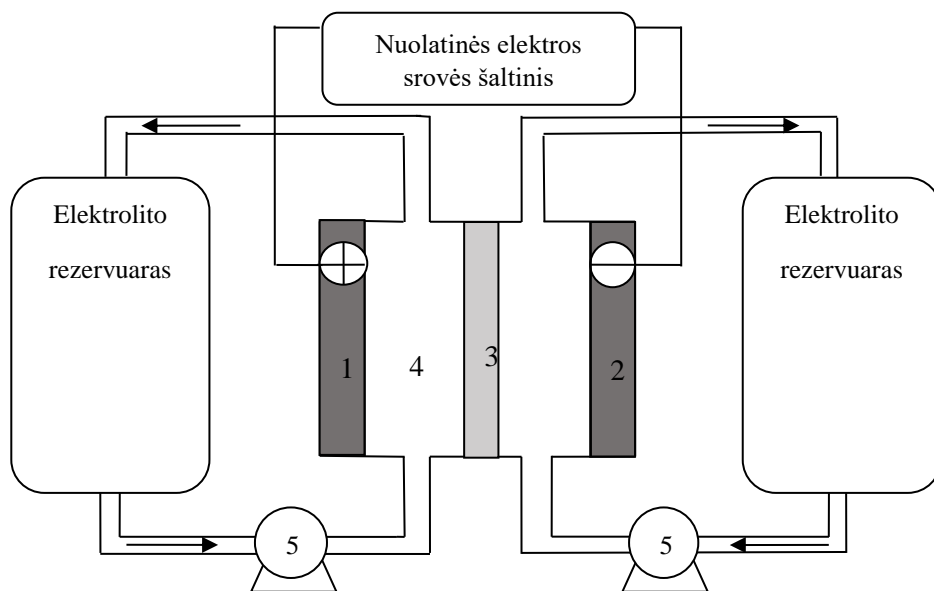
1. GV efektyviam hidrofilinimui yra tinkami vandeniniai žemesniųjų alkoholių ir acetono tirpalai.
2. Cheminio nusodinimo būdu modifikuojant GV, metalų (Co, Ni, Co-Ni) pasiskirstymo tolygumas visame modifikuoto GV tūryje ir nusodintų metalų masės dalis priklauso nuo hidrodinaminio režimo ir modifikavimo proceso trukmės.
3. Kambario temperatūroje ($t=20\pm 1$ °C) cheminio nusodinimo būdu Co, Co-Ni, Ni modifikuoto GV elektrodams būdingas didelis elektrocheminis aktyvumas vandeniniame polisulfidų tirpale, ir šie elektrodai yra perspektyvios medžiagos PEA elektrodams gaminti.

2. LITERATŪROS APŽVALGA

2.1. Pratekančiojo elektrolito akumulatoriai

Akumulatoriai skirti užtikrinti efektyvioms elektrolituose esančių jonų oksidacijos–redukcijos reakcijoms. Žvelgiant į akumuliatorių kaip į elektros grandinės elementą, jos vidinės varžos vertė turi būti maža. Be to, pageidaujama, kad akumuliatoriuje vykstant oksidacijai ir redukcijai nevyktų jokių pašalinių reakcijų. Kaip elektrolitai naudojami rūgštiniai ar šarminiai tirpalai, todėl medžiagos, tiesiogiai sąveikaujančios su elektrolitu, turi būti atsparios rūgštims ir šarmams [1–4].

Elemento struktūra, susidedanti iš dviejų ar daugiau akumuliatorių, vadinama baterija. Bandomųjų PEAB galia siekia dešimtis MW, o įkrovos talpa – šimtus MWh. O štai vienos baterijos akumuliatoriaus maksimali įtampos vertė siekia apie 1,4 V. Todėl, norint išgauti aukštą įtampą, akumuliatorius reikia sujungti nuosekliai. Jungiama naudojant bipolines plokšteles [2].



2.1 pav. Pratekančiųjų elektrolitų akumuliatoriaus schema, kurioje 1 – teigiamasis elektrodas, 2 – neigiamasis elektrodas, 3 – jonams atranki pralaidi membrana, 4 – akumuliatoriaus puselmentis, 5 – siurblys

Pagrindiniai akumuliatorių apibūdinantys parametrai yra elektrinė talpa ir galia, kurie daugumai akumuliatorių tipų nėra vienas nuo kito nepriklausomi, tai lemia skirtingos akumuliatorių technologijos. Kiti taip pat svarbūs akumuliatorių parametrai yra šie: darbinė veikimo temperatūra, efektyvumas, iškrovos gylis (paprastai akumuliatoriai nėra visiškai iškraunami, ir iškrovos gylis nusako iškrovimo laipsnį), ilgaamžiškumas (dažniausiai išreiškiamas įkrovimo–iškrovimo ciklų skaičiumi), savaiminis išsikrovimas (kai kurie akumuliatoriai negali išlaikyti įkrovimo lygio,

ilgainiui išsikrauna, taigi šis parametras nusako savaiminio išsikrovimo lygį) ir energijos tankis.

Bendrai PEA turi tokių privalumų: gali stabiliai ir patikimai veikti kambario temperatūroje, pasižymi gana dideliu viso ciklo efektyvumu, turi perspektyvią kainos dinamikos tendenciją, sukaupiamas energijos kiekis priklauso tik nuo elektrolitų tūrio bei jų koncentracijos, o mažai priklauso nuo srautinio akumulatoriaus galios, yra atsparios perkrovoms ir visiškam elektrolito iškrovimui.

PEA baterijos, kaip rezerviniai elektros energijos šaltiniai, yra sėkmingai pritaikomos transporte piko valandomis, taip pat kartu su atsinaujinančiomis saulės ir vėjo elektros jėgainėmis [5–7].

Pratekančiojo elektrolito oksidacijos–redukcijos akumulatoriai gali būti klasifikuojami pagal reaguojančias medžiagas (pvz., polisulfidų–bromido/brombromido, geležies/chromo, vanadžio, vanadžio/bromo, mišrūs oksidacijos–redukcijos srautiniai akumulatoriai ir t. t.) arba tirpiklį (vandeninis ir nevandeninis).

Šiuo metu plačiausiai naudojami ir tobulinami poros tipų PEA: vanadžio bei polisulfidų–bromido/brombromido srautiniai akumulatoriai, kurie toliau aptariami.

2.1.1. Vanadžio pratekančiojo elektrolito oksidacijos–redukcijos akumulatoriai

Tyrinėdami skirtingo oksidacijos laipsnio vanadžio junginius taikant ciklinę voltamperometriją (CV) 1970 metais, pirmieji pradėjo išsamiai nagrinėti NASA mokslininkai. Pirmuosius vanadžio pratekančiojo elektrolito oksidacijos–redukcijos akumulatorius 1985 metais su kolegomis iš Naujojo Pietų Velso universiteto aprašė M. Skailas-Kazakosas (Skylas-Kazacos). Jie sėkmingai 1980 metais sukonstravo ir pademonstravo šio akumulatoriaus prototipą. Nuo tada šių akumuliatorių moksliniai tyrimai ir plėtra auga visame pasaulyje, kaip perspektyvi technologija, skirta kaupti ir saugoti atsinaujinančiųjų šaltinių energijai [8–14].

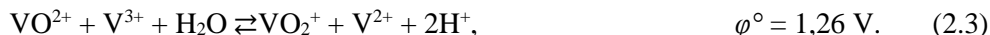
Vanadžio pratekančiojo elektrolito oksidacijos–redukcijos akumulatoriaus savitoji energija kinta nuo 15 iki 29 Wh/kg, būdingas (savitasis) išsikrovimo laikas yra 4–12 h, o savaiminis išsikrovimas 5–10 % per mėnesį, esant 20 °C temperatūrai. Šios sistemos darbinė temperatūra kinta tarp +10–40 °C. Ilgaamžiškumas, įkrovimo–iškrovimo ciklų skaičius yra 5000 ciklų. Elektrolitai sudaryti iš 2–3 mol/l koncentracijos sieros rūgštyje H₂SO₄ (abiejuose puselemenčiuose) ištirpusių skirtingo oksidacijos laipsnio (anolyte V(III)/V(II) ir katolyte V(V)/V(IV)) vanadžio druskų tirpalų [15–16]. Membrana yra pagrindinė akumulatoriaus sudedamoji dalis, kuri atskiria katodo ir anodo puselemenčius, kartu leisdama judėti krūvininkams (teigiamiesiems vandenilio H⁺ jonams) ir išlaikydama elektrinį neutralumą. Siekiant sumažinti pasipriešinimą ir galios nuostolius, membrana turi pasižymėti dideliu joniniu laidumu [17–18]. Principinė vanadžio pratekančiojo elektrolito oksidacijos–redukcijos akumulatoriaus veikimo schema yra pavaizduota 2.1 paveiksle.

Vanadžio sistemoje V(II)/V(III) oksidacijos–redukcijos pora dirba prie neigiamojo elektrodo ir V(IV)/V(V) oksidacijos–redukcijos pora prie teigiamojo

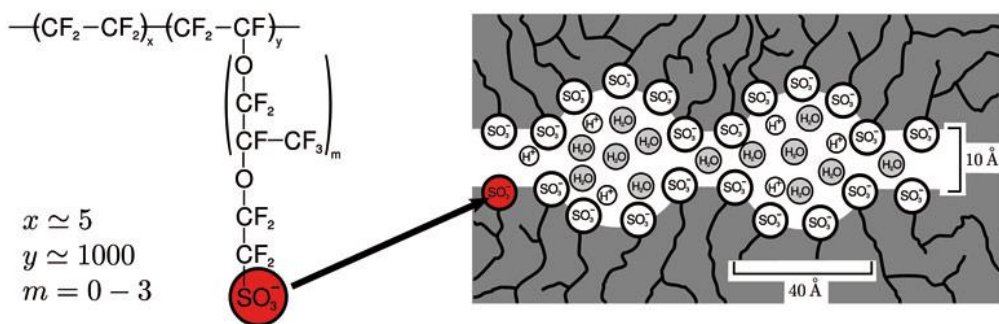
elektrodo, nustatyta, kad paprastai vanadis egzistuoja VO^{2+} ir VO_2^+ formose, prie elektrodų vykstančiose reakcijose:



Bendroji reakcija, vykstanti akumuliatoriuje įsikrovimo–iškrovimo ciklo metu:



Akumulatoriaus atviros grandinės įtampa kinta tarp 1,4–1,6 V, ir energetinis naudingumo koeficientas gali būti aukštesnis nei 80–85 %. Įkrovimo metu katodiniame procese vandenilio jonų koncentracija didėja, todėl keičiasi elektrolito pH. Šiuo atveju srovė yra palaikoma dėl protonų migracijos per atrankiąją membraną (2.2 pav.) [12–18].



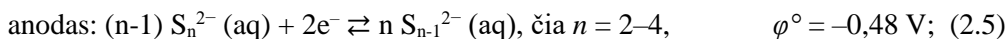
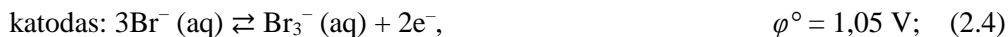
2.2 pav. Nafion membranos struktūrinė formulė ir poros (akutės) struktūra [19]

2.1.2. Polisulfidų–bromido/brombromido pratekančiojo elektrolito oksidacijos–redukcijos akumuliatoriai

Apie polisulfido bei bromido/brombromido pratekančiojo elektrolito oksidacijos–redukcijos akumuliatorius (PSBPEA) pirmą kartą 1984 metais paskelbė R. J. Remikas ir P. G. P. Angas (R. J. Remick, P. G. P. Ang). Per pastaruosius porą dešimtmečių tai buvo sukurta ir didesniu ar mažesniu mastu įgyvendinta vidutiniu ar dideliu galios ir talpos saugojimo lygiu [5, 7, 20–21]. PSBPEA privalumas yra tai, kad naudojamos gana nebrangios ir plačiai taikomos cheminės medžiagos, tokios kaip natrio bromidas NaBr ir natrio polisulfidas Na_2S_n ($n = 2-5$) [22–26]. Jos šiuose akumuliatoriuose iškrovimo ir įkrovimo ciklų metu naudojamos koncentruotų vandeninių elektrolitų sudėtyje: neutralus natrio bromidas NaBr – teigiamajame puselementyje prie katodo ir šarminis natrio polisulfidas Na_2S_n (čia $n = 2-5$) – neigiamajame puselementyje prie anodo [22–26]. Dėl ekonomiško vandeniniai polisulfidų tirpalai kaip elektrolitai naudojami ir kai kuriose kitose energijos

konvertavimo ir saugojimo sistemose, tokiose, kaip fotoelektrocheminiuose saulės elementuose [27–31], polisulfidų [32], geležies–sulfidų [33].

Įsikrovimo–iškrovimo ciklo metu, tekant elektrolito srautui, grįžtamosios elektrocheminės oksidacijos–redukcijos reakcijos, vykstančios ant elektrodų paviršiaus teigiamajame ir neigiamajame puselementyje, atitinkamai yra šios [22]:



Bendra reakcija, vykstanti akumuliatoriuje įsikrovimo–iškrovimo ciklo metu:



Kaip matyti iš reakcijų lygčių, įkrovimo ciklo metu teigiamajame puselementyje bromido jonai oksiduojasi iki bromo, kuris su Br^- jonais sudaro kompleksinius tribromido jonus Br_3^- . O štai neigiamajame puselementyje aukštesnieji daugiau sieros atomų turintys polisulfidai redukuojasi iki žemesniųjų mažiau S turinčių polisulfidų bei sulfido S^{2-} jonų. Ilgaamžiškumas, įkrovimo–iškrovimo ciklų skaičius siekia iki 2000 ciklų, o energetinis naudingumo koeficientas svyruoja tarp 60–70 %. PSBPEA grandinės įtampa siekia 1,5 V, o savitoji energija svyruoja nuo 20 iki 41 Wh/kg.

Abu elektrolitai puselemenčiuose atskiriami jonams laidžiomis membranomis, kurios užtikrina selektyvų prasiskverbimą ir Na^+ jonų balansą, padedantį išvengti savaiminio akumulatoriaus išsikrovimo. Būdingas išsikrovimo laikas 4–12 h, o savaiminis išsikrovimas esant 20 °C temperatūrai kinta tarp 5–10 % per mėnesį.

Dažniausiai naudojamuose bei siūlomuose naudoti PSBPEA elektrodų gamybai labiausiai tinka įvairios akytos, elektrai laidžios ir chemiškai stabilios anglies pagrindu pagamintos medžiagos, pavyzdžiui, anglies ar grafito veltinis, anglies popierius, anglies audiniai bei suodžiai ar šių medžiagų kompozitas su polimerais [23–26, 34]. Porėtos ir chemiškai atsparios anglies medžiagos pasižymi pakankamai geromis $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ poros grįžtamosios elektrocheminės oksidacijos–redukcijos reakcijos savybėmis teigiamajame PSBPEA puselementyje. Anglies miltelių ir *Nafion* kompozitinio elektrodo padengimas Pt katalizatoriumi sąlygojo didesnę teigiamojo elektrodo elektrocheminį aktyvumą, taip pat ir bendrą PSBPEA efektyvumą [23].

Efektyviai polisulfido grįžtamajai oksidacijos–redukcijos reakcijai ant aktyvų elektrodų taip pat svarbu suteikti tinkamų elektrokatalizinių savybių PSBPEA neigiamajame puselementyje [23–26].

2.2. Elektrodai

Pratekančiojo elektrolito akumuliatoriuose viena iš svarbiausių struktūrinių dalių yra elektrodas. Siekiant, kad elektrodas turėtų praktinį pritaikymą, jis turi pasižymėti šiomis savybėmis: dideliu elektrocheminiu (elektrokataliziniu) aktyvumu, cheminiu ir fizikiniu (mechaniniu ir terminiu) stabilumu, gera masės ir krūvio pernaša (angl. *mass-transfer*), dideliu savuoju elektriniu laidumu ir maža kaina.

Šiomis savybėmis pasižymi ir labiausiai tinka PEA elektrodų gamybai anglies pagrindu pagamintos medžiagos, tokios kaip grafito veltinis, anglies veltinis, anglies polimeras, anglies popierius, anglies/grafito audinys bei suodžiai ar šių medžiagų kompozitas su polimerais ir kt. [23–26, 34].

Toliau plačiau apžvelgiamas grafito veltinis, kurio modifikavimo įvairiais metalais galimybės buvo tiriamos šiame darbe.

2.2.1. Grafito veltinio gavimas ir jo panaudojimas

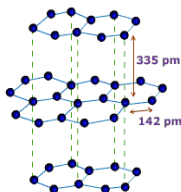
Grafito veltinis gaminamas iš poliakrilnitrilo (PAN) pluošto taikant trijų stadijų procesą: stabilizavimo, anglinimo (karbonizacijos) ir grafitizacijos, iš kurių kiekvienas vykdomas apibrėžtomis ir griežtai kontroliuojamomis sąlygomis. Pirmiausiai PAN veltinis yra ištempiamas ir tuo pat metu ore 200–300 °C temperatūrų intervale oksiduojamas. Šio proceso metu vyksta polimero dehidrinimas. Pakeitus oksiduojančią atmosferą į inertinę, tame pačiame temperatūrų intervale vyksta polimero molekulių ciklizacija ir stabilizacija: termoplastiškas PAN virsta neplastišku, laiptinę bei ciklinę struktūrą turinčiu stambiamolekuliniu junginiu. Po oksidacijos proceso pluoštas yra karbonizuojamas 1000 °C temperatūroje, inertinėje azoto dujų atmosferoje. Norint pagerinti kristalitų tvarką bei jų orientaciją pluošto ašies kryptimi ir pasiekti polimero kristališkumą iki 92–100 %, toliau vykdoma pluošto grafitizacija 1500–3000 °C temperatūroje. Didelė proceso temperatūra leidžia efektyviai iš pluošto pašalinti šalutinius pirolizės produktus: metaną CH₄, vandenilį H₂, vandenilio cianidą HCN, anglies oksidus CO bei CO₂, amoniaką NH₃, vandenį H₂O. Dėl to GV pluoštas yra labai aktytas ir turi labai didelį aktyviojo paviršiaus plotą. Pagal terminio apdoravimo trukmę (jai ilgėjant) inertinėje azoto atmosferoje mažėja GV gijų skersmuo ir padidėja jų mechaninis tvirtumas. Po tokio pirolizės proceso, susidarius grafito makrostruktūrai, pluošto stiprumas gali siekti iki 400 GPa [35–38].

GV naudojamas didelį savitąjį paviršiaus plotą turinčių pratekamųjų elektrodų (3D elektrodų) gamybai, kurie yra pritaikomi įvairiausiems elektrocheminiams procesams: oksiduojant celiuliozės pulpos balinimo tirpale ištirpusį O₂ iki H₂O₂ [39, 40], išskiriant sunkiuosius metalus [41], teršalų šalinimui iš nutekamųjų vandenų vykdamą jų oksidaciją elektro-Fentono procesu [42–44], elektrocheminėje organinių junginių sintezėje [45–47]. Aktyvieji elektrodai sudaryti tiek iš nemodifikuoto, tiek iš įvairiais metodais ir medžiagomis modifikuoto GV, dėl didelio savitojo paviršiaus ploto, terminio, cheminio bei elektrocheminio stabilumo plačiame potencialų intervale efektyviai taikomi įvairaus tipo elektrocheminiuose elektros srovės šaltiniuose: akumuliatoriuose, pratekančiųjų elektrolitų akumuliatoriuose (PEA) bei kuro elementuose [23–25, 46, 48–53].

2.2.2. GV apibūdinimas, fizikinės ir cheminės savybės

GV yra sudarytas iš tarpusavyje suveltų grafitizuoto PAN pluošto siūlelių. Kadangi PAN pluoštas dažniausiai būna suverptas iš keleto atskirų gijų, tai ir po grafitizacijos proceso GV gijoms būdingas siūliškumas. GV atskirų gijų storis – nuo keliolikos iki keliasdešimties μm, o ilgis gali kisti nuo kelių iki keliolikos mm.

Šioms gijoms būdingos visos grafito savybės: jos yra tamsiai pilkos spalvos su metališku blizgesiu, minkštos (kietumas pagal Moso skalę lygus 1), taip pat yra sudarytos iš sluoksninės kristalinės struktūros. Grafito struktūros plokštumose valentinis kampas tarp anglies atomų po sp^2 elektronų hibridizacijos yra 120° , o atstumas tarp atomų – 142 pm. Ketvirtojo anglies valentinio elektrono orbitalė nesihybriduoja ir sudaro 335 pm atstumo ryšį tarp plokštumų (2.3 pav.) [54, 55], kuris yra gan silpnas, todėl grafitas lengvai skyla į nanožvynelius [56].



2.3 pav. Grafito sluoksninės struktūros schema

GV būdingos šios fizikinės savybės: mažas savitasis šiluminis laidis, maža elektrinė varža, nedidelis tankis, didelis akytumas ir su juo susijęs didelis savitasis paviršiaus plotas. GV yra visomis kryptimis pralaidus dujoms ir skysčiams.

Taikant įvairius metodus (skysčio prasiskverbimo slėgio–lašo metodus, absorbcijos izotermų analizę, gyvsidabrinį porėtumo matuoklį) nustatytas GV akytumas siekia 93–99 % [25, 57, 58]. Skirtingų gamintojų nurodomas GV savitasis paviršiaus plotas gali būti nuo $1,3 \cdot 10^2$ iki $2,2 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ arba nuo $1,6 \cdot 10^4$ iki $2,2 \cdot 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, o tankis nuo 100 iki $130 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [25, 58]. Skirtingomis matavimo kryptimis išmatuotos GV savitosios elektrinės varžos vertės kinta $\sim 1-10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ [24, 58, 59]. GV bendrojo elektrinio laidumo modelis yra sudėtingas, jo savitoji elektrinė varža (arba atvirkštinis dydis savitasis elektrinis laidis) labai priklauso nuo tarpusavyje kontaktuojančių GV siūlų suspaudimo laipsnio ir tarpusavio kontaktų skaičiaus. Šis reiškinys vadinamas „mikrofono efektu“. Padidėjus apkrovai nuo ~ 0 (nesuspaustas GV) iki $1030 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ savitoji varža sumažėja ~ 3 kartus, t. y. nuo 1,15 iki $0,36 \Omega \cdot \text{m}$ [57].

GV būdingos visos grafito cheminės savybės. GV atsparus karščiui, tačiau pasiekęs 700°C temperatūrą užsidega ore arba deguonies atmosferoje. Tai kambario temperatūroje chemiškai inertiška medžiaga, kurios neveikia koncentruoti šarmai, o veikia tik stiprūs oksidatoriai, tokie kaip chromo(VI) oksidas CrO_3 , dichromato rūgštis $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, kalio permanganatas KMnO_4 jį oksiduoja iki CO_2 , taip pat veikia oksiduojančios, koncentruotos mineralinės rūgštys: azoto rūgštis HNO_3 ir sieros rūgštis H_2SO_4 [56].

2.3. GV modifikavimas ir MGV panaudojimas

Grafito veltinis yra plačiai naudojamas porėtų elektrodų gamybai, nes jis pasižymi labai geru laidumu (maža varža) elektrai, geromis mechaninėmis savybėmis bei dideliu paviršiaus plotu, nors yra ypač lengvas (tankis apie $0,1 \text{ g/cm}^3$).

Tačiau GV turi ir trūkumą – dėl didelės absorbcinės gebos yra komplikuotas daugelio elektrocheminių procesų grįžtamumas ant GV gijų paviršiaus. Pagrindiniai būdai, kurie iš dalies arba visiškai leidžia pašalinti šį trūkumą, yra GV terminis, cheminis bei elektrocheminis modifikavimas [60]. Taigi dėl unikalių savybių GV naudojamas kaip pagrindas modifikavimui, siekiant gauti skirtingas elektrodų kompozicijas.

2.3.1. Terminis GV apdorojimas ir MGV panaudojimas

Grafito veltinio terminis apdorojimas, kaip vienas iš modifikavimo metodų, yra taikomas norint padidinti GV elektrocheminį efektyvumą ir jo paviršiuje vykstančių procesų našumą vanadžio pratekančiųjų elektrolitų akumulatoriuose (PEA). Terminis apdorojimas oro atmosferoje gali būti atliekamas plačiame didelių temperatūrų intervale (nuo 200 iki 500 °C) ir trukti nuo 10 iki 50 h [61, 62]. Literatūroje nurodoma [62], jog 30 h 400 °C temperatūroje termiškai apdorojus GV elektrodus vanadžio PEA energijos efektyvumas padidėjo nuo 78 % (naudojant neapdoroto grafito veltinio elektrodus) iki 88 %. Be to, pastebėta, kad įprastai hidrofobiškas grafito veltinis po terminio apdorojimo tampa hidrofiliškas. Tai siejama su GV gijų paviršiaus pokyčiais: termiškai apdoroto GV paviršiuje labai išauga funkcinių grupių C–O ir C=O koncentracija.

2.3.2. Šarminis bei rūgštinis GV apdorojimas ir MGV panaudojimas

Grafito veltinio hidrofiliškumo padidinimas taip pat gali būti atliekamas taikant cheminius ir elektrocheminius apdorojimo procesus. Pats paprasčiausias literatūroje nurodomas GV hidrofiliškumo padidinimo būdas yra jo virimas nuo 40 min iki 1 h, 1 M NaOH tirpale [24, 25]. Po apdorojimo šarminiam tirpale GV elektrodai praplaunami dejonizuotu vandeniu ir išdžiovinami ore, toliau siekiant juos panaudoti polisulfidų–bromido/brombromido PEA, atliekant tolimesnius elektrocheminius eksperimentus [25].

Prieš cheminį ar elektrocheminį grafito veltinio modifikavimą metalais arba metalų ir polimerų kompozitais GV apdorojamas rūgščių tirpalais. Prieš gaminant anglies nanovamzdelių–GV kompozitą, siekiant nuo GV gijų paviršiaus pašalinti nešvarumus, jis 2 h apdorotas 80 °C temperatūros karališkajame vandenyje (3 tūrio dalys HCl (koncentruotos) : 1 tūrio dalis HNO₃ (koncentruotos)) [63].

Mikrobiniuose kuro elementuose naudojamų GV elektrodų hidrofobiškumo sumažinimui bei aktyvavimui siūlomas ciklinis anodavimas 50 mM, *pH* = 6,7 fosfatiniame buferiniame tirpale. Tam GV elektrodai nuo 2 min iki 1 h anodiškai poliarizuojami iki +1,5 V (pagal Hg/Hg₂Cl₂), o paskui nuo 5 iki 24 ciklų kartojamas potencialo kitimas nuo –1 V iki +1 V, esant 30 mV/s potencialo skleidimo greičiui [64].

Vanadžio PEA naudojamų GV elektrodų elektrocheminiam aktyvumui padidinti grafito veltinis apdorojamas mineralinėmis rūgštimis (HNO₃, H₂SO₄ ir jų mišiniu). Pastebėta, kad GV elektrocheminis aktyvumas didėja tirpale didėjant H₂SO₄ koncentracijai. Ypač GV elektrodų elektrocheminis aktyvumas pagerėjo GV

apdorojus koncentruota H_2SO_4 . 5 h verdančioje koncentruotoje H_2SO_4 apdoroti GV elektrodai panaudoti vanadžio PEA, šio energijos efektyvumas siekė net 91 %, o vidinė varža tik $2,50 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Analogiškas grafito veltinio apdorojimas HNO_3 ar HNO_3 ir H_2SO_4 mišiniu vanadžio PEA vidinės varžos vertes padidina, lyginant su grafito veltiniu, apdorotu tik H_2SO_4 . Tai siejama su ryškiu C–O ir C=O funkcinių grupių skaičiaus padidėjimu rūgštimis apdoroto GV paviršiuje [65].

Vanadžio PEA naudojamų GV elektrodų elektrocheminiam aktyvumui padidinti GV gijų paviršius nuo 0,5 iki 10 h buvo hidroksilinamas koncentruotų HNO_3 ir H_2SO_4 mišinyje (1 : 3) veikiant ultragarsui (70 W, 42 kHz) bei esant 80°C temperatūrai. Ilgėjant hidroksilinimo trukmei, –OH grupių koncentracija GV gijų paviršiuje išauga nuo 3,8 iki 14,3 %. Didžiausiu efektyvumu pasižymėjo 8 h taip apdorotas grafito veltinis, panaudotas kaip teigiamasis ir neigiamasis elektrodai vanadžio PEA esant žemesnėms nei 10 mA/cm^2 srovės tankio vertėms: energijos naudingumo koeficientas siekia 75,1 % o įtampos naudingumo koeficientas – 91,3 %, [51].

1 M H_2SO_4 tirpale elektrochemiškai oksiduojant GV, tarp Ti katodo ir GV anodo buvo palaikoma 5–15 V nuolatinė elektros įtampa. Po oksidacijos GV paviršiuje O ir C molių santykis padidėjo nuo 0,085 iki 0,15. Analizės metu nustatyta, kad ši padidėjimą lėmė –COOH funkcinių grupių susidarymas grafito veltinio paviršiuje. SEM analizė parodė, kad elektrocheminės oksidacijos metu taip pat vyko GV gijų paviršiaus erozija, kuri lemia savitojo paviršiaus ploto padidėjimą nuo 0,33 iki 0,49 m^2/g . Taip elektrochemiškai oksiduoti GV elektrodai pasižymi puikiu elektrocheminiu efektyvumu esant mažesnėms nei 10 mA/cm^2 srovės tankio vertėms, juos panaudojant vanadžio PEA. Apskaičiuotas vidutinis įtampos naudingumo koeficientas siekia 85 %, o vidutinis įtampos srovės naudingumo koeficientas – 94 % [48, 66].

2.3.3. Elektrocheminis GV modifikavimas ir MGV panaudojimas

Vienas iš efektyviausių ir lengviausiai kontroliuojamų GV modifikavimo būdų yra elektrocheminis metalų nusodinimas jo gijų paviršiuje. Yra daug jonų ir junginių, kurie gali būti panaudojami grafito veltiniui modifikuoti: Pd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Bi^{3+} , Ir^{4+} , Pt^{4+} , Au^{3+} , TiO_2 , MnO_2 , polimerinis kompozitas *Nafion* ir kt. [60–68].

Nanodispersuotu Bi modifikuotą grafito veltinį siūloma naudoti kaip teigiamąjį elektrodą vanadžio PEA. GV modifikavimas Bi atliekamas impregnuojant Bi_2O_3 nanomilteliais (dalelių dydis nuo 90–210 nm) prisotintame 0,01 M HCl rūgšties tirpale. Impregnavimas vyko vakuume 3 h. Po impregnavimo vyko 3 h terminis apdorojimas 450°C temperatūros ore aplinkoje. Apie 1 atom. % nanodispersuoto Bi turinčio GV elektrodas teigiamajame vanadžio PEA puselementyje pasižymėjo išskirtinėmis elektrocheminėmis savybėmis: mažu V(IV)/V(V) oksidacijos–redukcijos reakcijos viršįtampiu, geru grįžtamumu ir ilgalaikiu stabilumu esant 21 mA/cm^2 anodinės ir 17 mA/cm^2 katodinės srovės tankiams [50].

Iridžiu modifikuoto grafito veltinio elektrocheminės savybės buvo tiriamos taikant elektrocheminio impedanso spektroskopiją bei ciklinę voltamperometriją.

Nustatyta, kad Ir modifikuotas GV pasižymi geresniu elektrocheminiu aktyvumu bei mažesniu $V(IV)/V(V)$ oksidacijos–redukcijos proceso viršįtampiu. GV elektrodo paviršiuje nusodintas Ir taip pat leido sumažinti vanadžio PEA vidinę varžą 25 %. Tokiame PEA kaip teigiamąjį elektrodą panaudojus Ir modifikuotą grafito veltinį, o kaip neigiamąjį elektrodą – neapdorotą grafito veltinį, pasiektas 87,5 % įtampos naudingumo koeficientas, kai srovės tankis testuojamame vanadžio PEA buvo 20 mA/cm^2 [68]. Autoriai mano, kad Ir sumažina cheminio ryšio nutraukimo–susidarymo energiją Ir modifikuoto GV elektrodo paviršiuje vykstant $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ poros oksidacijos–redukcijos procesams [52].

Literatūroje duomenų apie grafito veltinio modifikavimą Pt aptikti nepavyko, tačiau yra duomenų apie elektrocheminį Pt nanodalelių nusodinimą potenciostatinėmis sąlygomis ant įvairių anglies–grafito atmainų elektrodų paviršiaus: stikliškosios anglies, komercinės makroporinės anglies, grafito ir kai kurių polimerų (poli-o-aminofenolio ir polianilino). Pt nanodalelės taikant žingsninį potencialo kitimo ir dvigubojo pulsavimo metodus ant minėtų elektrodų elektrochemiškai buvo nusodinamos iš 5 mM koncentracijos heksachlorplatino(IV) rūgšties $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ir 0,5 M koncentracijos sieros rūgšties H_2SO_4 vandeninio tirpalo. Nustatyta, kad Pt nanodalelių kiekybiniam pasiskirstymui pagal dydį įtakos turi elektrocheminiam nusodinimui taikomas potencialas, jo kitimo žingsnių skaičius bei žingsnių trukmė [69].

Zangari ir Lu tyrė Pt nanodalelių elektrocheminį nusodinimą ant pirolitinio grafito nemišomame 0,5–16 mM koncentracijos $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ tirpale, kai kuriais atvejais papildomai pridėjus mineralinių rūgščių H_2SO_4 ar HCl . Siekiant išvengti koalescencijos (Pt dalelių sukibimo) ir apriboti Pt dalelių augimą iki nanometrinių matmenų, nusodinimo metu buvo taikoma trumpojo periodo (0,001–1 s) potencialo pulsacija [70, 71].

Ant oksiduoto grafito substrato Pt–Ru katalizatorius, taikant daugkartinės ciklinės potenciostatinės pulsacijos metodą, buvo elektrochemiškai nusodinamas iš praskiestų vandeninių heksachlorplatino(IV) rūgšties $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ir rutenio(III) chlorido RuCl_3 tirpalų mišinio esant etanolio arba etilenglikolio priedų. Pastebėta, jog esant elektrolito $pH = 5$ susiformuoja mažesnių matmenų sferinės Pt–Ru nanodalelės, o esant elektrolito $pH = 2$ nusodinamos didesnės netvarkingos formos dalelės [72].

Katalizinėmis savybėmis pasižyminčius Pt–Sn ir grafito veltinio kompozito elektrodus siūloma pritaikyti metanolio ir etanolio kuro elementuose. Organozolių metodu susintetintos Pt–Sn katalizatoriaus koloidinės dalelės GV elektrodo paviršiuje nusodinamos taikant elektroforezės metodą. Pt–Sn koloidas (atominis santykis 2:1) sintetinamas veikiant 7,4 mM PtCl_2 ir 3,4 mM SnCl_2 druskų tirpalą tetrahidrofurane reduktoriumi tetraoktilamonio trietilhidroboratu $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{BH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Elektroforezinis Pt–Sn koloidinių dalelių nusodinimas grafito veltinio paviršiuje 30°C temperatūroje vykdomas taikant 1,25 ir 6,25 mA/cm^2 srovės tankį arba esant atitinkamai 2 ir 6 V įtampai [73].

Atskirų srautų elektrocheminėje celėje variu ir nikelium–nikelio(III) oksihidroksidu modifikuoto GV elektrodai buvo panaudoti furfurilo alkoholio (2-furilmetanolio) ir pirogleivių rūgšties (2-furankarboksirūgšties) elektrokatalizinei sintezei iš furfurolo (2-furaldehido). Šioje celėje kaip katodas naudojamas GV elektrodas buvo elektrochemiškai variu modifikuojamas katodiškai redukuojant Cu^{2+} jonus kambario temperatūros elektrolite, turinčiame po 1 M CuSO_4 ir Na_2SO_4 druskų ir prisotintame boro rūgštimi H_3BO_3 . Vario nusodinimas vykdomas taikant impulsinę srovę 20 min (2 min leidžiama 1,9 A srovė, kitas 2 min – grandinė atvira). Elektrolizės proceso metu pavyko nusodinti 0,347 g vario, tai atitinka 20 g/cm^3 tūrinę Cu koncentraciją grafito veltinyje.

Kaip anodo naudojamo GV elektrodo modifikavimas NiOOH buvo atliekamas dviem etapais. Pirmiausia iš kambario temperatūros nikeliavimo elektrolito, turinčio 0,5 M NiSO_4 ir 1 M Na_2SO_4 druskų ir prisotinto boro rūgštimi H_3BO_3 , grafito veltinio paviršiuje katodiškai galvanostatinėmis sąlygomis buvo nusodinamas Ni. Paskui, Ni modifikuoto grafito veltinio paviršiuje siekiant sudaryti NiOOH sluoksnį, buvo vykdoma elektrocheminė Ni oksidacija 60 °C temperatūros elektrolite, turinčiame 0,01 M LiOH, 0,2 M NiSO_4 ir 0,2 M CH_3COONa . Tam buvo taikomas impulsinės srovės režimas: $\pm 1,9$ A stiprio srovės 8 impulsai truko 1 min, po to 4 impulsai truko 2 min, tada +1,9 A stiprio srovė buvo palaikoma 1 h [74].

Literatūroje [60] išsamiai aprašomas grafito veltinio modifikavimas Berlyno mėlynuoju – geležies heksacianoferatu(II) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Kadangi Berlyno mėlynojo plėvelės turi didelį stabilumą ir gerą elektrocheminį grįžtamumą, šiuo junginiu modifikuoti elektrodai naudojami elektrokatalizėje ir antriniuose srovės šaltiniuose. Berlyno mėlynuoju modifikuotas grafito veltinis taip pat turi perspektyvas būti panaudotas vanadžio PEA elektrodams gaminti. Grafito veltinio modifikavimą Berlyno mėlynuoju sudaro du etapai. Pirmiausia GV 2 h veikiamas kambario temperatūros koncentruota H_2SO_4 ir praplaunamas distiliuotu vandeniu iki neutralios *pH* vertės. Antrame etape grafito veltinis elektrochemiškai modifikuojamas šviežiai paruoštame 0,005 M geležies(III) chlorido FeCl_3 ir 0,005 M natrio heksacianoferato(II) tirpale, kurio *pH* pakoreguojama iki 2. Elektrocheminio modifikavimo metu modifikuojamo GV elektrodo potencialas 20 mV/s greičiu cikliškai keičiamas intervale nuo 0 iki 0,5 V. Nustatyta, jog tam, kad elektrochemiškai Berlyno mėlynuoju modifikuojamas grafito veltinis įgytų pakankamai gerą elektrocheminį grįžtamumą, reikia atlikti ne mažiau kaip 10 tokių potencialo keitimo ciklų. Elektrocheminio impedanso spektroskopija parodė, kad grafito veltinio elektrodų modifikavimas Berlyno mėlynuoju efektyviai sumažina krūvio perdavimo varžą. Vanadžio PEA naudojant Berlyno mėlynuoju modifikuotus grafito veltinio elektrodus įtampos naudingumo koeficientas gali padidėti iki 12 %.

2.3.4. Cheminis GV modifikavimas ir MGV panaudojimas

Cheminis GV modifikavimas yra mažiau ištyrinėtas, todėl literatūroje pavyko rasti tik kelis atvejus. Atskiri tyrėjų kolektyvai tyrinėjo iridžiu modifikuotų grafito

veltinio elektrodų elektrocheminį aktyvumą naudojant juos kaip teigiamąjį elektrodą vanadžio PEA [52, 68]. GV modifikavimas iridžiu buvo atliekamas keliais etapais. Pirmiausia grafito veltinis 30 h termiškai apdorotas ore esant 400 °C temperatūrai, po apdorojimo buvo 2 min impregnuojamas 10 % koncentracijos heksachloriridato(IV) rūgšties $H_2[IrCl_6]$ etanoliniame tirpale ir giliame vakuume išdžiovintas GV dar papildomai buvo 15 min termiškai apdorojamas 450 °C temperatūros ore. Impregnavimo 10 % koncentracijos $H_2[IrCl_6]$ etanoliniame tirpale, džiovavimo vakuume ir terminio apdorojimo 450 °C temperatūroje procedūros buvo kartojamos 8 kartus, iš jų paskutinis terminis apdorojimas truko 1 h [52, 68].

Grafito veltinis, kaip labai gimininga medžiaga, yra naudojamas anglies nanovamzdelių ir nanosiūlų sintezei. Šie nanodariniai pritaikomi kaip katalizatorių nešėjai, selektyvūs didelės molekulinės masės karboksirūgščių atskyrimo arba virusų pašalinimo iš vandens filtrai. Anglies nanovamzdelių–GV kompozitas sintetinamas cheminio nusodinimo iš garų fazės metodu naudojant 20 g/dm³ feroceno $Fe(C_5H_5)_2$ tirpalą toluene $C_6H_5CH_3$. Nanovamzdelių sintezė vykdoma vamzdiniame kvarco reaktoriuje 850 °C temperatūros argono atmosferoje [63].

Savo savybėmis į grafito veltinį panašus anglies pluošto audinys, apdorotas amoniaku NH_3 , yra siūlomas naudoti kaip anodas mikrobiniuose kuro elementuose [75]. Anglies pluošto apdorojimas NH_3 dujomis vykdomas naudojant termogravimetrinį analizatorių. Pirmiausia jame sudarius inertinę azoto N_2 dujų atmosferą temperatūra tolygiai, 50 °C/min greičiu, pakeliama iki 700 °C (tiekiamų N_2 dujų srauto greitis 70 ml/min). Pasiekus šią temperatūrą į kamerą pradedamas tiekti 5 % NH_3 –He dujų mišinys. Bandiniai 700 °C temperatūroje, šių dujų atmosferoje, išlaikomi 60 min. Paskui 120 min laipsniškai vėsinami iki kambario temperatūros N_2 dujų atmosferoje. Kaip katodas šiuose mikrobiniuose kuro elementuose naudotas Pt (0,5 mg/cm²) ir *Nafion* kompozitu modifikuotas anglies pluoštas [73].

Literatūroje pastebėti tik keli cheminio GV modifikavimo Co ar Ni metalais atvejai.

Polisulfidų–bromido/brombromido PEA kaip neigiamąjį elektrodą sulfido–polisulfidų tirpale siūloma naudoti kobaltu Co modifikuotą grafito veltinį. Tam 1 h virtas 1 M NaOH tirpale, praplautas dejonizuotu vandeniu ir išdžiovintas GV elektrodas buvo impregnuojamas $Co(NO_3)_2$ vandeniniame tirpale. Po impregnavimo 80 °C temperatūros ore išdžiovintas grafito veltinis buvo toliau termiškai apdorojamas 2 h 500 °C temperatūros H_2 atmosferoje, siekiant redukuoti Co^{2+} jonus iki elementinio metalo. Co modifikuotas GV elektrodas buvo trumpam pamerktas į natrio polisulfido Na_2S_x tirpalą ir praplaunamas dejonizuotu vandeniu. Taip modifikuoto GV paviršiuje svorio bei porometriniu metodais nustatyta katalizatoriaus koncentracija siekė ~40 mg/cm² [25].

Anglies nanosiūlai ant GV gijų paviršiaus sintetinami naudojant Ni katalizatorių. Ni ant GV paviršiaus nusodinamas keliais etapais. Pirmiausia GV impregnuojamas nikelio(II) nitratu $Ni(NO_3)_2$, ištirpintu etanolio ir vandens tirpale (tūrių santykis 1:1).

Ni(NO₃)₂ impregnuotas GV 2 h 100 °C temperatūroje džiovinamas, o paskui 2 h 300 °C temperatūroje kaitinamas. Po iškaitinimo Ni(NO₃)₂ skyla iki NiO, kuris 400 °C temperatūroje redukuojamas iki metalinio Ni praleidžiant H₂ dujas (srauto greitis 50 ml/min). GV paviršiuje susiformavus Ni sluoksniui H₂ dujų srautas pakeičiamas į benzeno C₆H₆ garų ir vandenilio H₂ dujų mišinį (tūrių santykis 2:3, srauto greitis 120 ml/min), o temperatūra pakeliama iki 680 °C. Tokiomis sąlygomis anglies nanosiūlai pradeda augti ant grafito veltinio pluošto paviršiaus [63, 76].

Zhou su bendraautoriais tyrė Co dangos cheminį nusodinimą ant anglies veltinio nemaišomame 80 °C temperatūros tirpale, turinčiame 30 g/dm³ CoCl₂ · 6H₂O, 50 g/dm³ NH₄Cl, 30 g/dm³ Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O ir 20 g/dm³ NaH₂PO₂ · H₂O. Modifikavimo tirpalo pH = 9,5 buvo nuolat kontroliuojamas su NH₄OH ir palaikomas pastovus viso proceso metu. Prieš modifikavimą pluoštas hidrofiliizuojamas 1 h verdant 1M NaOH tirpale, po proceso praplaunant dejonizuotu H₂O ir išdžiovinamas. Vėliau taip paruoštas bandinys jautrinamas ir aktyvinamas rūgštiniuose SnCl₂ bei PdCl₂ tirpaluose ir plaunamas dejonizuotu H₂O. Autoriai pastebėjo, kad tolygiausia Co danga gaunama modifikavimo procesą vykdant bent 20 min, ir gauti rezultatai patvirtino, kad cheminis GV modifikavimas yra pakankamai efektyvus metodas siekiant gauti katalizatoriaus dangas, kurios gali būti pritaikomos kaip elektrodai polisulfidų–bromido/brombromido PEA [26].

GV modifikavimas įvairiais metalais kur kas pagerina GV elektrodų naudojimo perspektyvas. Pavyzdžiui, GV elektrodai, modifikuoti geležies grupės metalais (Ni, Co), pasižymi elektrokatalizinėmis savybėmis atliekant elektrochemines grįžtamasias sulfidų ir polisulfidų anijonų oksidacijos–redukcijos reakcijas PSBPEA [25]. Be to, GV modifikavimas Ni, Co ar Ni-Co lydiniais suteikia pigesnę alternatyvą mažinant bendrą procesų efektyvumą ir didinant vandenilio išsiskyrimo reakcijos katalizinį aktyvumą [77, 78]. GV modifikavimas, ypač nanometriniu mastu, su kai kuriais tauriaisiais metalais arba jų lydiniais, dėl tam tikrų junginių katalizinės sintezės [45, 78, 79] ir kaip tikslinių medžiagų elektrocheminių jutiklių [80], gali suteikti galimybę naudoti tokias kompozicijas kaip elektrodus vanadžio PEA [12, 47, 49] bei kituose srautiniuose kuro elementuose [81–83].

2.3.5. Cheminis Ag nusodinimas

Dėl savo apčiuopiamos naudos elektrokatalizėje, katalizėje, cheminiuose jutikliuose ir optiniuose įrenginiuose sidabro nanodalelės sulaukia didelio dėmesio. Jos sintetamos įvairiais metodais: γ -spinduliavimo, terminio skaidymo, fotolizės, radiolizės ir fotocheminiu [84]. Tačiau tokiu būdu gautos nanodalelės lengvai oksiduojasi oro aplinkoje. O štai ant inertinio, laidaus pagrindo nusodinama sidabro nanodanga gali būti geras organinių molekulių oksidacijos elektrokatalizatorius. Kaip pagrindas dažnai naudojamos įvairios anglinės medžiagos, tokios kaip anglies milteliai, grafito veltinis ar stikliškoji anglis. Toks sidabro nanodalelių nusodinimas kur kas sumažina oksidacijos oro atmosferoje trūkumą.

Nuo 1991 m., kada Iijima atrado sidabro nanodaleles, pasižyminčias ypač geromis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis, anglies nanovamzdeliai pasižymi geru

cheminiu stabilumu, aukštu elektriniu laidumu, inertiškumu ir reikšmingu mechaniniu atsparumu. Literatūroje apžvelgta, kad anglies nanovamzdėliai buvo pasirinkti kaip pagrindas sidabro nanodalelėms. Ant anglies nanovamzdėlių paviršiaus prisijungusios deguonies funkcinės grupės suardomos apdorojant HNO_3 ir SnCl_2 , tai suteikia apsaugą prieš cheminį ir aplinkos poveikį. Šis tyrimas patvirtina, kad anglies nanovamzdėliai – labai tinkamas paviršius tokiam nusodinimui [85–87].

Taip pat buvo apžvelgiamas dervos pagrindu pagamintas aktyvintųjų anglių pluoštas, kuris buvo vakuume sidabro nitratu impregnuotas ir terminiu skaidymo procesu padengtas sidabro danga. Atsižvelgiant į dengimo sąlygas gaunama tam tikros cheminės sudėties ir paviršiaus struktūros danga. Šio aktyvintųjų anglių pluošto pirmtakai jau buvo panaudoti 1966 m. O dabartinių studijų tikslas – gauti iš viskozės antibakterinį sidabru dengtą aktyvuotos anglies pluoštą ir nustatyti jo savybes bei paviršiaus morfologiją [88].

GV kaip pagrindą padengus tam tikru metalu gaunamas kompozitas, kurio cheminės ir elektrocheminės savybės panašios į atitinkamo metalo savybes, todėl jis gali būti naudojamas kaip aktyvas, didelį savitąjį paviršiaus plotą turintis metalo elektrodas. Sidabru modifikuojant GV, jam suteikiamos Ag būdingos savybės. Sidabras – chemiškai neaktyvus metalas. Gerai tirpsta kituose metaluose, todėl plačiai naudojamas lydinių gamybai, bet daugiausia sidabro sunaudojama elektrotechnikoje – kontaktams bei įvairioms detalėms sidabruoti, nes jis pasižymi geru laidumu elektrai. Dėl šios savybės yra paklausus PEA elektrodų gamybai.

Ag, kaip elektrodas, pasižymi elektrokatalizinėmis savybėmis dehalogeninant halogenidus [89]. Tačiau tyrimai parodė, kad kai kuriose oksidacijos–redukcijos reakcijose, didelio potencialo mikro- ir nanostruktūrizuotas Ag pasižymi panašiu ar net didesniu elektrokataliziniu aktyvumu nei jo polikristalinis analogas [90]. Vandens peroksido katalizinė ir autokatalizinė redukcija ant plokščio ir nanoaktyvo Ag elektrodų visapusiškai ištirta rūgštiniuose [91] ir šarminiuose tirpaluose [92]. Ant anglies nusodinto Ag elektrokatalizatoriaus sintezė yra plačiai ištirta dėl galimo taikymo kaip katodinės medžiagos šarminiuose polimerinės elektrolitinės membranos kuro elementuose [93, 94]. Be to, nauji tyrimai parodė, kad nanoaktyvūs Ag gali efektyviai paversti CO_2 į CO, o tai yra svarbu pritaikant tokias medžiagas mažinti aplinkos taršai [95].

Pastaraisiais metais stebimas didelis susidomėjimas įvairių nanomedžiagų gamyba taikant sonochemijos ir sonoelektrochemijos metodus [96–98]. Sonochemija ir sonoelektrochemija – tai dvi labiausiai pažymėtinos mokslinių tyrimų sritys chemijoje, kuriose ypač aktualus ultragarso panaudojimas. Abiejose srityse pagrindinis reiškinys yra akustinis išsiplėtimas, dėl kurio susidaro reakcijos inicijavimas arba padidėja cheminis aktyvumas ir reagentų masės pernešimas, skystoje fazėje ar skysčio–kietosios medžiagos fazių riboje, t. y. elektrodo paviršiuje [99–101]. Todėl skirtingų medžiagų cheminė ir elektrocheminė sintezė gali kur kas paspartėti pasitelkiant ultragarsą, arba ji gali sukelti naujų reakcijų mechanizmus [96]. Ultragarso inicijuojama nelaidžių polimerinių medžiagų modifikacija su cheminiu būdu nusodinamomis Ag nanodalelėmis taip pat yra apžvelgta [102].

2.3.6. Cheminis Co ir Ni nusodinimas

Kobaltas ir nikelis yra priskiriami geležies šeimos (VIII B grupės) metalams. Jie tarpusavyje labai panašūs savo fizikinėmis, cheminėmis ir elektrocheminėmis savybėmis, todėl apžvelgiami bendrai. Šie elementai yra blizgūs, šviesiai pilkos spalvos, kieti metalai, kuriems būdinga didelė lydymosi bei virimo temperatūra ir geros mechaninės savybės. Kaip ir geležis, jie pasižymi feromagnetinėmis savybėmis. Plačiausiai kobaltas ir nikelis yra naudojami lydinių sudarymui, o jų dangos bei įvairūs nanokompozitai taikomi magnetinių medžiagų ir įvairių katalizatorių gamybai [103–105].

Lyginant su kitų metalų cheminiu būdu gaunamomis dangomis, šiuo būdu nusodintos nikelio dangos ypač plačiai panaudojamos daugelyje pramonės šakų. Ni dangos padidina dengiamos medžiagos paviršiaus atsparumą trinčiams, apsaugo nuo korozijos geležies turinčius gaminius, eksploatuojamus esant didelei temperatūrai bei perkaitintuose vandens garuose. Ni dangos daugelyje sričių keičia kietas ir blizgias chromo dangas.

Kobalto ir nikelio dangos kitų metalų bei nelaidžių elektrai medžiagų (plastikų, stiklo ir pan.) paviršiuje gali būti nusodinamos tiek cheminiu, tiek elektrocheminiu būdu. Tiesiogiai cheminiu būdu šitos dangos nusodinamos tik ant kai kurių metalų, kuriems būdingos šiam nusodinimui reikalingos katalizinės savybės: pats Co, Ni, ar Fe, Pd, Al. Ant kitų metalų ir jų lydinių, kurie neturi tokių katalizinių savybių, pvz., Cu ir jo lydinių, Co ir Ni dangų nusodinimą galima inicijuoti cheminio – besrovio nusodinimo tirpale trumpai palietus dengiamąjį metalą (Cu ar jo lydinį) aktyvesniu metalu, pvz., Al ar Fe. Tarp dengiamojo metalo (Cu ar jo lydinio) ir aktyvesnio metalo susidarius koroziniam galvaniniam elementui, ant dengiamojo metalo paviršiaus, kuris šiame galvaniniame elemente yra katodas, išsikrauna (redukuojasi) tirpale esantys Co^{2+} arba Ni^{2+} jonai ir nusėda plonas metalinio Co ar Ni sluoksnis. Toliau ant tokio katalitiškai aktyvaus dengiamojo metalo paviršiaus pasirinkto metalo dangos cheminis nusodinimas vyksta savaime. Ant dielektrikų (plastikų, stiklo) chemiškai nusodinti Co ar Ni dangos galima tik prieš tai jų paviršių jautrinus (sensibilizavus) alavo(II) chlorido tirpale, o paskui atitinkamai apdorojus jį katalizinių savybių turinčių metalų druskų tirpalais, t. y. aktyvius paladžiu Pd arba sidabru Ag [106].

Cheminio nikeliavimo tirpaluose dažniausiai papildomai naudojamas natrio tetrahidroboratas NaBH_4 , kiti boro junginiai ar natrio fosfinatas NaH_2PO_2 . Šitie priedai skirti redukuoti jonams Ni^{2+} , todėl šios dangos yra ne gryno nikelio, bet atitinkamai Ni-B ar Ni-P lydiniai.

Kitaip nei cheminio nikeliavimo procesams, kurie gali vykti tiek rūgščioje, tiek ir šarminėje terpėje, kobalto cheminei redukcijai tinkama tik šarminė terpė. Be kobalto(II) druskų (chlorido arba sulfato) ir reduktorių (natrio fosfino NaH_2PO_2 , natrio tetrahidroborato NaBH_4 , dimetilaminoborano $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$), cheminio kobaltavimo tirpaluose taip pat yra būtini ligandai, kurie neleidžia susidaryti netirpiam kobalto(II) hidroksidui $\text{Co}(\text{OH})_2$, taip pat buferinėmis savybėmis pasižymintis junginys, kuris palaiko pastovią tirpalo *pH* vertę. Ligandai taip pat būtini ne tik cheminio kobaltavimo, bet ir nikeliavimo elektrolituose, kuriems naudojami citratai, tartratai, etilendiaminotetraacto rūgštis (EDTA), amoniakas, etilendiaminas,

dikarboksirūgštys, polifosfatai [107, 108]. Kaip buferiniai agentai tokiuose tirpaluose dažniausiai naudojami amonio sulfatas ir chloridas, taip pat boro rūgštis [108].

Kobalto ir nikelio jonų redukcija pakankamai greitai vyksta tik esant didelei temperatūrai (75–95 °C). Tačiau literatūroje nurodomos tirpalų kompozicijos, kurios leidžia vykdyti cheminio nusodinimo procesą esant ir mažesnei temperatūrai (20–40 °C). Į kobalto dangas, kaip ir į nikelio dangas, cheminio nusodinimo metu iš reduktorių įsiterpę elementinis fosforas P bei boras B (nuo 1 iki 7 %) nulemia Co–P ir Co–B lydinių dangų chemines, fizikines (ypač magnetines) savybes bei struktūrą.

Chemiškai daug grynesnės Co ir Ni dangos yra gaunamos elektrocheminio nusodinimo būdu. Šiuo būdu kobaltu ar nikeliumi dengiamos metalinės detalės, kurios turi pasižymėti dideliu mechaniniu patvarumu (ypač esant didelei temperatūrai), koroziniu atsparumu sieros junginių turinčioms dujoms bei kurioms reikia suteikti reikalingų magnetinių savybių. Elektrocheminio kobaltavimo elektrolitai yra skirstomi pagal juose naudojamą Co(II) druską. Dažniausiai pasitaikantys yra silpnai rūgštūs (*pH* nuo 3 iki 6,5) chloridiniai, sulfatiniai, sulfamatiniai bei fluorboratiniai elektrocheminio kobaltavimo elektrolitai. Juose kaip buferinis agentas dažniausiai naudojama boro rūgštis H_3BO_3 , o kaip paviršinio aktyvumo medžiagos (PAM) – natrio laurilsulfatas, naftolis, glicerolis. Elektrocheminis kobaltavimas gali būti atliekamas esant tiek kambario, tiek didesnei temperatūrai (40–65 °C). Pagal naudojamą elektrolitą bei temperatūrą katodinės srovės tankis gali svyruoti nuo keleto iki keliolikos A/dm². Elektrocheminio kobaltavimo procese dažniausiai naudojami tirpūs Co anodai (plokštės, rutuliukai). Tirpiųjų anodų pasyvavimui sumažinti elektrolituose naudojami nedideli kiekiai Co(II) chlorido arba bromido [108].

Visgi nesvarbu, Co ar Ni modifikuotas GV, jis turi plačias galimybes būti pritaikomas kaip elektrodas įvairiuose elektrocheminiuose srovės šaltiniuose. Ankstesnieji tyrimai, daugiausia susiję su polisulfido oksidacijos–redukcijos reakcijų rezultatais fotovoltiniuose elementuose, parodė, kad teflonu surištų didelio paviršiaus ploto suodžių elektrodas, padengtas Co sluoksniu (tiksliau, sulfidintu Co) elektrokatalizatoriumi, rodo mažesnę nei 25 mV viršįtampį, kai srovės tankis 10 mA/cm² abiejose katodinėse ir anodinėse reakcijose, nemaišomame šarminiame polisulfido vandeniniame tirpale. O tos pačios sudėties elektrodas, padengtas Ni sluoksniu, rodo 4–5 kartus didesnę viršįtampį elektrocheminės oksidacijos–redukcijos polisulfidų reakcijos tame pačiame elektrolite [27]. Akyti elektrokataliziniai elektrodai, sudėtyje turintys vieną iš įvairių metalinių sulfidų (CoS, CuS, PbS), buvo tirti kaip galimi kandidatai polisulfido oksidacijos–redukcijos sistemoms, ir geriausiu elektrokataliziniu aktyvumu su atsparumu ilgalaikiam naudojimui pasižymėjo CoS elektrodai [28]. Iš Ni vielos tinklelio sudarytas elektrodas, elektrochemiškai padengtas Co ir Mo išplėstinio–metalo tinklelio elektrodas, modifikuotas MoS₂ sluoksniu elektrodas, srovės tankio intervale nuo 10 iki 20 mA/cm² parodė ne mažesnę nei 50 mV viršįtampį, kai šie elektrodai buvo naudojami elektrocheminės oksidacijos–redukcijos polisulfidų reakcijoms vandeniniuose tirpaluose, esant kambario ir didesnei temperatūrai [109].

Tyrimų metu buvo siekiama pagerinti PSBPEA elektrodų medžiagų gebėjimą padidinti oksidacijos–redukcijos srautinių akumuliatorių savybių efektyvumą [5, 7,

20, 110]. Fletcher ir van Dijk pristatė elektrocheminei polisulfidų redukcijai skirtą elektrodo medžiagą, kuri pagaminta iš anglies rašalo ir izoforono pagrindo kompozito su kai kurių pereinamųjų metalų (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) organiniais kompleksais. Geras elektrokatalizines savybes parodė Co (II) ftalocianino ir Co(II) disalicilo aldehidas, įtrauktas į šio elektrodo sudėtį [111]. Prieš dešimtmetį Zhang su bendraautoriais pristatė naujas elektrodų medžiagas, specialiai suprojektuotas taikyti PSBPEA [23–26]. Išsamiai apžvelgti katalizatoriai, Ni putos [24], aktyvuotos anglies (2D elektrodai), anglies ir grafito veltinis (3D elektrodai), padengti geležies grupės metalais (Co, Ni), taikant impregnavimo bei išdeginimo [23, 25] ir cheminio–besrovio nusodinimo [26] metodus. Gautos medžiagos buvo kruopščiai ištirtos ir identifikuotos kaip perspektyviausios elektrodams, kurie skirti elektrocheminės polisulfidų oksidacijos–redukcijos reakcijos neigiamajam PSBPEA puselemenčiui. Ypač mažos vertės viršįtampis buvo įvertintas GV elektrodo, kuris chemiškai padengtas Co sluoksniu ir katodiškai poliarizuotas polisulfido tirpale [26].

Naujausi tyrimai, susiję su naujų elektrokatalizinių medžiagų, skirtų oksidacijos–redukcijos polisulfidų reakcijoms paieškomis, buvo sutelkti į volframo disulfido WS₂ smulkiagrūdės struktūros milteliais imobilizuotos anglies elektrodus [112] ir plona geležies šeimos metalų sulfido (FeS₂, CoS₂, NiS₂) plėvele padengtus grafito pagrindo elektrodus [113]. Nustatyta, kad katalizinis aktyvumas, koreliuoja ir didėja priklausomai nuo WS₂ dalelių paviršiaus plokštumų briaunų skaičiaus ir tai yra WS₂ smulkinimo [112] rezultatas. O štai pereinamojo metalo piritto formą turintys disulfido junginiai pasižymi dideliu aktyvumu tiek vandenilio išskyrimo, tiek ir polisulfido redukcijos reakcijose. Ypač gera polisulfido oksidacijos–redukcijos reakcija elektrokatalize pasižymėjo plona NiS₂/CoS₂ plėvelė [113].

Literatūros šaltinių duomenys leidžia teigti, kad svarbu plėtoti GV modifikavimo technologiją bei modifikuoto GV elektrodų pritaikymą pratekančiųjų elektrolitų akumuliatoriuose efektyvesniam elektros energijos konvertavimui į cheminę energiją, ir atvirkščiai. Ag, Co, Co-Ni bei Ni modifikuotas GV yra perspektyvi medžiaga panaudojant ją polisulfidų–bromido/brombromido pratekančiųjų elektrolitų akumuliatorių elektrodų gamybai.

Tačiau išsami literatūros analizė parodė, kad tyrimų, susijusių su naujų elektrodų medžiagų ar jų mišinių kaip veiksmingų elektrokatalizatorių, skirtų polisulfidų oksidacijai ir redukcijai vandeniniuose tirpaluose, plėtrai, ypač naudojant juos PSBPEA, nėra gausu.

3. METODINĖ DALIS

3.1. Naudotos medžiagos

Eksperimentams naudoti iš $4,3 \pm 0,2$ mm storio GV lakšto (*Wale Aparatus*, JAV) iškirpti bandiniai, kurių matmenys: ilgis 25 ± 1 mm, plotis 10 ± 1 mm. Bandinio tūris $V_m \sim 1075 \pm 245$ mm³. Gamintojo nurodomas savitasis GV paviršiaus plotas $S_{sav} \sim 2,2 \cdot 10^4$ mm²/mm³, todėl tikrasis (aktyvusis) GV paviršiaus plotas $S_a \sim 2,37 \cdot 10^7$ mm² arba $\sim 23,67$ m². Vidutinė GV bandinių masė $m_{vid.} = 0,1583 \pm 0,0037$ g.

Visi kiti naudoti reagentai (*Sigma–Aldrich*, *Lahema*, *POCH S. A.*, *Reakhim*) buvo analitiškai gryni. Tirpalų ruošimui naudotas bidistiliuotas vanduo, kurio savitoji elektrinė varža ne mažesnė kaip 6 MΩ·cm. Visi eksperimentai buvo kartojami ne mažiau nei tris kartus.

3.2. GV hidrofilingimas

Kadangi GV pasižymi hidrofobinėmis savybėmis, ir dėl to jo vilgumas yra mažas, prieš modifikavimą jis papildomai buvo paruošiamas virinant 1M NaOH ir 1M HCl tirpaluose bei praplaunant distiliuotu vandeniu [24, 25, 114]. Taip pat ištirtas papildomo paruošimo būdas GV praplaunant organinių tirpiklių (metanolio CH₃OH, etanolio C₂H₅OH, 1-propanolio (*n*-propanolio, C₃H₇OH), 2-propanolio (izopropilo alkoholio, (CH₃)₂CHOH) ir propanono (acetono, (CH₃)₂CO)) vandeniniais tirpalais, kurių koncentracijos kinta tarp 5 ir 50 % (v/v) [115–117] bei distiliuotu vandeniu. Skirtingų koncentracijų organinio tirpiklio vandeniniai tirpalai paruošti sumaišant apskaičiuotus tūrius distiliuoto vandens su atitinkamu organiniu tirpikliu (kurio grynumas <96 %, v/v). Vilgumas tirtas nustatant, kurios iš šių organinių tirpiklių koncentracijos vandeninis tirpalas per 1–60 s visiškai įsigeria į GV pluoštą. Taip pat GV gijų hidrofilingimas įvertintas matuojant kontaktinį kampą tarp sausų GV bandinių išorinio paviršiaus ir maždaug 10 μl tūrio lašelių, sudarytų iš distiliuoto H₂O ir įvairių koncentracijų tirpiklio, matavimai atlikti kambario temperatūroje (20 ± 1 °C). Nustatytos optimalios paruošimo sąlygos yra nurodytos skyriuje „Rezultatai ir jų aptarimas“.

3.3. GV modifikavimas metalais

3.3.1. GV cheminis modifikavimas Ag

GV sidabravimas vykdytas naudojant Tollenso reagentą, o kaip reduktorių – gliukozę (3.1 lentelė) [88].

A tirpalo paruošimo eiga

Viename trečdalyje tirpalui paruošti reikalingo vandens tūrio ištirpinama apskaičiuota masė sidabro nitrato AgNO₃ (Ag⁺ jonų šaltinis). Įlašinama koncentruoto amoniakinio vandens NH₃·H₂O, tirpalas susidrumsčia nuo iškritusių rudų nuosėdų, toliau lašinama koncentruoto NH₃·H₂O, kol tirpalas nuskaidrėja. Tada supilamas iš anksto paruoštas, antrame trečdalyje vandens tūrio ištirpintas kalio šarmas KOH, vėl susidariusios rudos nuosėdos ištirpinamos antra porcija koncentruoto NH₃·H₂O, ir tirpalas praskiedžiamas iki apskaičiuoto tūrio, matavimo kolbos žymės.

360 s (6 min) bandinys veikiamas – mirkomas A tirpale, paskui įpilamas tas pats tūris (10 ml) B tirpalo, ir bandinys modifikuojamas nuo 3 iki 24 min. Cheminio nusodinimo metu teoriškai gali nusėsti 0,27 g Ag. Sidabruotas GV praplaunamas distiliuotame H₂O ir išdžiovinamas 80 °C temperatūroje. Šis tyrimas atliktas įvertinant ir ultragarso poveikį.

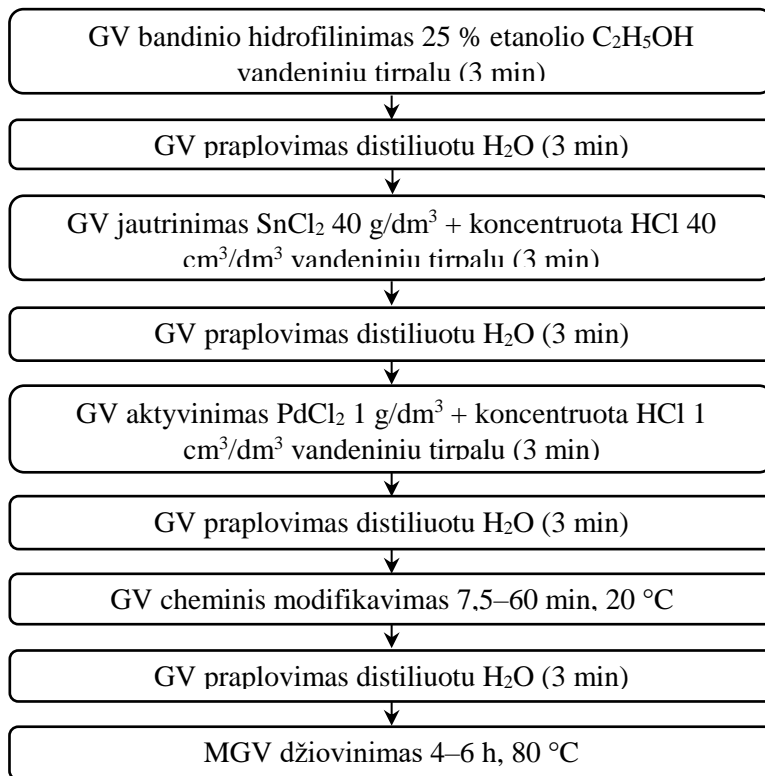
Papildomai bandinio jautrinti ir aktyvinti nereikia, nes gliukozė yra aktyvus reduktorius sidabravimo tirpale (tiesioginė, nekatalizinė redukcija).

3.1 lentelė. GV sidabravimui naudotų tirpalų sudėtis

A tirpalas	B tirpalas
Sidabro nitratas AgNO ₃ – 42 g/dm ³	D–gliukozė 45 g/dm ³
Kalio hidroksidas KOH – 30 g/dm ³	
pH = 13,95 (koreguojama su koncentruotu NH ₃ ·H ₂ O tirpalu)	

3.3.2. GV cheminis modifikavimas Co, Ni ir Co-Ni lydiniu

Prieš cheminį modifikavimą kobaltu, nikeliumu ir kobalto–nikelio lydiniu GV gijų paviršius buvo jautrinamas (sensibilizuojamas) ir aktyvinamas (3.1 pav.). Jautrinimas buvo atliekamas GV bandinį 3 minutes veikiant intensyviai maišomu 40 g/dm³ koncentracijos SnCl₂ vandeniniu tirpalu ($t=20\pm 1$ °C), parūgštintu koncentruota HCl (40 cm³/dm³). SnCl₂ tirpale jautrintas GV bandinys buvo praplaunamas distiliuotu vandeniu ir aktyvinamas paladžiu, intensyviai maišomu 1 g/dm³ koncentracijos PdCl₂ vandeniniu tirpalu ($t=20\pm 1$ °C), parūgštintu koncentruota HCl (1 cm³/dm³) [106]. Po aktyvinimo GV bandinys buvo praplaunamas distiliuotu vandeniu ir nuo 7,5 iki 60 min veikiamas pasirinktu kobalto, nikelio ir kobalto–nikelio lydinio cheminio nusodinimo vandeniniu tirpalu, kurio sudėtis pateikta 3.2 ir 3.3 lentelėse. Šio proceso metu tirpalui (aukštatemperatūrio ir žematemperatūrio modifikavimo) su chemiškai kobaltuojamu, nikeluojamu ar dengiamu kobalto–nikelio lydiniu GV bandiniu buvo daromas skirtingas fizikinis poveikis, keičiant proceso tirpalo sąlygas: temperatūrą, tirpalo maišymą.



3.1 pav. GV dengimo Co, Ni ar Co–Ni procedūrų seka

3.2 lentelė. GV aukštatemperatūrio cheminio modifikavimo Co, Ni ir Co-Ni lydiniais naudotų tirpalų sudėtis

	Sudėtis	GV-Co	GV-Co-Ni	GV-Ni
A tirpalas	Kobalto sulfato heptahidratas $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	80 g/dm ³	40 g/dm ³	0 g/dm ³
	Nikelio sulfato heptahidratas $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0 g/dm ³	40 g/dm ³	80 g/dm ³
	Natrio citrato dihidratas ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	100 g/dm ³		
	Amonio chloridas (NH_4Cl)	100 g/dm ³		
	<i>pH</i> = 8–9 (koreguojama su koncentruotu $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tirpalu)			
B tirpalas	Natrio hipofosfitas (NaH_2PO_2)	40 g/dm ³		

I (aukštatemperatūris) tirpalas, kurio cheminė sudėtis pateikta 3.2 lentelėje, efektyvus didinant proceso temperatūrą [118]. Todėl dengimas buvo atliekamas trijose temperatūrose ($t=50\pm 1$, 70 ± 1 , 90 ± 1 °C) po 1 h, papildomai nemaišant.

Prieš pat bandymą *A* ir *B* tirpalo vienodi tūriai (po 10 ml) sumaišomi tarpusavyje. Cheminio nusodinimo metu teoriškai gali išsėsti 0,17 g Co, Ni ar Co ir Ni lydinio. Jei reikia, lašinant koncentruotą $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ tirpalą dar kartą pakoreguojama mišinio *pH* vertė.

Gaminant elektrolitus ar kitus tirpalus, jų *pH* buvo nustatomas naudojantis *pH*-metru WTW330, elektrodas – kombinuotas stiklo ir Ag/AgCl elektrodas su temperatūros matuokliu WTW SenTix 41 (Vokietija).

Toliau mišinys (kobaltavimo ar/ir nikelio tirpalas) šildomas verdančio vandens vonioje iki $t = 50\text{--}90$ °C. Prieš dengiant metalu atliekamos GV reikalingos paviršiaus paruošimo, jautrinimo ir aktyvinimo operacijos.

II (žematemperatūris) tirpalas, efektyvus kambario temperatūroje ($t=20\pm 1$ °C), sudėtis buvo pasirinkta atsižvelgiant į literatūrą [119] ir yra pateikta 3.3 lentelėje. Cheminės medžiagos vandenyje tirpinamos pagal pateiktą seką, pirmiausia tirpinami kompleksodariai: natrio pirofosfatas ir amoniakas, šiems ištirpus tirpinami metalo jonų turinčios druskos (Co ir Ni), galiausiai reduktoriai – natrio hipofosfitas NaH_2PO_2 , kuris ištirpinamas šiame (II) tirpale prieš pat nusodinimo procesą.

Naudotų tirpalų (ar distiliuoto vandens) kiekviename paruošimo ir dengimo etape tūris – 50 cm^3 (iš kurių cheminio nusodinimo metu teoriškai gali išsėsti 0,32 g Co ir 0,25 g Ni ar Co ir Ni lydinio). Šito proceso metu tirpalas su chemiškai kobaltuojamu ar/ir nikeluojamu GV bandiniu buvo intensyviai maišomas pasirinktu būdu, kurie aprašyti 3.4 poskyryje.

3.3 lentelė. GV žematemperatūrio cheminio modifikavimo Co, Ni ir Co-Ni lydiniumi naudotų tirpalų sudėtis

Sudėtis	GV-Co	GV-Co-Ni	GV-Ni
Kobalto sulfato heptahidratas $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	23,8 g/dm ³ ($\text{Co}^{2+} - 5\text{ g/dm}^3$)	11,9 g/dm ³ (Co^{2+} – 2,5 g/dm ³)	0 g/dm ³
Nikelio sulfato heptahidratas $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6,4 g/dm ³ ($\text{Ni}^{2+} - 1,34\text{ g/dm}^3$)	11,9 g/dm ³ (Ni^{2+} – 2,5 g/dm ³)	23,8 g/dm ³ (Ni^{2+} – 5 g/dm ³)
Tetranatrio pirofosfato dekahidratas $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	70 g/dm ³		
Amoniakinis vanduo $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (koncentruotas, 25 %)	75 cm ³ /dm ³		
Natrio hipofosfitas (NaH_2PO_2)	26 g/dm ³		

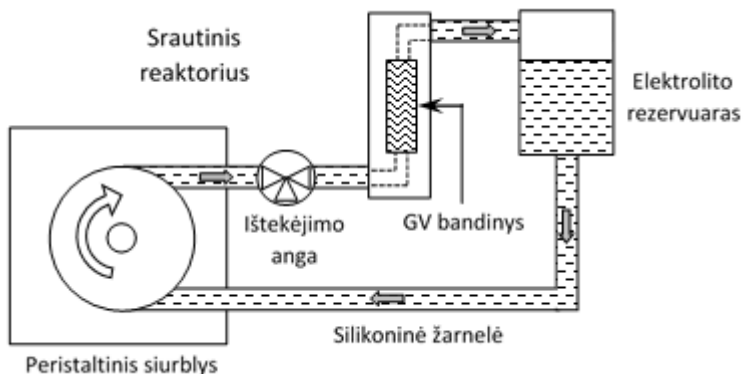
3.4. Tirpalo maišymas

Siekiant užtikrinti geresnę reagentų difuziją į gilesnius GV bandinio sluoksnius, pagerinti paruošiamojo apdorojimo bei modifikavimo procesus [96–102] ir didesni tolygų metalų dangos sluoksnio pasiskirstymą visame GV bandinio tūryje buvo naudojama sukurinio maišymo veikimo principu dirbanti magnetinė maišyklė MM-5, ultragarsinė vonelė VTUSC3 (*Vellman*) bei iš PTFE (politetrafluoretileno) plastiko pagamintas srautinis reaktorius (sr) [120].

Cheminiėje stiklinėje dengiamas GV bandinys nuo maišančiojo magneto atskiriamas akytojo plastiko diskeliu (akučių skersmuo ~4 mm). Apsisukimų skaičius ~200 aps./min. Tokiu būdu ant GV gijų buvo dengiamos Co, Ni ir Co–Ni dangos.

Ultragarso vonelėje su joje įstatytoje cheminiėje stiklinėje esančiu GV buvo dengiamos Co, Ni, Co–Ni ir Ag dangos. Ultragarso dažnis – 42 kHz.

Vidutinis reaktoriuje ir jame išilgai įstatytame GV bandinyje tirpalo pratekėjimo greitis – 100 cm³/min, buvo palaikomas naudojant peristaltinį siurblių *ELPAN 372.C*. Tokiu būdu buvo dengiamos Co, Ni ir Co–Ni dangos. Aparatūros schema pateikta 3.2 paveiksle.



3.2 pav. GV modifikavimo srautiniame reaktoriuje įrangos schema

3.5. Modifikuoto GV Co, Co-Ni, Ni, Ag dangų tyrimo metodai

3.5.1. Modifikuoto GV gravimetrinė analizė

Gravimetrinė analizė atlikta naudojant *KERN ABJ 120-4M* elektronines analizines svarstyklas.

Po cheminio nusodinimo ant GV gijų, nusėdusių metalų masės dalis (w , %) buvo apskaičiuota taikant formulę:

$$w = \frac{m - m_0}{m} \cdot 100 \% \quad (3.1)$$

Čia m_0 ir m – atitinkamai GV ir MGV bandinio masės. Bandinių masės svėrimo tikslumas $\pm 0,0001$ g.

3.5.2. Nemodifikuoto ir modifikuoto GV rentgeno spindulių difrakcinė analizė

Nemodifikuoto ir modifikuotų GV bandinių išorinių ir vidinių siūlelių, gautų prieš tai bandinius perskyrus skalpeliu, rentgeno spindulių difraktogramos užrašytos difraktometru *Bruker XFlash® 4030 (Bruker AXS)*. Rentgeno spindulių šaltiniu naudotas rentgeno vamzdis su Cu anodu. Anodinė įtampa $U_a = 30$ kV, anodinės srovės stipris $I_a = 20$ mA. Difragavę rentgeno spinduliai monochromatizuoti grafitiniu monochromatizatoriumi. Scintiliacinio detektoriaus judėjimo žingsnis – $0,02^\circ$, intensyvumo matavimo trukmė – $0,5$ s/žingsniui. Pagal užrašytas rentgenogramas fazės identifikuotos panaudojant *Bruker AXS* programinę įrangą *EVA* ir *PDF-2* duomenų bazę [121].

3.5.3. Nemodifikuoto ir modifikuoto GV gijų paviršiaus morfologijos tyrimai

Nemodifikuoto ir modifikuotų GV bandinių išorinių ir vidinių paviršių, gautų prieš tai bandinį perskyrus skalpeliu, gijos tirtos skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM) metodu. SEM fotografijos gautos naudojant aukštos skiriamosios gebos skenuojantį elektroninę mikroskopą *FEI Quanta 200 FEG* su Šotki tipo elektronų patranka. Elektronus greitinanti įtampa $20\text{--}30$ kV, elektronų srovės stipris $100\text{--}180$ μ A. Slėgis tyrimo kameroje 80 Pa. Perduodamų į asmeninį kompiuterį skaitmeninių SEM vaizdų didžiausia skiriamoji geba 4096×3536 taškų ($14,5$ Mpi).

3.5.4. Nemodifikuoto ir modifikuoto GV gijų paviršiaus elementinės sudėties tyrimai

Nemodifikuoto ir modifikuotų GV bandinių išorinių ir vidinių paviršiaus gijų elementinė sudėtis, prieš tai bandinį perskyrus skalpeliu, tirta rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopijos (EDS) metodu, panaudojant prie skenuojančiojo elektroninio mikroskopo *FEI Quanta 200 FEG* prijungtą EDS spektrometrą *Bruker AXS Microanalysis GmbH QUANTAX* (detektorius *Bruker XFlash® 4030*). EDS spektrų elementų koncentracijos apskaičiuotos naudojant kompiuterinę programinę įrangą *ESPRIT*.

3.5.5. Nemodifikuoto ir modifikuoto GV skysčio pralaidumo tyrimai

Nemodifikuoto ir modifikuotų GV bandinių pralaidumas skysčiui (vandeniui) buvo tirtas krintančio vandens spūdzio metodu (angl. *falling head permeability test*). Šio metodo esmę sudaro vandens pralaidumo pro akytą bandinį matavimas tolygiai krintant (mažėjant) vandens stulpo hidrostatiniam slėgiui. Matavimo metu buvo nustatomas laikas, per kurį iš aukščiau esančios biuretės iš tekančio vandens lygis sumažėjo nuo maksimalaus iki minimalaus, vandeniui sunkiantis (skverbiantis) pro žemiau esantį žinomų geometrinių matmenų tiriamąjį GV ar MGV bandinį. Prieš pradėdant matavimą tiriamasis bandinys buvo pirmiausia suvilgomas ir pilnai įmirkomas distiliuotu vandeniu. To paties bandinio pralaidumo vandeniui matavimai buvo pakartojami mažiausiai 5 kartus. Matavimai buvo laikomi atsikartojančiais ir

statistiškai patikimais, jei išmatuoti laiko tarpai, per kuriuos kiekvieno matavimo metu vandens lygis biuretėje nukrinta nuo to paties maksimalaus iki to paties minimalaus lygio, tarpusavyje skyrėsi daugiau kaip 10 %. Bandinio pralaidumas vandeniui buvo apskaičiuojamas pagal formulę:

$$K = \frac{a \cdot L}{A \cdot \Delta \tau} \cdot \ln \left[\frac{h_{\max}}{h_{\min}} \right]. \quad (3.2)$$

čia:

K – akyto bandinio pralaidumas vandeniui, cm/s;

L – akyto bandinio ilgis, išilgai kurio skverbiasi vanduo (~2,5 cm);

A – bandinio skerspjūvio, statmenai kuriam skverbiasi vanduo, plotas (~0,4 cm²);

a – biuretės skerspjūvio plotas (~2,5 cm²);

$\Delta \tau$ – laikas, per kurį vandens lygis biuretėje nukrinta nuo h_{\max} iki h_{\min} , vandeniui skverbiantis pro tiriamąjį bandinį;

h_{\max} ir h_{\min} – maksimalus viršutinis ir minimalus apatinis vandens lygis biuretėje [122, 123]

3.5.6. Nemodifikuoto ir modifikuoto GV savitojo elektrinio laidumo tyrimai

Nemodifikuoto ir modifikuoto GV bandinių elektriniam laidumui σ nustatyti buvo išmatuotos šių bandinių voltamperinės charakteristikos. Tam 100 mV/s greičiu keičiant įtampą tarp bandinio galų nuo -1 iki 1 V, buvo matuojamas bandinių tekančios elektros srovės stipris. Matavimai buvo atlikti naudojant potenciostatą–galvanostatą *BioLogic SAS SP-150* (Prancūzija), valdomą asmeninio kompiuterio su programine įranga *EC-Lab[®] v10.39*. GV ir MGVS savitasis elektrinis laidumas σ apskaičiuojamas pagal formulę (2):

$$\sigma = \frac{L}{a \cdot b} \cdot \left(\frac{dI}{dU} \right). \quad (3.3)$$

čia σ – bandinio savitasis elektrinis laidumas, S/cm; dI/dE – išmatuotas bandinio diferencialinis laidumas, S (arba A/V); a – bandinio plotis, cm; b – bandinio storis, cm, L – atstumas tarp prie bandinio galų prijungtų prispaudžiamųjų kontaktų (šis atstumas apytiksliai lygus bandinio ilgiui), cm [124].

3.5.7. Nemodifikuoto ir modifikuoto GV elektrocheminių savybių tyrimai

Nemodifikuoto ir modifikuoto GV elektrocheminių savybių tyrimai atlikti ciklinės voltamperometrijos, chronoamperometrijos, chronopotenciometrijos bei elektrocheminės impedanso spektroskopijos metodais naudojant potenciostatą–

galvanostatą *BioLogic SAS SP-150* (Prancūzija), valdomą asmeninio kompiuterio su programine įranga *EC-Lab[®] v10.39*, ir standartinę trijų elektrodų celę. Šioje celėje darbinis elektrodas (DE) – GV arba MGV bandinys, įtvirtintas specialiaame laikiklyje, lyginamasis elektrodas (LE) – sočiuoju KCl tirpalu užpildytas Ag/AgCl elektrodas (0,197 V vs. SHE), pagalbinis elektrodas (PE) – 12 cm² ploto platinos plokštelė (3.3 pav.). Ciklinės voltamperometrijos tyrimo metu potencialo skleidimo greitis buvo 20 mV/s. Visi darbe pateikiami potencialai yra išmatuoti sočiojo Ag/AgCl elektrodo atžvilgiu.

Šioje celėje darbinis elektrodas buvo 6 mm skersmens ir 4 mm storio cilindro formos MGV bandinio dalis, kuri įtvirtinta iš PTFE plastiko pagaminto specialaus laikiklio angoje. Laidus grafito kontaktas šios angos dugne buvo naudojamas kaip elektros srovės kontaktas. Geometrinis bandinio paviršiaus plotas – apie 12,5 mm².

GV bei GV-Co, GV-Co-Ni, GV-Ni bandinių elektrocheminiai ciklinės voltamperometrijos, chronpotenciometrijos bei elektrocheminės impedanso spektroskopijos tyrimai atlikti nemaišomame natrio polisulfidų Na₂S_n ($n=2-5$) vandeniniame tirpale, kuris buvo pagamintas ištirpinant iš 1 M Na₂S, 1 M NaOH ir 1 M S ($pH\sim 13,8$; $t=20\pm 1$ °C).

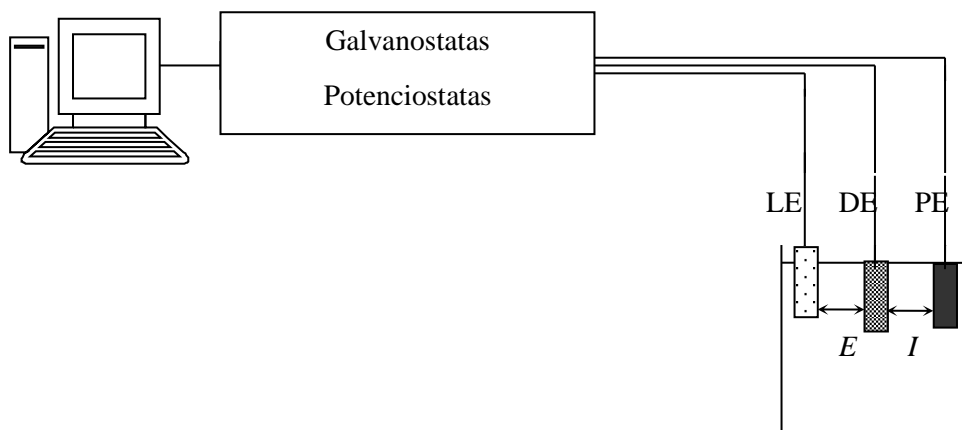
GV bei GV-Ag bandinių analogiški elektrocheminiai tyrimai atlikti nemaišomuose 0,2 M koncentracijos natrio bromido NaBr vandeniniame tirpale ($pH\sim 6,6$; $t=20\pm 1$ °C) bei natrio brombromido vandeniniame tirpale, turinčiame 0,2 M NaBr ir 0,2 M Br₂ ($pH\sim 1,65$; $t=20\pm 1$ °C).

Chronamperometrijos tyrimai buvo atliekami tokioje pat celėje, tik kaip elektrolitą naudojant bidistiliuotą H₂O, o polisulfidų Na₂S_n ($n=2-5$) tirpalas GV-Co, GV-Co-Ni, GV-Ni bandinių tyrimo atveju ir natrio brombromido tirpalas GV-Ag bandinių tyrimo atveju buvo paduodamas prie pat elektrodo, per PVC kapiliarą su mikrošvirkštu 0,01 ml porcijomis, 30 s intervalu.

MGV elektrodų elektrocheminės impedanso spektroskopijos rezultatai buvo gauti dažnių diapazone nuo 10 MHz iki 50 kHz, esant ± 10 mV sinusoidiniams potencialo svyravimams apie atvirosios grandinės elektrodo potencialą.

Prieš kiekvieną elektrocheminį tyrimą naudoti šviežiai paruošti tirpalai, iš kurių buvo pašalintas iš oro ištirpęs deguonis 30 min leidžiant N₂ dujas (99,996 tūrio %). Virš elektrocheminės celės azoto atmosfera buvo palaikoma visų elektrocheminių tyrimų metu.

Visi anksčiau minėti elektrocheminiai tyrimai palyginimui taip pat buvo atlikti su švairiu nemodifikuotu GV.



3.3 pav. GV bandinių elektrocheminiam modifikavimui ir MGV bandinių elektrocheminių savybių tyrimui naudotos įrangos schema. (LE – lyginamasis Ag/AgCl elektrodas, DE – darbinis elektrodas, PE – pagalbinis elektrodas, E – tarp DE ir LE matuojamas potencialų skirtumas; I – tarp DE ir PE matuojamas srovės stipris.)

4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

4.1. GV paruošimas prieš modifikavimą

4.1.1. GV hidrofilinimas NaOH ir HCl vandeniniais tirpalais

Tyrimų metu buvo pastebėta, jog GV pasižymi hidrofobinėmis savybėmis, nes jį blogai drėkina vanduo ir vandeniniai tirpalai. Literatūroje [24, 25] nurodoma, kad GV hidrofiliškumui padidinti jis nuo 40 min iki 1 h veikiamas verdančiame NaOH vandeniniame tirpale. O apdorojant GV karštomis arba verdančiomis oksiduojančiomis deguoninėmis rūgštimis (H_2SO_4 arba HNO_3 bei jų mišiniu) GV gijų paviršiuje labai padidėja C–O ir C=O funkcinių grupių koncentracija [114, 125]. Todėl, pageidaujant tik padidinti tyrimams naudoto GV hidrofiliškumą ir išvengti deguonies turinčių funkcinių grupių koncentracijos padidėjimo jo gijų paviršiuje, pradiniam tyrimų etape pasirinktos tokios paviršiaus paruošimo prieš modifikavimą metalais operacijos:

1. GV virinimas 1 M koncentracijos NaOH tirpale (1 h);
2. GV praplovimas distiliuotu vandeniu (2–3 kartai po 50–100 cm³);
3. GV virinimas 1 M koncentracijos HCl tirpale (1 h);
4. GV praplovimas distiliuotu vandeniu (3–5 kartai po 50–100 cm³).

Toks hidrofilinimas yra ilgai užtrunkantis ir akivaizdžiai neefektyvus procesas, todėl buvo ieškoma kitų, efektyvesnių būdų.

4.1.2. GV hidrofilinimas organinių tirpiklių vandeniniais tirpalais

GV gijų drėkinimas kur kas greičiau ir paprasčiau gali būti pasiektas naudojant mažo paviršiaus įtempimo skysčius, kurie gerai maišosi su vandeniu (organinis tirpiklis, pvz., etanolis ir kt.) ir todėl vėliau gali būti išplaunami vandeniu iš GV matricos [115–117, 126–129].

Tyrimų metu buvo svarbu nustatyti minimalią ribinę organinio tirpiklio koncentraciją vandeniniame tirpale, kuri užtikrina pakankamai greitą ir efektyvų gijų sudrėkinimą per visą GV bandinio tūrį. Už minimalią ribinę koncentraciją mažesnės organinio tirpiklio koncentracijos blogai vilgo GV, o esant didesnėms koncentracijoms nei maksimali ribinė koncentracija, kurioms esant GV vilgomas gerai. Į intervalą tarp šių dviejų ribinių koncentracijų patenka tirpalai, kurie GV vilgo patenkinamai (4.1 lentelė).

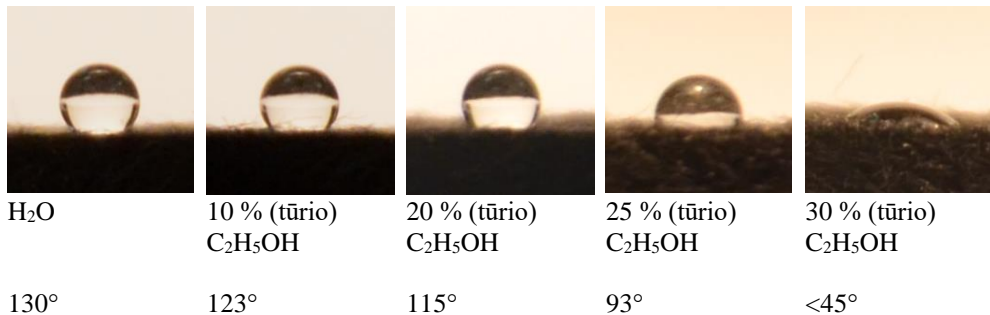
4.1 lentelė. Nustatytos ribinės įvairių organinių tirpiklių koncentracijos, kurioms esant GV vilgumas yra blogas, patenkinamas ir geras

	Vilgumo įvertinimas (suvilgymo trukmė/ vilgymo kampas)		
	Blogas (>60 s/>90°)	Patenkinamas (1–5 s/~90°)	Geras (1–5 s/<90°)
acetonas	≤ 20 %	25 %	≥30 %
metanolis	≤ 25 %	30 %	≥35 %
etanolis	≤ 30 %	35 %	≥40 %
2-propanolis	≤ 5 %	10 %	≥15 %
1-propanolis	–	5 %	≥10 %

GV gijų drėkinimas įvertintas matuojant kontaktinį kampą tarp sausų GV bandinių išorinio paviršiaus ir maždaug 10 μl tūrio lašelių, sudarytų iš distiliuoto H₂O ir įvairių koncentracijų tirpiklio, šiuo atveju etanolio C₂H₅OH, vandeninių tirpalų, kurių kontaktinio kampo pokytis matomas 4.1 paveiksle.

Tokiu pačiu kontaktinio kampo tarp GV bandinio paviršiaus ir tirpalo lašelio matavimu [130, 131], buvo nustatyta pakankama ir kitų organinių tirpalų, metanolio CH₃OH, 1-propanolio (n-propanolis C₃H₇OH), 2-propanolio (izopropilo alkoholio (CH₃)₂CHOH) ir propanono (acetono (CH₃)₂CO) koncentracija.

Kontaktinio kampo matavimas:



4.1 pav. Distiliuoto H₂O ir skirtingų koncentracijų C₂H₅OH vandeninių tirpalų lašelių ant sauso GV bandinio paviršiaus tipinis vaizdas, esant kambario temperatūrai ($t=20\pm 1$ °C). Vilgymo (kontaktinio) kampo ir C₂H₅OH vandeninių tirpalų koncentracijos vertės atitinkamai pateiktos žemiau nuotraukų.

Kaip matyti nuotraukose (4.1 pav.), sausas GV paviršius yra hidrofobinis, todėl H₂O lašelis neprisiskverbia pro oru užpildytą GV gijų matricą iki 24 valandų ir daugiau [132–134]. Kontaktinis kampas tarp labai nelygaus GV bandinio paviršiaus ir distiliuoto H₂O lašelio yra maždaug 130°, tai susiję su labai žema akytojo GV gijų paviršine energija.

Etanolio, metanolio, acetono, 2-propanolio ir 1-propanolio vandeniniai tirpalai, kurių sudėtyje atitinkamai yra iki 20 % C₂H₅OH, 25 % CH₃OH, 30 % (CH₃)₂CO, 5 % (CH₃)₂CHOH ir mažiau nei 5 % (v/v) C₃H₇OH, taip pat pasižymi blogu GV gijų vilgumu. Kontaktiniai kampai tarp GV bandinio paviršiaus ir lašelių, sudarytų iš tokios ir mažesnės koncentracijos organinių tirpiklių vandeninių tirpalų, yra didesni nei 100°.

Pakankamas arba patenkinamas GV gijų drėkinimas pastebėtas, kai C₂H₅OH, CH₃OH, (CH₃)₂CO, (CH₃)₂CHOH ir C₃H₇OH vandeninių tirpalų koncentracija atitinkamai siekia 25 %, 30 %, 35 %, 10 % ir 5 % (v/v). Šiuo atveju kontaktinis kampas apytiksliai sumažėjo iki 85–95°, ir šios koncentracijos organinio tirpiklio vandeninio tirpalo lašelis ant GV bandinio paviršiaus išsilaikė tik iki vienos minutės, kol visiškai susigėrė į bandinį.

Labai greitas ir geras gebėjimas drėkinti GV gijų paviršių pastebimas esant 30 % C₂H₅OH, 35 % CH₃OH, 40 % (CH₃)₂CO, 15 % (CH₃)₂CHOH ir 10 % C₃H₇OH vandeninio tirpalo koncentracijai. Šio tirpalo lašelis ant GV bandinio paviršiaus laikėsi labai trumpą laiką (iki 5 sekundžių), o kontaktinio kampo vertė buvo ne

didesnė kaip 45° ir nuolat kito nuo 45° iki 0°. GV bandiniai, impregnuoti su tokios ir 5 % mažesnės, t. y. patenkinamo vilgumo, koncentracijos aptartų organinių tirpiklių vandeniniais tirpalais ir praplauti distiliuotu vandeniu, pasižymi geru vilgumu tik tuo atveju, kol nėra vėliau išdžiovinami (4.2 pav.). Šis reiškinys greičiausiai susijęs su tuo, kad organinių tirpiklių vandeniniai tirpalai, kurių koncentracija yra patenkinamo vilgumo intervale, turi beveik du kartus mažesnę paviršiaus įtemptį lyginant su grynu vandeniu.

Didesnės koncentracijos organinio tirpiklio vandeninio tirpalo paviršiaus įtempties sumažėjimą lemia didesnių nei nustatyta paviršiaus sąveikos jėgų tarp skysčio–kietos fazės sumažėjimas, t. y. tirpalo–GV gijų paviršiaus sąveika, ir tai leidžia lengvai užpildyti GV matricą su hidrofilinimo skysčiu. Labiausiai tikėtina, kad organinio tirpiklio molekulės, adsorbuotos ant GV gijų paviršiaus, aiškiai padidina paviršiaus energiją, todėl GV gijos tampa hidrofilinės. Galima daryti išvadą, kad greita ir lengva švaraus GV hidrofilizacija prieš taikant kitus modifikavimo procesus (pvz., cheminį metalų nusodinimą) gali būti atliekama naudojant C_2H_5OH , CH_3OH , $(CH_3)_2CO$, $(CH_3)_2CHOH$ ir C_3H_7OH vandeninius tirpalus, kurių pakankama koncentracija atitinkamai yra lygi arba didesnė nei 25 %, 30 %, 35 %, 10 % ir 5 % (v/v).

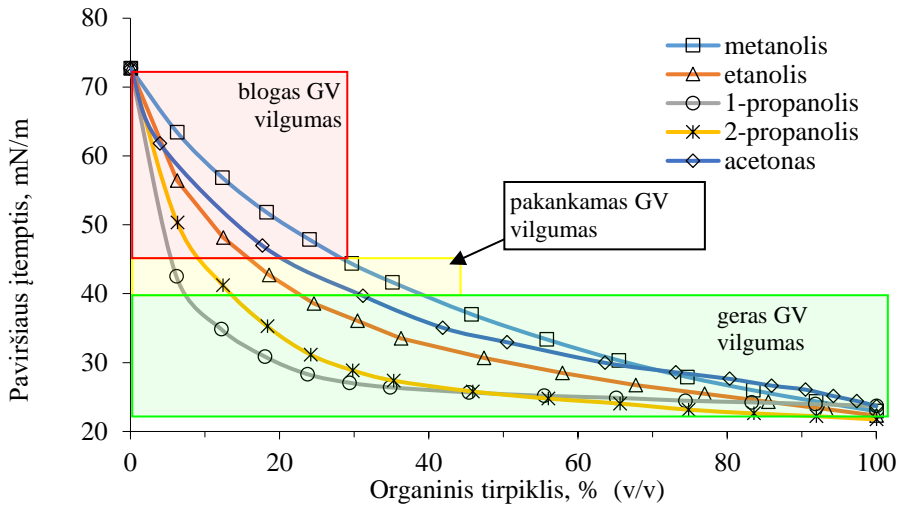


4.2 pav. Sauso GV bandinio (kairėje) ir prieš tai impregnuoto su 25 % (v/v) koncentracijos C_2H_5OH vandeniniame tirpale bei nuplauto vandeniu GV bandinio (dešinėje) skirtingo drėkinimo tipinis vaizdas. Abi stiklinės pripildytos distiliuoto H_2O

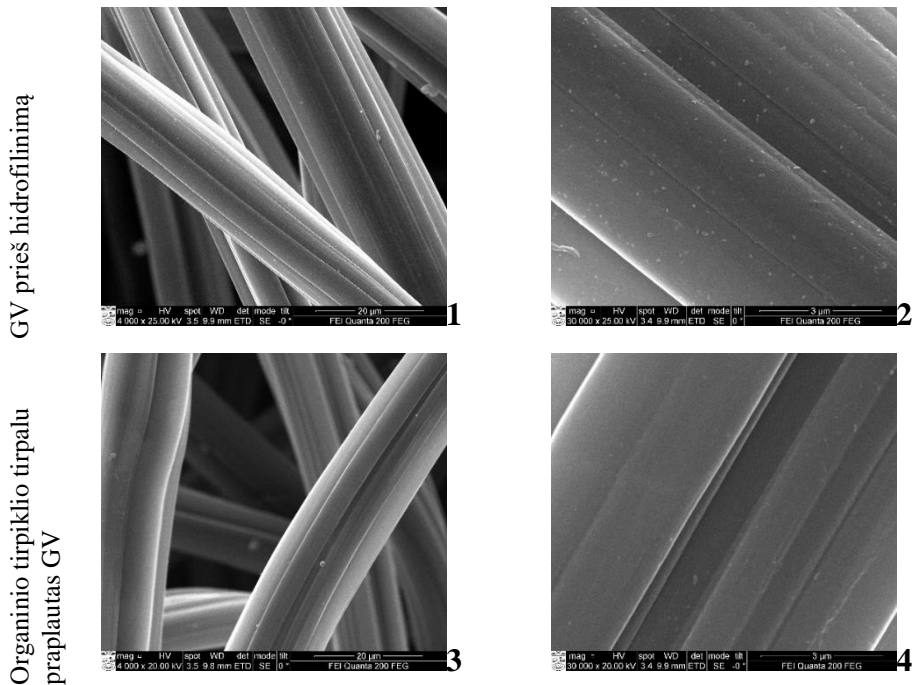
Iš tirtų organinių tirpiklių mažiausia pakankama koncentracija, reikalinga sumažinti paviršiaus įtemptį ir padidinti GV bandinio vilgumą, pasižymi 1-propanolis, tada 2-propanolis, etanolis, acetonas ir galiausiai metanolis (4.3 pav.). Akivaizdu, jog panaudojant tirtų organinių tirpiklių mažiausios pakankamo vilgumo koncentracijos tirpalus galima greitai ir efektyviai hidrofilizuoti GV plaušelių paviršių ir paruošti GV bandinius tolimesniems modifikavimo etapams vandeniniuose tirpaluose. Įvertinus šiuos rezultatus, tirpiklio prieinamumą ir mažiausią toksiškumą, tolimesniam GV bandinių hidrofilinimui prieš tolesnį jo modifikavimą buvo pasirinktas 25 % etanolio vandeninis tirpalas.

Pastebėta, kad visų minėtų operacijų metu hidrofilinto ir distiliuoto H_2O gerai praplauto GV gijų paviršius tampa ne tik hidrofiliškas, bet ir švaresnis, nes nuo GV gijų paviršiaus pašalinama dauguma mikrometrinių matmenų grafito dulkių bei

atplaišų, kurios greičiausiai yra susidariusios GV gamybos metu. GV gijų paviršiaus pokyčius po minėtų paruošimo operacijų iliustruoja SEM nuotraukos (4.4 pav.).



4.3 pav. GV drėkinimo su kai kurių organinių tirpiklių vandeniniais tirpalais vizualizacija. Paviršiaus įtempties priklausomybės nuo organinių tirpiklių vandeninių tirpalų koncentracijos, remiantis literatūros duomenimis [115–117]

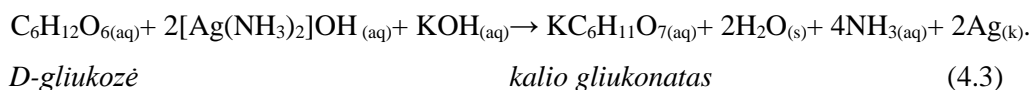
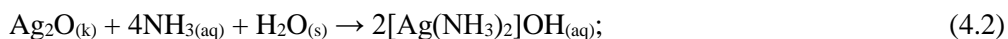


4.4 pav. Neapdoroto (1 eilė: 1, 2) ir praplauto organinių tirpiklių (25 % (v/v) koncentracijos C_2H_5OH) tirpaluose bei praplauto distiliuotu vandeniu (2 eilė: 3, 4) GV gijų SEM nuotraukos, padidinus 4000 kartų (1, 3) ir 30 000 kartų (2, 4)

4.2. GV pluošto modifikavimas metalais

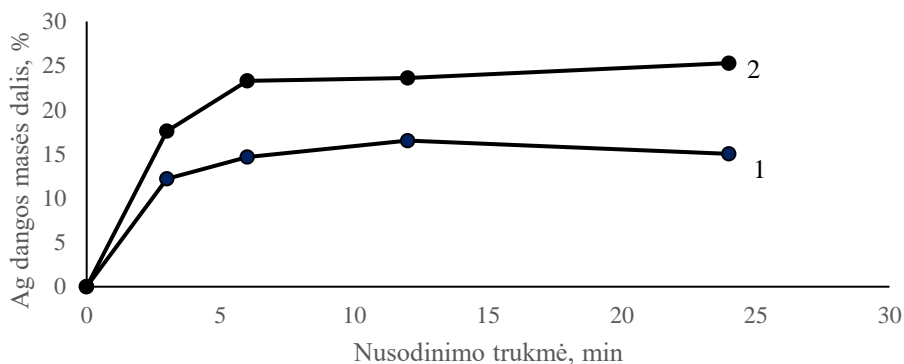
4.2.1. Cheminis Ag nusodinimas ant GV pluošto

Po minėtų išankstinių šarminio–rūgštinio apdorojimo procedūrų hidrofilizuotas GV bandinys buvo impregnuotas 10 cm³ tūrio tirpale A (3.1 lentelė) 6 min veikiant ultragarsu. Pridėjus tokį patį tūrį B tirpalo į tirpalą A pradeda vykti cheminis Ag nusodinimas ant GV gijų paviršiaus. Veikiant ultragarsu tai truko 3, 6, 12 ir 24 min. Vykstančius procesus impregnuojant A tirpalą ir Ag nusodinimo metu, pasireiškusio sumaišius tirpalus A ir B [88], galima apibūdinti šiomis reakcijos lygtimis:



Siekiant įvertinti ultragarso poveikį Ag nusodinimo sklandumui visame GV bandinio tūryje, buvo atliktas analogiškas tyrimas nenaudojant jokio hidrodinaminio režimo.

Šis eksperimentas leido įvertinti ultragarsinio maišymo poveikį modifikuoto GV-Ag sudėčiai, morfologijai, struktūrai ir elektriniam laidumui.



4.5 pav. Cheminiu būdu nusodintos Ag dangos ant GV-Ag (1) ir GV-Ag-ug bandinių paviršiaus masės dalies priklausomybė nuo nusodinimo trukmės

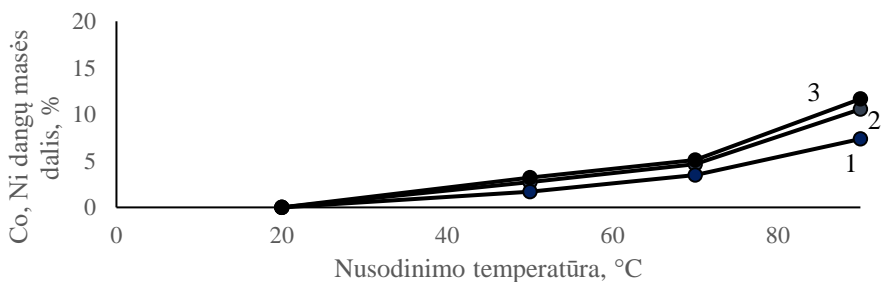
Kaip matyti iš 4.5 paveikslo, cheminiu būdu nusodintos Ag dangos ant GV-Ag ir GV-Ag-ug bandinių gijų paviršiaus masės dalis sparčiausiai padidėjo per pirmąsias 3 min ir atitinkamai pasiekė 12,2 % bei 17,5 %, arba atitinkamai gauta 5,7 % bei 9,4 % Ag dangos išeiga, kai iš modifikavimo tirpalo daugiausiai galėjusi išsėsti teorinė Ag masė siekė 0,27 g. Didžiausia ant tam tikrų matmenų GV galėjusi išsėsti metalo masės dalis yra 63,0 %. Abiem atvejais po 6 min Ag masės dalis GV-Ag ir GV-Ag-ug bandiniuose nežymiai pasikeičia. Tai gali būti susiję su palyginti greitai Ag nusodinimo reakcija, kai didžioji dalis metalo dangos buvo suformuota per pirmąsias

6 minutes. Nusodinimo laiko intervale nuo 6 iki 24 min abiejuose bandiniuose nusėdusio Ag masės dalis išliko maksimali ir beveik nepakitusi, atitinkamai siekė 14,7 % bei 15,0 % GV-Ag bandiniuose ir 23,3 % bei 25,3 % GV-Ag-ug bandiniuose, o nusėdusio Ag išėiga atitinkamai siekė 7,2 % bei 7,7 % GV-Ag bandiniuose ir 11,9 % bei 15,0 % GV-Ag-ug bandiniuose. Be to, buvo nustatyta, kad GV-Ag-ug bandiniuose, gautuose po 6, 12 ir 24 min nusodinimo proceso, pastovioji Ag masės dalis buvo maždaug 1,6 karto didesnė negu tos pačios trukmės GV-Ag bandinio atveju. Ag masės dalies augimą ant GV-Ag-ug bandinių gijų galima paaiškinti padidėjusiu reagentų transporto į GV vidines dalis greičiu. Todėl tolimesni morfologiniai, sudėties bei struktūros tyrimai buvo atliekami tik su GV-Ag ir GV-Ag-ug bandiniais, gautais po 6 min cheminio Ag nusodinimo.

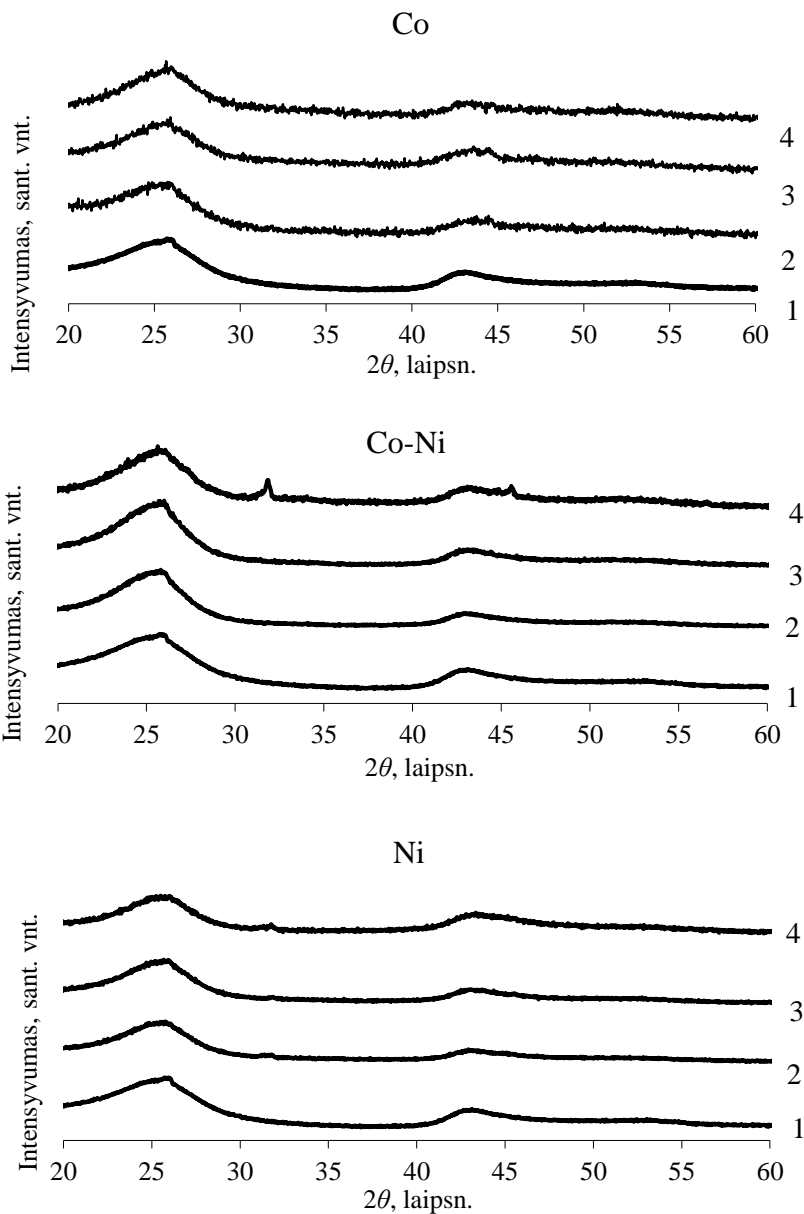
4.2.2. Cheminis Co ir Ni lydinio nusodinimas ant GV pluošto esant padidintai temperatūrai

Cheminiam Co, Co-Ni ir Ni dangų ant GV gavimui panaudojus aukštatemperatūrius modifikavimo tirpalus (3.2 lentelė), gautos dangos nepasižymėjo didele nusodintos medžiagos mase. Jos gautos plonos, su mažu dangos masės prieaugiu – tą patvirtino ne tik gravimetrinė (4.6 pav.), bet ir EDS analizė (4.2 lentelė).

Bandant iš tokio tirpalo kambario temperatūroje nusodinti Co dangas, nebuvo užfiksuota jokio masės prieaugio (4.6 pav.); tai rodo, kad tokioje temperatūroje nusodinimas nevyksta. Tik padidinus temperatūrą iki 50 °C buvo nustatytas nedidelis 1,7–3,2 % GV bandinio masės padidėjimas dėl ant jo paviršiaus nusėdusių metalų. Temperatūrą pakėlus iki 70 °C masės dalis išaugo iki 5 %. Ryškesnis nusėdusios metalų masės dalies padidėjimas (GV-Co iki 7,3 %, GV-Co-Ni iki 10,6 %, GV-Ni iki 11,7 %) buvo gautas padidinus cheminio metalų nusodinimo tirpalo temperatūrą iki 90 °C. Šiuo atveju ant GV nusėdusio metalo išėiga gaunama 13,5 % GV-Co bandinyje, 20,6 % – GV-Co-Ni ir 22,9 % GV-Ni bandinyje, kai teoriškai maksimali galėjusi išsėsti metalo masė yra 0,17 g. O didžiausia ant tam tikrų matmenų GV galėjusi išsėsti metalo masės dalis visais atvejais yra 51,8 %.



4.6 pav. Aukštatemperatūriū cheminiu būdu nusodintos Co (1), Co-Ni (2) ir Ni (3) dangos ant GV bandinių paviršiaus, masės dalies priklausomybė nuo nusodinimo temperatūros, proceso trukmė 60 min



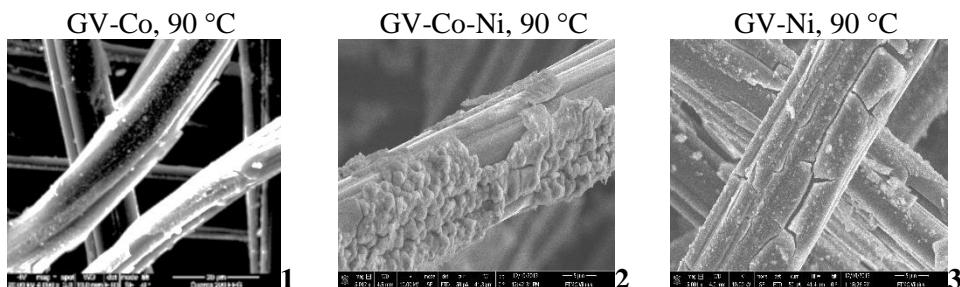
4.7 pav. Švaraus GV (1) ir 50 °C (2), 70 °C (3) bei 90 °C (4) temperatūroje Co (viršutinis grafikas), Co-Ni (vidurinis grafikas) ir Ni (apatinis grafikas) dangomis modifikuotų GV bandinių rentgeno difrakcinės analizės (RDS) duomenys

RDS rentgenogramose (4.7 pav.) net nepastebimos Co ir Ni būdingos smailės, o tik dvi plačios ties 2θ esančios smailės, lygios $26,0^\circ$ ir $43,1^\circ$, kurios atitinka grafito formos anglies plokštumų atspindžius (002) ir (100) [135, 136]. Kiek didesne nusėdusios dangos masės išeiga pasižymi bandiniai, gauti modifikavimo procesą

vykdant 90 °C temperatūroje, dėl to SEM ir EDS tyrimai atlikti tik su šioje temperatūroje gautais bandiniais.

90 °C temperatūroje gautų GV-Co, GV-Co-Ni ir GV-Ni bandinių SEM analizė parodė, kad šios dangos yra nevientisos ir sutrūkinėjusios (4.8 pav.) greičiausiai dėl didelių vidinių įtempių, susidariusių bandiniams vėstant po aukštatemperatūrio proceso.

EDS analizės rezultatai (4.2 lentelė) koreliuoja su gravimetrinės analizės metu gautais duomenimis. Aukštatemperatūrio cheminio Co ir Co-Ni nusodinimo tirpalu dengto GV plaušelių paviršiuje Co koncentracija atitinkamai siekia apie 4,9 at. % ir 0,9 at. %, Ni koncentracija GV-Co-Ni ir GV-Ni bandiniuose atitinkamai siekia 10,8 at. % ir 14,9 at. %. Taip pat aptinkamos nedidelės į šias dangas įsiterpusio P priemaišos, bendras atominis metalo ir į jų dangas įsiterpusio P santykis siekia 16,3:1 – GV-Co, 8,4:1 – GV-Co-Ni, 8,3:1 GV-Ni bandiniuose.



4.8 pav. 90 °C temperatūroje Co (1), Co-Ni (2) ir Ni (3) dangomis modifikuotų GV bandinių SEM nuotraukos

4.2 lentelė. 90 °C temperatūroje Co, Co-Ni ir Ni dangomis modifikuotų GV bandinių paviršiaus elementinė sudėtis (EDS)

Bandinys	C, at. %	O, at. %	Co, at. %	Ni, at. %	P, at. %
GV-Co, 90 °C	82,8	12	4,9	0	0,3
GV-CoNi, 90 °C	75,1	11,8	0,9	10,8	1,4
GV-Ni, 90 °C	75,9	7,4	0	14,9	1,8

Naudojant aukštatemperatūrius cheminio Co, Co-Ni ir Ni nusodinimo tirpalus pastebėti trūkumai: sunku palaikyti tokių tirpalų *pH*, nes iš jų subalansavimui naudoto amoniakinio vandens nuolatos išsiskiria amoniakas. Šioms dangoms gauti reikia sudėtingų, didelę proceso atlikimo temperatūrą užtikrinančių sąlygų, ir tam reikia sudėtingų technologinių sprendimų. Siekiant juos supaprastinti, taip pat pastebėjus didelę išeigą GV-Co GV-Co-Ni bei GV-Ni bandinių atveju (naudojant žematemperatūrį tirpalą) ir šių tirpalų komponentų didesnę prieinamumą bei ekonomiškumą (reagentų pigumą ir taupesnę naudojimą), buvo pasirinkti cheminio metalų nusodinimo žematemperatūriai tirpalai (3.3 lentelė) [119].

4.2.3. Cheminis Co lydinio nusodinimas ant GV pluošto

Kadangi iš žematemperatūrio modifikavimo tirpalo Co nusodinimas nėra galimas nesant tirpale Ni^{2+} jonų, nes mažas jo kiekis būtinas dangos nusodinimo inicijavimui (sužadinimui), nes jis pasižymi geresnėmis katalizinėmis savybėmis negu Co Sn^{2+} jonais jautrinto ir Pd^{2+} jonais aktyvinto GV paviršiaus atžvilgiu, todėl šiam tirpalui buvo suteikta mažiausia reikiama Ni^{2+} jonų koncentracija, kad prasidėtų ir vyktų cheminis Co nusodinimas. Tačiau, tirpale be Co^{2+} (5 g/dm^3) esant Ni^{2+} ($1,34 \text{ g/dm}^3$) jonams, cheminio modifikavimo metu gaunama ne gryno Co, bet Co-Ni lydinio (sąsėdos) danga, į kurią iš reduktoriaus hipofosfito dar įsiterpia P. Vis dėlto, kadangi Co^{2+} koncentracija 3,73 kartus didesnė, su šiuo tirpalu gauta danga dėl paprastumo toliau įvardijama kaip Co danga, o šiame tirpale modifikuotas GV įvardijamas GV-Co.

Kadangi GV yra akytas, didelį savitąjį paviršiaus plotą turintis 3D elektrodas, tolygus dangos, gautos cheminiu būdu [26, 77, 137, 138], pasiskirstymas per visą GV bandinio tūrį yra labai svarbus, o šiam tikslui pasiekti taikomas hidrodinaminis tirpalo maišymo režimas.

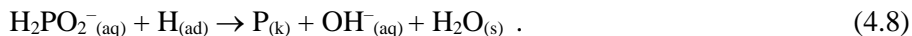
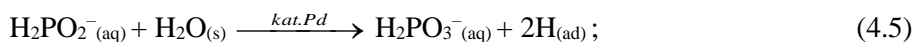
Pastebėta, kad GV cheminiam modifikavimui Ag tirpalu panaudotas ultragarsas užtikrina geresnę reagentų prasiskverbimą į akytą GV bandinį. Tai lėmė tolygų Ag dalelių nusėdimą ant vidinių ir išorinių gijų GV bandinyje. Dėl to GV modifikavimui šiuo tirpalu buvo iširta ne tik ultragarsinio maišymo, bet ir maišymo magnetine maišykle bei nuolatinės cirkuliacijos srautiniame reaktoriuje ir šių maišymo režimų trukmės įtaka cheminio Co nusodinimo ant GV gijų procesui bei nusėdusio metalo masės daliai.

GV gijų paviršiaus jautrinimą ir katalizavimą galima aprašyti šia reakcijos lygtimi:

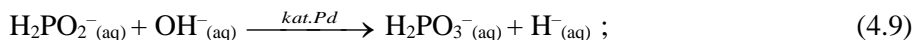


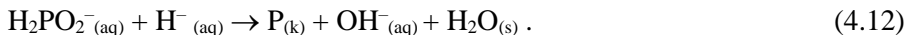
Co, Ni ir P sąsėdą vykdant cheminį nusodinimą bazinės terpės, kambario temperatūros sąlygomis galima aprašyti keliais reakcijų mechanizmais [118]:

1. Metalų jonų redukcijos atominiu vandeniliu H mechanizmas:

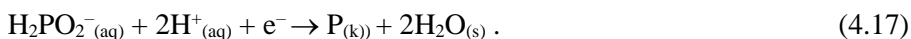
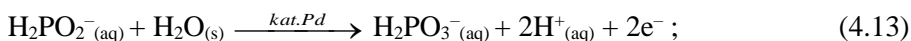


2. $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ jonų redukcijos hidrido jonais H^- mechanizmas:

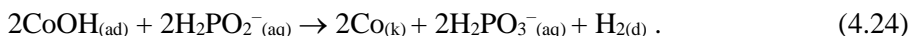
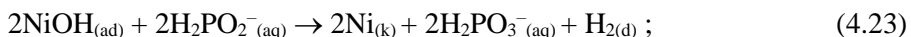
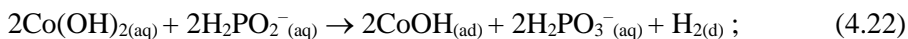
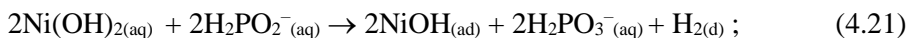
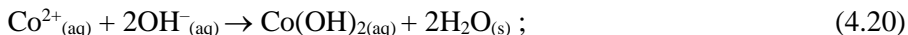
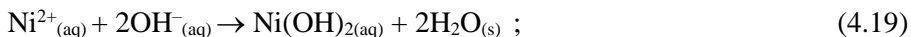




3. Elektrocheminis mechanizmas:

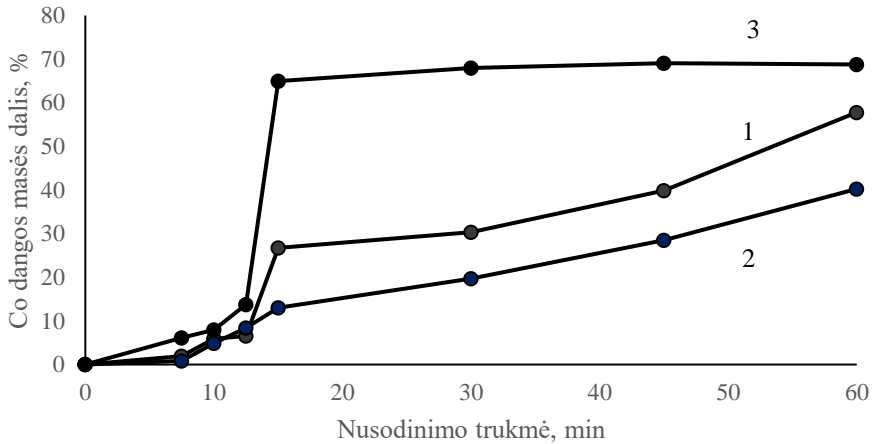


4. Mišrių kompleksų mechanizmas:



Gravimetrinė analizė parodė, kad Co dangos masės dalis ant GV gijų per pirmąsias 5–10 modifikacijos minučių padidėjo labai nežymiai, t. y. nuo 3,7 % iki 8,0 % (4.9 pav.) pilnutinio pratekėjimo hidrodinaminio režimo srautiniame reaktoriuje metu ir iki 5,9 % bei 4,8 % priverstinei tirpalo konvekcijai atitinkamai taikant maišymą magnetine maišykle ir ultragarsu.

Tačiau iki 15 minučių Co dangos masės dalis labai staigiai pakilo iki 64,9 % ir ilgesnis nusodinimas (30–60 min) srautinio režimo atveju tik labai nežymiai ją padidino. O naudojant magnetinę maišyklę Co dangos masės dalis taip pat gerokai padidėjo iki 26,7 % per 15 min, bet procesą tęsiant ji ir toliau didėjo iki 60-osios minutės, kai pasiekė 57,8 %. Maišymui naudojant ultragarsą Co dangos masės dalis nežymiai padidėjo iki 13 % per 15 min, bet procesą tęsiant ji proporcingai didėjo ir didžiausią vertę – 40,2 % – pasiekė tik 60-ąją reakcijos minutę.



4.9 pav. Žematemperūriu cheminiu būdu nusodintos Co dangos ant GV-Co-m (1), GV-Co-ug (2) ir GV-Co-sr (3) bandinių paviršiaus masės dalies priklausomybė nuo nusodinimo trukmės

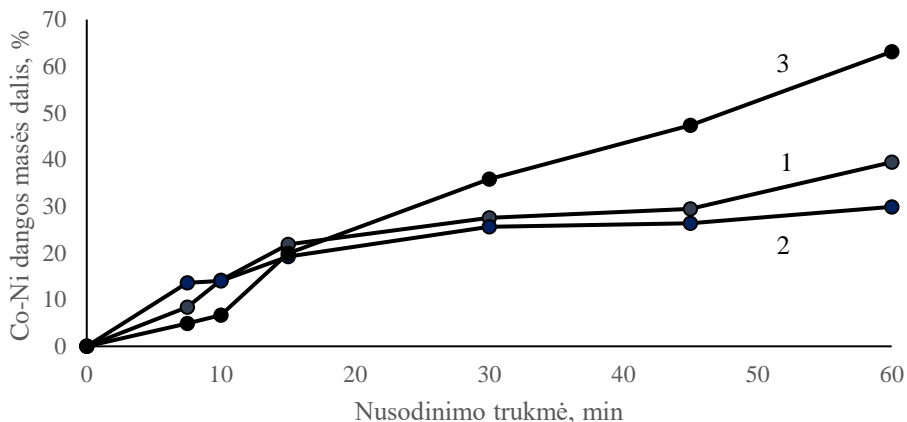
Reikia pabrėžti, kad Co dangos nusodinimui naudojamas žematemperūris tirpalas beveik bespalvis tapo po 45 min vykusios reakcijos. Spalvos pasikeitimas nurodo, kad po šio laikotarpio visi Co^{2+} ir Ni^{2+} jonai chemiškai redukuojant juos hipofosfitu buvo visiškai sunaudoti. Todėl ilgiau nei 60 min vykdyti nusodinimo procesą nėra tikslinga. Po šios proceso trukmės ant GV nusėdusių metalų išėiga GV-Co-m, GV-Co-ug ir GV-Co-sr bandiniuose atitinkamai siekia 54,8 %, 37,8 % ir 78,2 %, kai teoriškai maksimali galėjusi nusėsti metalų masė yra 0,32 g, o didžiausia ant tam tikrų matmenų GV galėjusios nusėsti metalo masės dalis yra 66,9 %.

4.2.4. Cheminis Co-Ni lydinio nusodinimas ant GV pluošto

Siekiant modifikuoti GV plaušelių paviršių Co-Ni lydiniu buvo atliktas Co-Ni lydinio nusodinimo tyrimas žematemperūrio cheminio nusodinimo tirpale (3.3 lentelė), kuriame Co^{2+} ir Ni^{2+} jonų santykis 1:1, t. y. po $2,5 \text{ g/dm}^3$ Co^{2+} ir Ni^{2+} jonų, su šiuo tirpalu gauta danga įvardijama kaip Co-Ni danga, o šiame tirpale modifikuotas GV įvardijamas GV-Co-Ni.

Pastebėta, kad GV cheminiam modifikavimui Ag ir Co metalais pritaikytas maišymo režimas užtikrina geresnę reagentų prasiskverbimą į akytąją GV matricą. Tai lėmė tolygų metalo dalelių nusėdimą ant vidinių ir išorinių gijų GV bandinyje. Dėl to GV modifikavimui šiuo elektrolitu buvo taikomas maišymas ultragarsu, magnetine maišykle bei vykdamas nuolatinę tirpalo cirkuliaciją srautiniame reaktoriuje (sr), siekiant, kad būtų gautas tolygus Co-Ni lydinio sluoksnis visame modifikuoto GV banginio tūryje. Taip pat iširta šių maišymo režimų trukmės įtaka cheminio Co-Ni lydinio nusodinimo ant GV gijų procesui bei nusėdusio metalo masės daliai.

GV gijų paviršiaus jautrinimą, katalizavimą ir nuoseklų cheminį Co-Ni lydinio bei į jį įsiterpusio P nusodinimą baziniame cheminio modifikavimo tirpale kambario temperatūros sąlygomis galima apibūdinti 4.4–4.8 reakcijos lygtimis [118].



4.10 pav. Žematemperatūriu cheminiu būdu nusodintos Co-Ni dangos ant GV-Co-Ni -m (1), GV-Co-Ni -ug (2) ir GV-Co-Ni -sr (3) bandinių paviršiaus masės dalies priklausomybė nuo nusodinimo trukmės

Gravimetrinė analizė parodė, kad intensyviausias cheminis Co-Ni lydinio nusodinimas ant GV gijų vyksta per pirmąsias 15 modifikacijos minučių (4.10 pav). Tai yra priverstinei tirpalo konvekcijai atitinkamai taikant maišymą su magnetine maišykle bei ultragarsu ir pilnutinio pratekėjimo srautiniame reaktoriuje hidrodinaminius režimus gautos dangos masės dalis bandinio atžvilgiu atitinkamai pasiekė iki 21,8, 19,2 ir 19,9 %.

Po 15 minučių, maišymui naudojant magnetinę maišyklę ir ultragarsą Co-Ni lydinio masė nežymiai, bet proporcingai didėjo ir didžiausias vertes – atitinkamai 39,4 bei 29,9 % – pasiekė reakcijos 60-ąją minutę. Co-Ni lydinio masės dalis, kaip ir GV-Co atveju, maišymui panaudojus ultragarsą, pasižymėjo mažiausiu prieaugiu. O didžiausiu dangos prieaugiu pasižymėjo bandiniai pritaikius srautinį hidrodinaminį režimą, kurio atveju ilginant reakcijos trukmę masės dalis proporcingai didėjo ir 60-ąją minutę siekė 63,1 %.

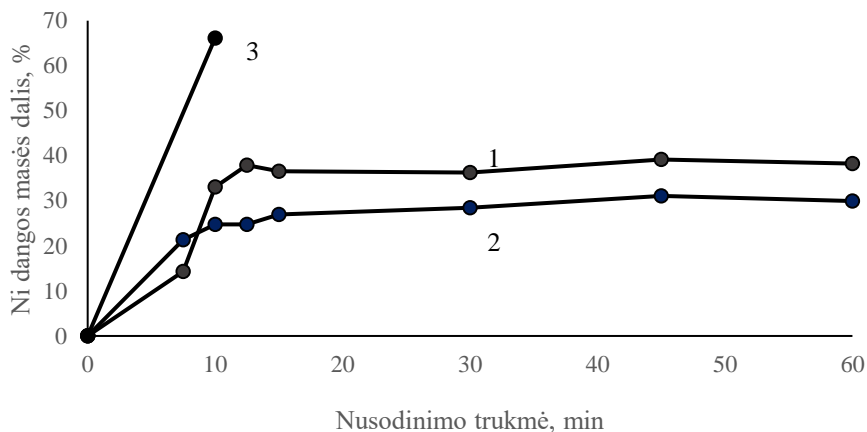
Reikia pabrėžti, kad Co-Ni dangos nusodinimui naudojamas žematemperatūris tirpalas beveik bespalvis tapo po 45 min vykusios reakcijos. Spalvos pasikeitimas rodo, kad po šio laikotarpio visi Co^{2+} ir Ni^{2+} jonai chemiškai redukuojant juos hipofosfitu buvo visiškai sunaudoti. Todėl ilgiau nei 60 min vykdyti nusodinimo procesą nėra tikslinga. Po šios proceso trukmės ant GV nusėdusių metalų išeiga GV-Co-Ni-m, GV-Co-Ni-ug ir GV-Co-Ni-sr bandiniuose atitinkamai siekia 39 %, 30 % ir 80,3 %, kai teoriškai maksimali galėjusi nusėsti metalų masė yra 0,25 g, o didžiausia ant tam tikrų matmenų GV galėjusios nusėsti metalo masės dalis yra 61,2 %.

4.2.5. Cheminis Ni lydinio nusodinimas ant GV pluošto

Žinant Ni^{2+} jonų teigiamą įtaką Co ir Co-Ni dangų gavimui, buvo siekiama palyginti žematemperatūriu nusodinimo metu gautą dangą ir šių procesų metu nusodintų metalų masės dalį procesui panaudojant tik Ni. Tam panaudotas tokios pačios sudėties tirpalas (3.3 lentelė), kaip Co ir Co-Ni dangų gavimui, tik į jį visiškai

neįdėjus Co^{2+} jonų turinčių druskų, o Ni^{2+} metalų jonų koncentracija – 5 g/dm^3 , t. y. bendra metalų koncentracija yra tokia pati, kaip ir Co-Ni dangų nusodinimo atveju. Su šiuo tirpalu gauta danga įvardijama kaip Ni danga, o šiame tirpale modifikuotas GV įvardijamas GV-Ni.

Pastebėta, kad GV cheminiam modifikavimui Ag ir Co metalais pritaikytas maišymo režimas užtikrina geresnį reagentų prasiskverbimą į akytąją GV matricą. Tai lėmė tolygų metalo dalelių nusėdimą ant vidinių ir išorinių gijų GV bandinyje. Dėl to GV modifikavimui šiuo tirpalu buvo ištirta maišymo magnetine maišykle, ultragarsu bei nuolatinės cirkuliacijos srautiniame reaktoriuje ir šių maišymo režimų trukmės įtaka cheminio Ni nusodinimo ant GV gijų procesui bei nusėdusio metalo masės daliai.



4.11 pav. Žematemperatūriu cheminiu būdu nusodintos Ni dangos ant GV-Ni-m (1), GV-Ni-ug (2) ir GV-Ni-sr (3) bandinių paviršiaus masės dalies priklausomybė nuo nusodinimo trukmės

Gravimetrinė analizė parodė, kad didžiausias ir staigiausias Ni dangos nusodinimas ant GV gijų vyksta per pirmąsias 10–12,5 modifikacijos minučių (4.11 pav.), t. y. iki 33,0 % priverstinei tirpalo konvekcijai atitinkamai taikant mechaninį maišymą su magnetine maišykle, iki 24,8 % pasitelkus ultragarsinį maišymo režimą, o pilnutinio pratekėjimo srautiniame reaktoriuje maišymo režimo metu pasiekia didžiausią dangos išėigą – 66,2 % – dėl šios priežasties bandinio tuščios ertmės visiškai uždengiamos, tad procesas nebegali vykti toliau. Todėl tolesni šiam elektrolitui ir maišymo režimui įvertinti skirti tyrimai buvo atliekami ne su 60 min bandiniu, kaip visais kitais atvejais, bet su bandiniu, gautu po 10 min vykusios reakcijos. Po 10 min cheminio Ni nusodinimo, tirpalą maišant srautiniame reaktoriuje, ant GV nusėdusių metalų išėiga gaunama 86 %, kai teoriškai maksimali galėjusi nusėsti metalų masė yra 0,25 g, o didžiausia ant tam tikrų matmenų GV galėjusios nusėsti metalo masės dalis yra 61,2 %.

Po 10 min maišymui naudojant ultragarsą ir magnetinę maišyklę Ni dangos masės dalis auga nežymiai ir išlieka beveik nepakitusi. Procesą tęsiant iki 60 min Ni

dangos masės dalis pasiekė 38,3 % taikant mechaninį maišymą su magnetine maišykle ir 30 % pasitelkus ultragarsinį maišymo režimą.

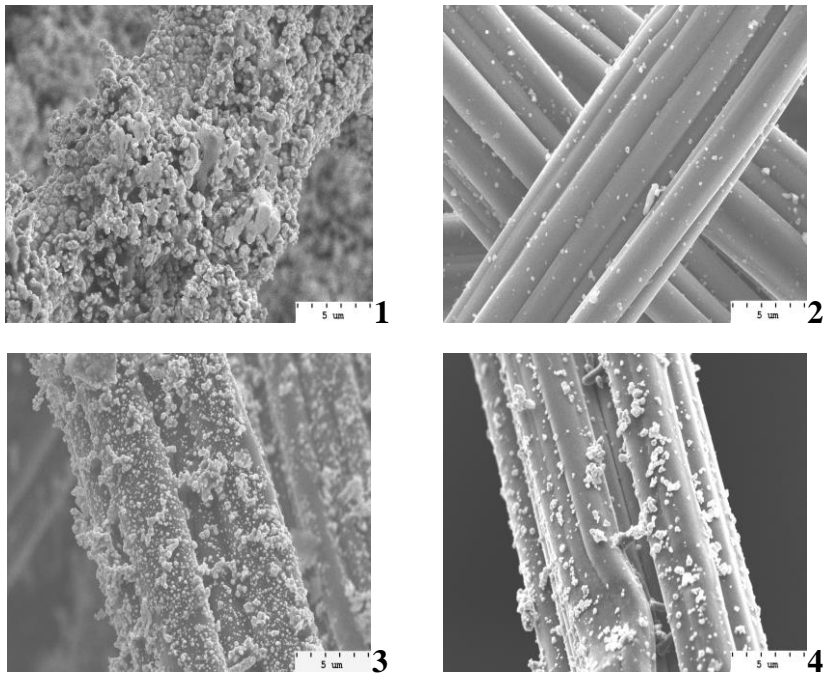
Atitinkamai po 60 min cheminio Ni nusodinimo proceso ant GV nusėdusių metalų išeiga gaunama 40,2 % GV-Ni-m bandinyje, 31,7 % – GV-Ni-ug bandinyje, kai teoriškai maksimali galėjusi nusėsti metalų masė yra 0,25 g. Taigi tirpalo maišymui panaudojus ultragarsą gautos dangos pasižymėjo mažiausiu dangos masės dalies padidėjimu nepriklausomai nuo proceso trukmės, lyginant su kitais maišymo režimais gautomis dangomis.

4.3. Modifikuoto GV gijų paviršiaus morfologijos ir struktūros tyrimų rezultatai

4.3.1. GV-Ag morfologija ir struktūra

SEM analizės rezultatai parodė, kad ant GV-Ag bandinio, gauto po 6 min modifikavimo nemaišomame cheminio (besrovio) Ag nusodinimo tirpale, ant vidinių ir išorinių siūlelių nusėdusio Ag morfologija aiškiai skiriasi (4.12 pav., 1 ir 2). Išorinėje GV-Ag bandinio dalyje esantys siūleliai yra visiškai padengti dendritinio Ag sluoksniu, o ant vidinėje bandinio dalyje esančių siūlelių paviršiaus matomos tik pavienės netaisyklingos formos nanometrinių matmenų (iki keleto šimtų nm) Ag dalelės bei ypač retai pasitaikantys stambesni, mikrometrinių matmenų, agregatai. Kai cheminis Ag nusodinimas buvo atliktas ultragarsu maišomame sidabravimo tirpale, morfologiniai skirtumai tarp Ag dalelių, nusėdusių ant išorinių ir vidinių GV-Ag-ug bandinio siūlelių labai sumažėjo (4.12 pav., 3 ir 4). Abiem atvejais ant GV-Ag-ug bandinio siūlelių paviršiaus stebimos tiek pavienės sferinės Ag dalelės, tiek ir didesni šių dalelių aglomeratai. Tačiau ant GV-Ag-ug bandinio vidinių siūlelių paviršiaus stebima mažesnė Ag dalelių koncentracija nei ant išorinių siūlelių.

EDS analizės (4.3 lentelė) rezultatai patvirtino panašų Ag pasiskirstymą GV-Ag ir GV-Ag-ug vidinėje ir išorinėje dalyse. Kai cheminis Ag nusodinimas buvo atliktas nemaišomame cheminio sidabravimo tirpale, didžiausia Ag koncentracija nustatyta ant išorinių GV-Ag siūlelių paviršiaus, o ant vidinių siūlelių paviršiaus stebima apie 100 kartų mažesnė Ag koncentracija. Paveikus cheminio sidabravimo tirpalą ultragarsu, pastebėtas tolygesnis Ag dalelių pasiskirstymas per visą MGVB bandinio tūrį, t. y. tolygesnis Ag dalelių nusėdimas ant vidinių ir išorinių GV-Ag-ug siūlelių paviršiaus. Šiuo atveju Ag koncentracija ant vidinių siūlelių paviršiaus yra tik 4,5 karto mažesnė (4.3 lentelė) nei išorinių siūlelių paviršiuje. Tai greičiausiai susiję su ultragarso panaudojimu sidabravimo tirpalo maišymui. Ultragarsinis maišymas lėmė geresnę reagentų prasiskverbimą (masės transportą) link vidinių siūlelių ir vienodesnį nusodintų Ag dalelių pasiskirstymą per visą GV-Ag-ug tūrį. Be to, žinoma, jog ultragarso sukiamas kavitacijos reiškinys sąlygoja vietinį temperatūros ir slėgio padidėjimą fazių riboje „skystis–kietas kūnas“ [99]. O tai galėjo sudaryti palankesnes sąlygas Ag kristalizacijos centrų (kristalų užuomazgų) formavimuisi ant GV siūlelių paviršiaus bei pagreitinti Ag(I) redukciją iki Ag.



4.12 pav. GV-Ag (1, 2) ir GV-Ag-ug (3, 4) bandinių, gautų po 6 min cheminio Ag nusodinimo, išorinių (1, 3) ir vidinių (2, 4) siūlelių SEM nuotraukos (didinimas –4000 kartų)

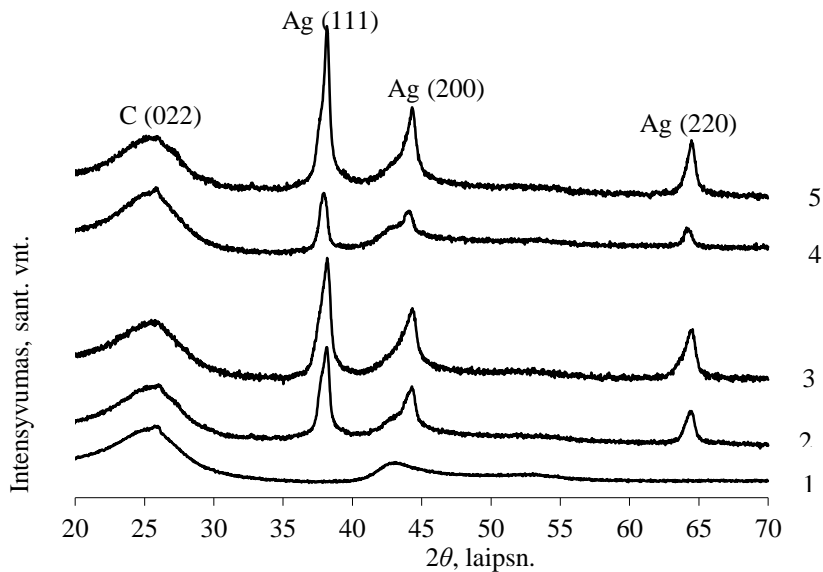
4.3 lentelė. GV-Ag ir GV-Ag-ug bandinių, gautų po 6 min cheminio Ag nusodinimo, išorinių ir vidinių siūlelių paviršiaus elementinė sudėtis, nustatyta EDS metodu

Bandinys	Išorinės bandinio gijos			Vidinės bandinio gijos		
	C, at. %	O, at. %	Ag, at. %	C, at. %	O, at. %	Ag, at. %
GV-Ag	66,27	13,24	20,49	95,91	3,89	0,20
GV-Ag-ug	57,08	35,94	6,98	92,65	5,79	1,55

RDS analizė parodė reikšmingą GV-Ag ir GV-Ag-ug struktūros pokytį, lyginant su nemodifikuotu GV (4.13 pav.). Nemodifikuoto GV rentgeno spindulių difraktogramoje (4.13 pav, 1 kreivė) stebimos tik dvi plačios smailės, kai $2\theta=26,0^\circ$ ir $2\theta=43,1^\circ$. Šios smailės atitinka difrakciją nuo amorfinės struktūros grafitinės anglies kristalografinių plokštumų C(002) ir C(100) [135, 136]. Naujų, intensyvių ir siaurų smailių atsiradimas GV-Ag ir GV-Ag-ug rentgeno spindulių difraktogramose įrodo kristalinio Ag buvimą ant GV siūlelių. Difrakcijos smailės, kai $2\theta=38,2^\circ$, $2\theta=44,4^\circ$ ir $2\theta=64,6^\circ$, atitinkamai priskirtinos Ag(111), Ag(200) ir Ag(220) kristalografinėms plokštumoms, kurios būdingos plokštumoje centruotai kubinei Ag gardelei (PDF 2, kortelės nr. 04-0783). Rentgeno spindulių difraktogramose, gautose nuo vidinių ir

išorinių GV-Ag-ug bandinio siūlelių, stebimų Ag būdingųjų smailių intensyvumas skyrėsi nežymiai. Tik nedaug intensyvesnės Ag smailės pastebėtos GV-Ag-ug bandinio išorinių siūlelių difraktogramoje (4.13 pav., 2 ir 3 kreivės). Šie RDS rezultatai gerai dera su SEM analizės duomenimis, kurie parodė, kad taikant cheminio sidabravimo tirpalo ultragarsinį maišymą ant GV siūlelių nusodinamas Ag tolygiau pasiskirsto visame GV-Ag-ug bandinio tūryje.

GF-Ag bandinio atveju išorinių siūlelių difraktogramoje stebimas gerokai didesnis būdingųjų Ag smailių intensyvumas nei vidinių siūlelių difraktogramoje. (4.13 pav., 4 ir 5 kreivės). Tai greičiausiai susiję su tuo, kad nemaišomame cheminio sidabravimo tirpale išoriniai GF-Ag bandinio siūleliai labiausiai pasidengė storu dendritiniu Ag sluoksniu (4.12 pav., 1), o ant vidinių siūlelių paviršiaus nusėdo tik pavienės Ag dalelės (4.12 pav., 2).



4.13 pav. Nemodifikuoto GV (1), GV-Ag-ug (2, 3) ir GV-Ag (4, 5) bandinių, gautų po 6 min cheminio Ag nusodinimo, vidinių (2, 4) ir išorinių (3, 5) siūlelių rentgeno spindulių difraktogramos

Apskritai rentgeno spindulių difraktogramose stebimų būdingųjų Ag smailių intensyvumas koreliuoja su EDS matavimų rezultatais, kurie leido įvertinti Ag koncentracijos pasiskirstymą įvairiose GV-Ag bei GV-Ag-ug bandinių vietose (viduje ir išorėje), kai GV bandiniai atitinkamai buvo modifikuojami nemaišomame ir maišomame ultragarsu cheminio sidabravimo tirpale (4.3 lentelė).

Būdingųjų Ag (111) ir Ag (220) smailių pločio matavimas esant $\frac{1}{2}$ jų aukščio parodė, jog nusodinto Ag vidutinis kristalitų dydis priklauso nuo ultragarso poveikio. Kai cheminio sidabravimo tirpalas yra neveikiamas ultragarsu ar kitaip nemaišomas, ant išorinių ir vidinių GV-Ag bandinio siūlelių nusėdusio Ag vidutinis kristalitų dydis atitinkamai yra $14,37 \pm 0,25$ nm ir $13,48 \pm 0,17$ nm. O kai cheminio sidabravimo tirpalas buvo veikiamas ultragarsu, tiek ant išorinių, tiek ant vidinių GV-Ag-ug bandinio

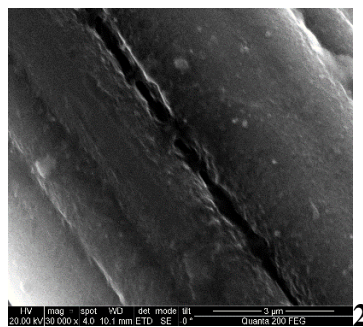
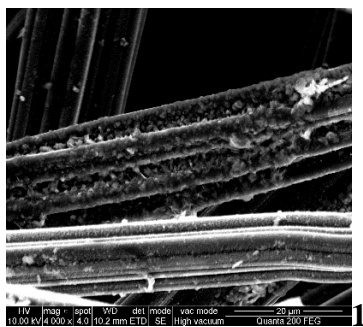
siūlelių nusėdusio Ag kristalitų dydis yra kiek mažesnis ir atitinkamai lygus $10,52 \pm 0,60$ nm bei $11,04 \pm 0,67$ nm.

4.3.2. GV-Co morfologija ir struktūra

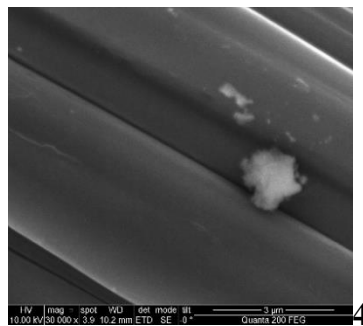
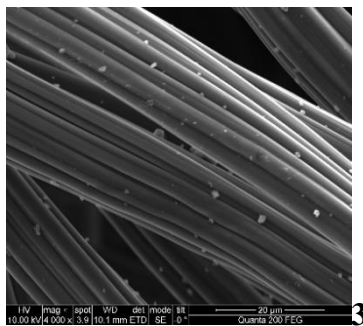
SEM analizė parodė, jog žematemperatūriame cheminio kobaltavimo tirpale modifikuojant GV jau po 10 min ant jo siūlelių paviršiaus stebimi nusodinamo Co pavienių dalelių bei dangos (išsisinės ar jos fragmentų) formavimosi požymiai. GV-Co-m (4.14 pav.), GV-Co-ug (4.15 pav.) ir GV-Co-sr (4.16 pav.) bandinių atveju, kai nusėdusio metalo masės dalis yra maža ir siekia nuo 4,8 iki 8 %, tai ypač aiškiai matoma ant išorinių siūlelių paviršiaus, o GV-Co-sr bandinio atveju – ir ant vidinių siūlelių paviršiaus. Ilgėjant cheminio nusodinimo trukmei ir augant nusėdusio Co masės daliai išryškėja ant išorinių ir vidinių GV siūlelių paviršiaus nusodinamo Co morfologija. Atlikus ilgalaikį (60 min) GV modifikavimą taikant skirtingus žematemperatūrio cheminio kobaltavimo tirpalo maišymo būdus, atsiskleidė kiekvieno jų įtaka Co nusodinimui ant GV siūlelių, esančių gilesniuose bandinio sluoksniuose. Kai kobaltavimo tirpalas buvo maišomas maišykle, veikiamas ultragarsu arba nuolatos cirkuliavo pro srautinį reaktorių, ant atitinkamomis sąlygomis gautų GV-Co-m bei GV-Co-ug bandinių išorinių ir GV-Co-sr bandinio išorinių bei vidinių siūlelių paviršiaus stebimi „kalafioro“ pavidalo (angl. *cauliflower-like*) nusėdusio Co agregatai, sudaryti iš įvairaus dydžio rutuliukų formos grūdelių, tarp kurių taip pat aiškiai matomos įvairaus dydžio poros.

SEM analizė parodė, kad GV-Co-ug bandinys, gautas po 60 min modifikavimo ultragarsu maišomame cheminio Co nusodinimo tirpale, pasižymi skirtinga vidinių ir išorinių siūlelių morfologija (4.15 pav., 5–8 nuotraukos). Tik išorinėje GV-Co-ug bandinio dalyje esantys siūleliai yra visiškai padengti dendritiniu ir akytu Co sluoksniu, o vidinėje bandinio dalyje esantys siūleliai pasidengė tik atskiruose paviršiaus ploteliuose matoma kompaktiška danga bei netolygiai paviršiuje pasiskirsčiusiomis stambesnėmis Co dalelėmis. Kai cheminis kobaltavimas buvo atliekamas magnetine maišykle maišomame tirpale, ant išorinių ir vidinių GV-Co-m bandinio siūlelių nusėdusio Co dalelių ir jų agregatų morfologiniai skirtumai pastebimai sumažėja – tiek išorinius, tiek vidinius siūlelius dengia „kalafioro“ pavidalo agregatai, sudaryti iš sferinių grūdelių. Didesnio didinimo SEM nuotraukose matyti, jog ant vidinių bandinio siūlelių susiformavę sferiniai grūdeliai dar yra sudaryti iš plokštelių (lapelių) formos kristalitų (4.14 pav.). Kai GV modifikavimas buvo atliekamas srautiniame reaktoriuje, ant išorinių ir vidinių siūlelių nusodinto Co morfologiniai skirtumai GV-Co-sr bandinyje tapo beveik nepastebimi (4.16 pav.).

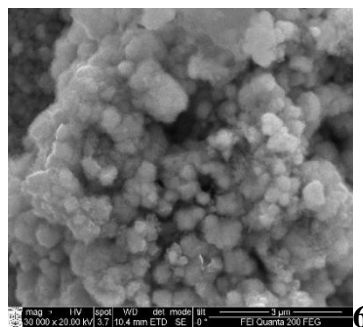
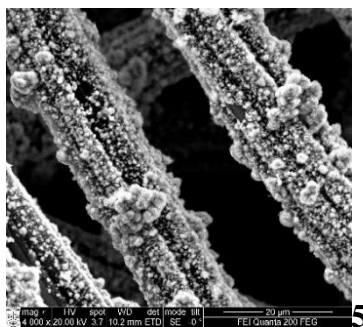
10 min Co išorė



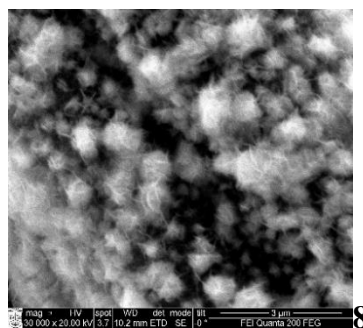
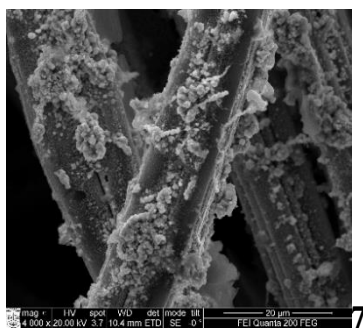
10 min Co vidus



60 min Co išorė

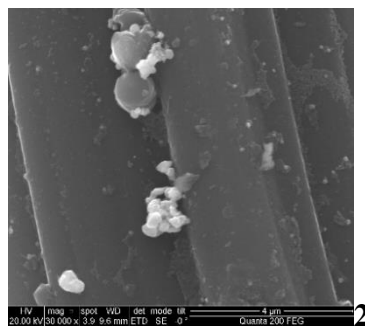
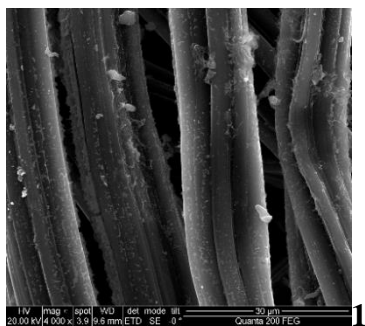


60 min Co vidus

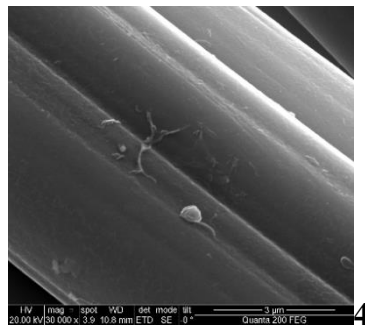
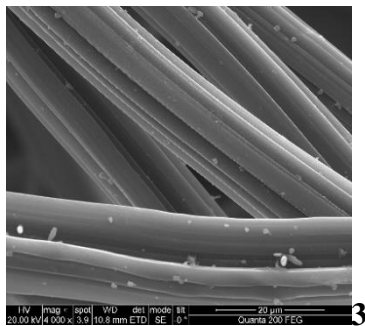


4.14 pav. GV-Co-m bandinių, gautų po 10 min (1–4) ir 60 min (5–8) žematemperūrio cheminio Co nusodinimo, išorinių (1, 2, 5, 6) ir vidinių (3, 4, 7, 8) siūlelių SEM nuotraukos, gautos esant 4000 (1, 3, 5, 7) ir 30 000 (2, 4, 6, 8) kartų didinimui

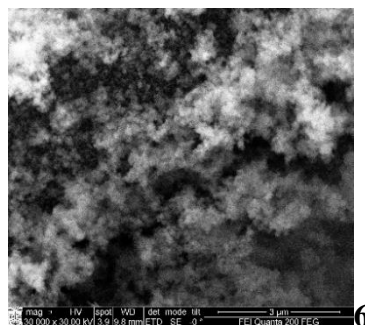
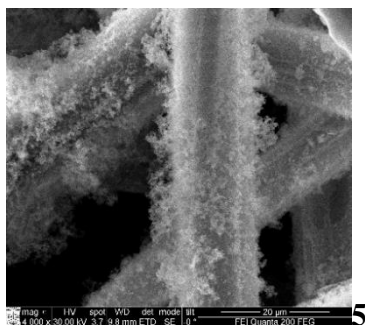
10 min Co išorė



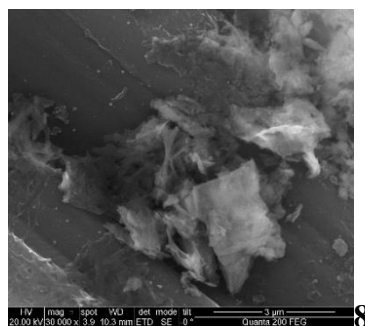
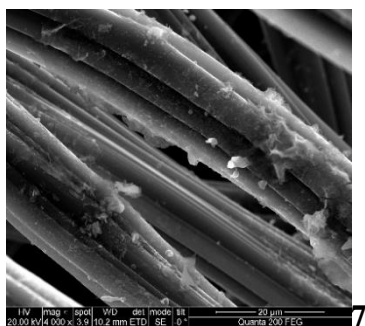
10 min Co vidus



60 min Co išorė

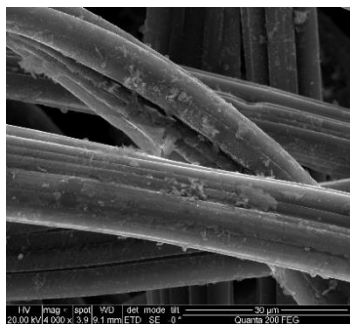


60 min Co vidus

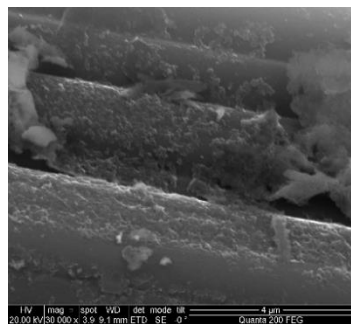


4.15 pav. GV-Co-ug bandinių, gautų po 10 min (1–4) ir 60 min (5–8) žematemperatūrio cheminio Co nusodinimo, išorinių (1, 2, 5, 6) ir vidinių (3, 4, 7, 8) siūlelių SEM nuotraukos, gautos esant 4000 (1, 3, 5, 7) ir 30 000 (2, 4, 6, 8) kartų didinimui

10 min Co išorė

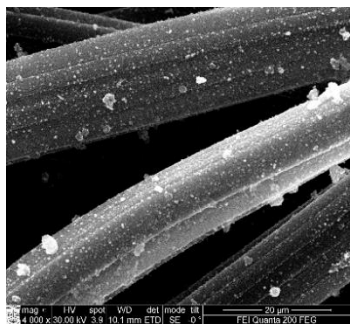


1

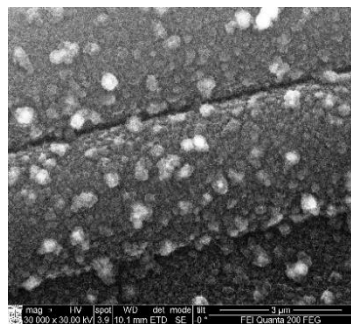


2

10 min Co vidus

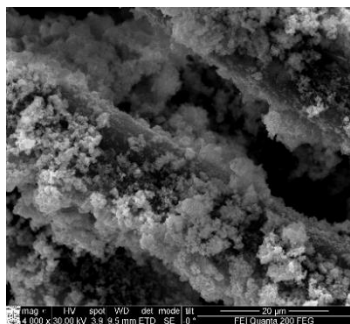


3

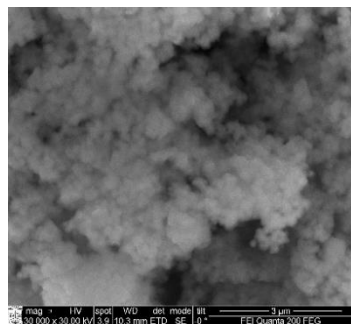


4

60 min Co išorė

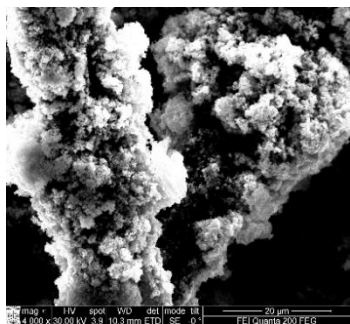


5

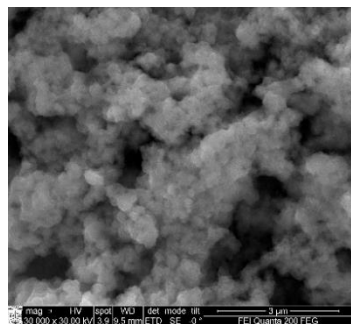


6

60 min Co vidus



7



8

4.16 pav. GV-Co-sr bandinių, gautų po 10 min (1–4) ir 60 min (5–8) žematemperatūrio cheminio Co nusodinimo, išorinių (1, 2, 5, 6) ir vidinių (3, 4, 7, 8) siūlelių SEM nuotraukos, gautos esant 4000 (1, 3, 5, 7) ir 30 000 (2, 4, 6, 8) kartų didinimui

Skirtingais būdais maišomame žematemperatūrio kobaltavimo tirpale 10 ir 60 min modifikuoto GV vidinių ir išorinių siūlelių paviršiaus elementinę sudėtį išsamiai leido įvertinti EDS analizė. GV-Co-m, GV-Co-ug ir GV-Co-sr bandinių vidinių bei išorinių siūlelių paviršiuje nusodintose dangose vyrauja Co. Tačiau dėl žematemperatūrio kobaltavimo tirpalo sudėties ypatumo (mažos Ni^{2+} jonų priedo koncentracijos), dangose taip pat yra aptinkama ir nedidelė koncentracija Ni (4.4 lentelė). Tiek dėl adsorbuotų ant metalinės dangos pirofosfato $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ir fosfinato H_2PO_2^- jonų, tiek dėl į nusodintą Co dangą įsiterpusio elementinio P, žematemperatūrio cheminio kobaltavimo tirpale modifikuotų GV-Co bandinių siūlelių paviršiuje taip pat aptinkama maža koncentracija P.

Kai Co nusodinimas atliekamas ultragarsu maišomame žematemperatūrio cheminio kobaltavimo tirpale, kuriame didžiausia Co ir Ni koncentracija nustatyta ant išorinių GV-Co-ug siūlelių paviršiaus, tuo tarpu ant vidinių siūlelių paviršiaus stebima apie 10 kartų mažesnė Co ir Ni koncentracija. Kobaltavimo tirpalą maišant su magnetine maišykle gaunamas tolygesnis nusėdusio Co ir Ni pasiskirstymas per visą GV-Co-m bandinio tūrį, o kai kobaltavimo tirpalas cirkuliuoja pro srautinį reaktorių, nusėdusių metalų koncentracijų skirtumas tarp vidinių ir išorinių GV-Co-sr bandinio dalių dar labiau sumažėja. Tai akivaizdžiai įrodo, jog priverstinė žematemperatūrio kobaltavimo tirpalo cirkuliacija pro modifikuojamą GV bandinį užtikrina geriausią reagentų prasiskverbimą (masių transportą) link vidinių GV siūlelių ir vienodesnį nusodinamo Co pasiskirstymą visame GV-Co-sr bandinio tūryje.

EDS analizė taip pat parodė (4.4 lentelė), kad pradiniu cheminio modifikavimo laikotarpiu (per pirmąsias 10 min), nepriklausomai nuo modifikavimo metu taikyto tirpalo maišymo režimo, ant vidinių ir išorinių siūlelių paviršiaus formuojasi dangos, kuriose nustatyti vidutiniai Co, Ni ir P atominių koncentracijų santykiai (Co:Ni:P) yra labai panašūs. Šis santykis GV-Co-m bandiniui apytiksliai lygus 2,6:1:0,5, GV-Co-ug bandiniui – 2,5:1:0,5, o GV-Co-sr bandiniui – 3,1:1:0,4. Bendra metalų (Co bei Ni) ir į juos įsiterpusio P koncentracija neviršijo 2 at. %, kai GV bandinys buvo modifikuojamas srautiniame reaktoriuje, o maišant tirpalą kitais būdais ji nesiekė ir 1 at. %. Po 60 min cheminio nusodinimo bendra nusėdusių metalų (Co ir Ni) atominė koncentracija aiškiai padidėjo. Ant GV-Co-m bandinio vidinių ir išorinių siūlelių nusėdusio Co ir Ni bendra koncentracija atitinkamai siekė 38,1 ir 55,4 at. %, ant GV-Co-ug bandinio vidinių ir išorinių siūlelių nusėdusio Co ir Ni bendra koncentracija atitinkamai siekė 1,7 ir 16,5 at. %, o ant GV-Co-sr bandinio vidinių ir išorinių siūlelių nusėdusio Co ir Ni bendra koncentracija atitinkamai buvo 37,8 ir 46,5 at. %. Ilgalais cheminis nusodinimas (60 min) taip pat pakeitė ant vidinių ir išorinių siūlelių nusėdusiose dangose aptinkamų Co, Ni ir P vidutinių atominių koncentracijų santykį Co:Ni:P. GV-Co-m ir GV-Co-sr bandiniuose išaugo Co koncentracija ir Co:Ni:P tapo atitinkami lygūs 5,7:1:0,2 bei 5:1:0,35, o GV-Co-ug bandinyje Co koncentracija nežymiai sumažėjo ir Co:Ni:P tapo lygus 2,8:1:0,4.

Išaugęs Co ir Ni atominių koncentracijų santykis (Co:Ni) GV-Co bandiniuose, gautuose po 60 min modifikavimo žematemperatūrio cheminio kobaltavimo tirpale,

palyginus su šiuo santykiu GV-Co bandiniuose, gautuose po 10 min modifikavimo, leidžia manyti, kad Ni²⁺ jonai bei jų redukcijos metu susidaręs elementinis Ni atlieka svarbų katalizinį vaidmenį Co²⁺ jonų redukcijos ir pradinių Co dangos kristalitų (užuomazgų) formavimosi bei augimo procese. Palyginti didelė O koncentracija ant visų GV-Co bandinių siūlelių paviršiaus gali būti nulemta pačių GV siūlelių paviršiaus ir ant jo nusėdusios Co dangos viršutinio sluoksnio oksidacijos bei deguonies turinčių anijonų adsorbcijos.

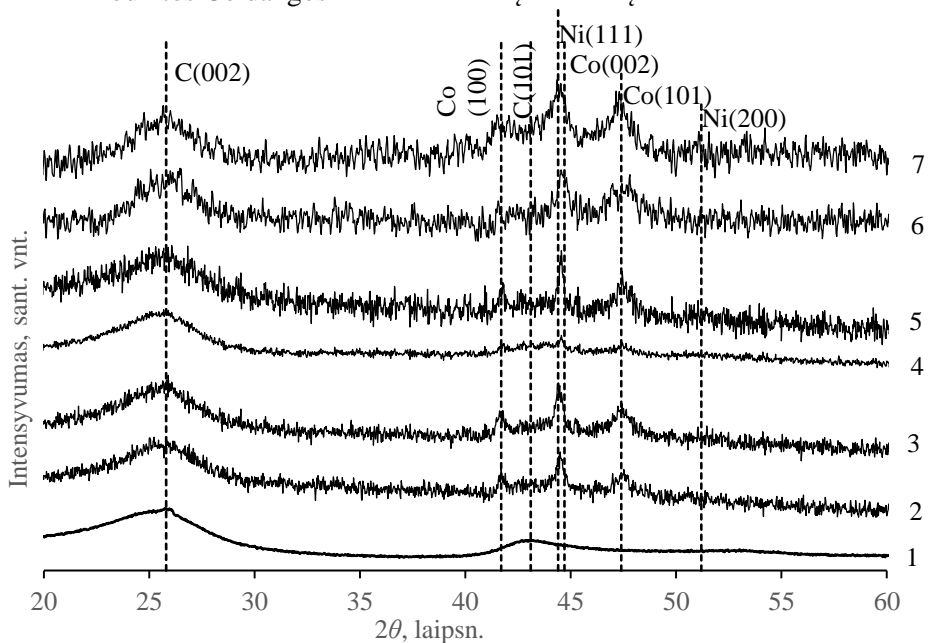
4.4 lentelė. GV-Co-m, GV-Co-ug ir GV-Co-sr bandinių, gautų po 10 min ir 60 min žematemperatūrio cheminio Co nusodinimo, išorinių ir vidinių siūlelių paviršiaus elementinė sudėtis, nustatyta EDS metodu

Bandinys	Proceso trukmė	Bandinio dalis	C, at. %	O, at. %	Co, at. %	Ni, at. %	P, at. %
GV-Co-m	10 min	Išorė	71,93	27,12	0,64	0,22	0,09
		Vidus	93,95	5,86	0,11	0,05	0,03
	60 min	Išorė	0,41	43,25	47,67	7,68	0,99
		Vidus	9,22	50,97	31,86	6,18	1,77
GV-Co-ug	10 min	Išorė	82,90	16,39	0,49	0,15	0,07
		Vidus	91,57	8,26	0,09	0,05	0,03
	60 min	Išorė	8,99	72,10	11,44	5,02	2,45
		Vidus	40,20	58,01	1,32	0,39	0,08
GV-Co-sr	10 min	Išorė	40,32	57,97	1,21	0,40	0,10
		Vidus	40,22	57,80	1,34	0,43	0,21
	60 min	Išorė	0,44	50,11	38,53	8,02	2,90
		Vidus	9,08	51,02	31,73	6,14	2,03

RDS analizė parodė GV-Co-m, GV-Co-ug bei GV-Co-sr bandinių, gautų po 60 min modifikavimo žematemperatūrio cheminio kobaltavimo tirpale, struktūros pokyčius (4.17 pav.), lyginant su nemodifikuotu GV. Nemodifikuoto GV rentgeno spindulių difraktogramoje (4.17 pav., 1 kreivė) stebimos tik dvi plačios smailės, kai $2\theta=26,0^\circ$ ir $2\theta=43,1^\circ$. Šios smailės atitinka difrakciją nuo heksagoninės struktūros grafitinės anglies kristalografinių plokštumų C(002) ir C(100) (JCPDS kortelės nr. 41-1487) [135, 136].

Naujų smailių atsiradimas rentgeno spindulių difraktogramose, gautose nuo vidinių ir išorinių GV-Co-m, GV-Co-ug bei GV-Co-sr bandinių dalių, rodo Co fazės buvimą ant modifikuoto GV siūlelių paviršiaus (4.17 pav., 2–7 kreivės). Difrakcijos smailės, stebimos esant $2\theta=41,7^\circ$, $2\theta=44,8^\circ$ ir $2\theta=47,6^\circ$, atitinkamai priskirtinos

atspindžiams nuo tankiosios sanglaudos heksagoninės gardelės struktūrą turinčio Co kristalografinių plokštumų Co(100), Co(002) ir Co(101) (JCPDS kortelės nr. 05-0727) [139, 140]. Būdingosios difrakcijos smailės, kurias galima būtų priskirti atspindžiams nuo šonuose centruotos kubinės gardelės struktūrą turinčio Ni kristalografinių plokštumų, nėra aiškiai stebimos. Apie Ni fazės buvimą galima netiesiogiai spręsti iš palyginti didesnio intensyvumo smailės, stebimos esant difrakcijos kampui $2\theta=44,6^\circ$. Šios smailės intensyvumo padidėjimą greičiausiai lemia įprastai vidutinio intensyvumo difrakcinės smailės dėl atspindžio nuo kristalografinių plokštumų Co(002) persiklojimas su Ni fazei būdinga intensyviausia difrakcijos smaile, kuri pasireiškia dėl atspindžio nuo kristalografinių plokštumų Ni(111). Atitinkamų smailių išplitimas taip pat rodo, kad GV turi amorfinę, o ant jo siūlelių paviršiaus nusodintos Co dangos – nanokristalinę struktūrą.



4.17 pav. Nemodifikuoto GV (1), GV-Co-m (2, 3), GV-Co-ug (4, 5) ir GV-Co-sr (6, 7) bandinių, gautų po 60 min žematemperatūrio cheminio Co nusodinimo, vidinių (2, 4, 6) ir išorinių (3, 5, 7) siūlelių rentgeno spindulių difraktogramos

Palyginus išorinių ir vidinių MGVS siūlelių paviršiaus rentgeno spindulių difraktogramas pastebėta, kad kiek intensyvesnės Co būdingosios smailės stebimos GV-Co-ug bandinio išorėje; tai sietina su gerokai didesne Co koncentracija ant šio bandinio išorinių siūlelių. O GV-Co-sr bandinio vidinių ir išorinių siūlelių rentgeno spindulių difraktogramose stebimų Co smailių intensyvumas yra panašiausias. Šie pastebėjimai dera su EDS analizės duomenimis, kurie parodo, jog ant tokio bandinio išorinių ir vidinių siūlelių yra aptinkama labai panaši bendra Co ir Ni koncentracija (4.4 lentelė). Be to, GV-Co-sr bandinio išorinių siūlelių difraktogramoje (4.17 pav., 7 difraktograma) išryškėja kita Ni(200) būdingoji smailė, esanti ties $2\theta=50,6^\circ$. Šios

smailės atsiradimą galėjo lemti EDS analizės metu aptikta didžiausia Ni atominė koncentracija tokio bandinio išorėje, palyginus ją su kitais GV-Co bandiniais.

Apibendrinus visų bandinių, gautų taikant skirtingus žematemperatūrio cheminio kobaltavimo tirpalo maišymo režimus, esant skirtingai modifikavimo trukmei, morfologijos, gravimetrinės, elementinės sudėties bei rentgeno spindulių struktūrinės analizės rezultatus, galima teigti, jog nuolatinė tirpalo cirkuliacija pro srautinį reaktorių su jame esančiu modifikuojamu GV lemia gana trumpą Co dangos užuomazgų (kristalitų) formavimosi trukmę pačioje proceso pradžioje, pakankamai didelį nusodinimo greitį bei tolygų metalo pasiskirstymą visame GV-Co-sr tūryje.

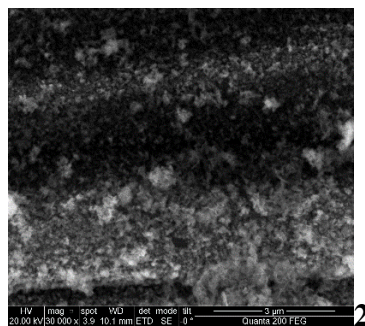
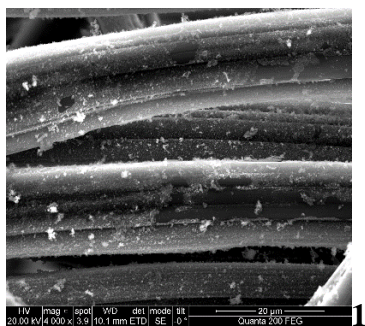
4.3.3. GV-Co-Ni morfologija ir struktūra

GV-Co-Ni-m (4.18 pav.), GV-Co-Ni-ug (4.19 pav.) bei GV-Co-Ni-sr (4.20 pav.) bandinių SEM analizė parodė, kad modifikuojant GV žematemperatūrio cheminio nusodinimo tirpale, turinčiame vienodas Co^{2+} ir Ni^{2+} jonų koncentracijas, jau po pirmųjų 10 min ant GV siūlelių aiškiai matoma nusodinta Co-Ni lydinio danga bei jos dariniai (atitinkamai 1–4 nuotraukos). Tai rodo, kad Co-Ni lydinio dangos užuomazgos (kristalitai) susiformuoja gerokai anksčiau (greičiau), ir tai lemia palankias sąlygas tolesnei Co^{2+} ir Ni^{2+} jonų katalizinei redukcijai iki elementinio Co bei Ni ir šių metalų lydinio dangos augimui. Ilgėjant modifikavimo trukmei (iki 60 min) išryškėja žvynelių ir lapelių pavidalo kristalitai, iš kurių formuojasi stambesni, rutuliukų formos (sferiniai) Co-Ni lydinio dangos agregatai. Tai ypač gerai matoma didesnio didinimo SEM nuotraukose (atitinkamai 6, 8 nuotraukos). Po ilgesnio modifikavimo atsiskleidžia ir skirtingų tirpalo maišymo būdų įtaka tolygesniam Co-Ni lydinio nusodinimui ir pasiskirstymui ant išorinių bei giliau esančių GV bandinio siūlelių.

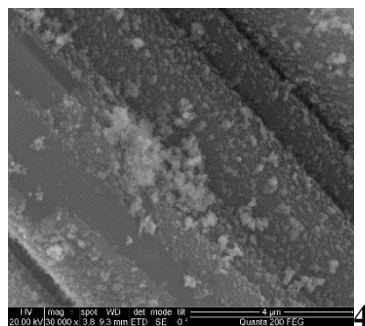
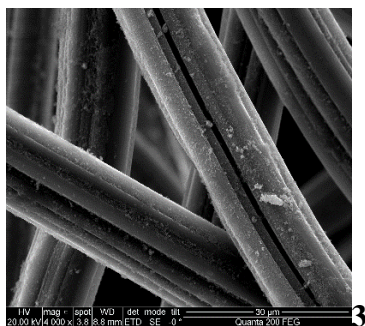
SEM analizės atskleidė, kad GV-Co-Ni-ug bandinys, gautas 60 min ultragarsu maišomame žematemperatūrio cheminio Co-Ni lydinio nusodinimo tirpale, pasižymi skirtinga vidinės ir išorinės dalių siūlelių paviršiaus morfologija (4.19 pav., 5–8 nuotraukos). Išorinėje GV-Co-Ni-ug bandinio dalyje esantys siūleliai yra visiškai padengti plokštelių formos Co ir Ni sluoksniu, o vidinėje bandinio dalyje esantys siūleliai padengti tik individualiomis Co ir Ni dalelėmis. Kai Co-Ni nusodintas dėl magnetinės maišyklės poveikio, morfologiniai skirtumai tarp išorinių ir vidinių gijų GV-Co-Ni-m bandinyje labai sumažėja (4.18 pav.), o srautiniame reaktoriuje gautame GV-Co-Ni-sr bandinyje (4.20 pav.) šie skirtumai tampa beveik nepastebimi, kaip ir GV-Co-sr bandinio atveju.

Taip pat nustatyta, kad nusodinimo reakcijos trukmė turi įtakos kristalų formai ir dydžiui. SEM analizės rezultatai atskleidė, kad po 10 min vyrauja tiek pavieniai plokštelių formos kristalai, tiek jų smulkūs aglomeratai. Ilginant išlaikymo trukmę iki 60 min intensyviai vyksta stambesnės, rutulinės struktūros kristalizacijos procesai.

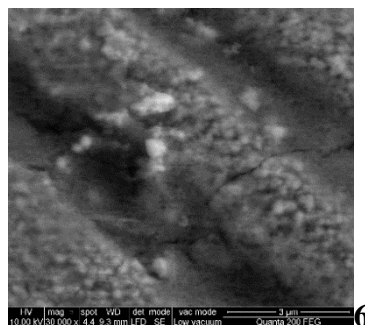
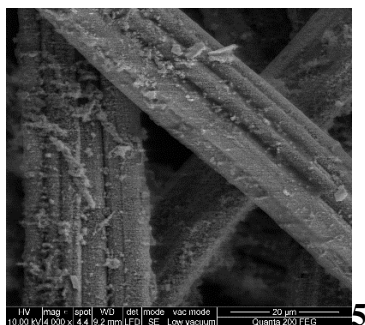
10 min Co-Ni išorė



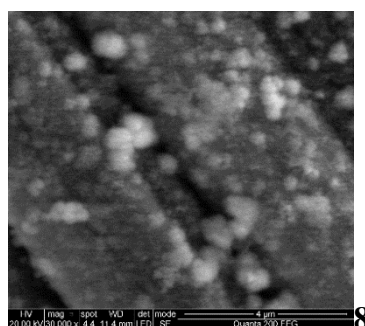
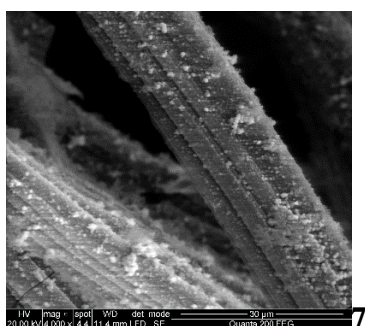
10 min Co-Ni vidus



60 min Co-Ni išorė

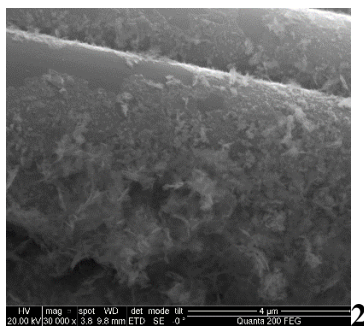
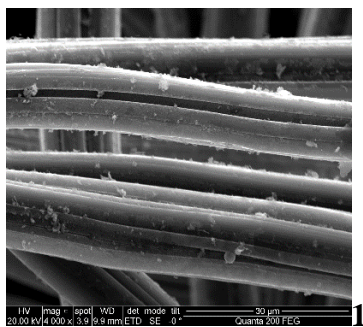


60 min Co-Ni vidus

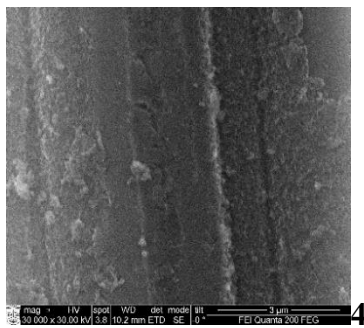
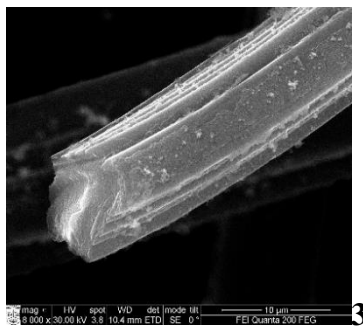


4.18 pav. GV-Co-Ni-m bandinių, gautų po 10 min (1–4) ir 60 min (5–8) žematemperatūrio cheminio Co-Ni nusodinimo, išorinių (1, 2, 5, 6) ir vidinių (3, 4, 7, 8) siūlelių SEM nuotraukos, gautos esant 4000 (1, 3, 5, 7) ir 30 000 (2, 4, 6, 8) kartų didinimui

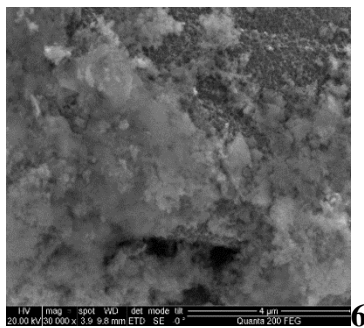
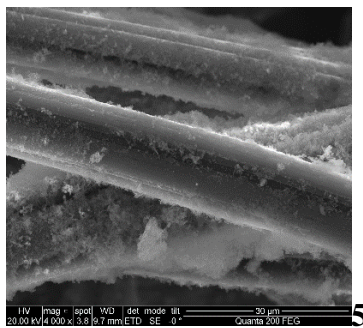
10 min Co-Ni išorė



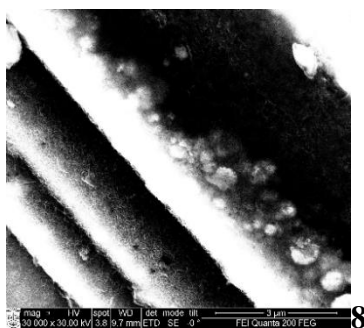
10 min Co-Ni vidus



60 min Co-Ni išorė

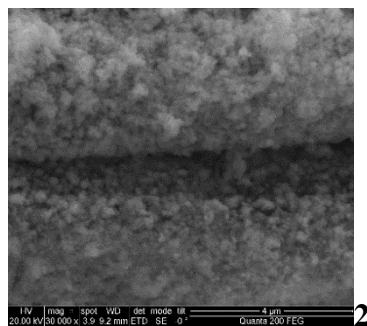
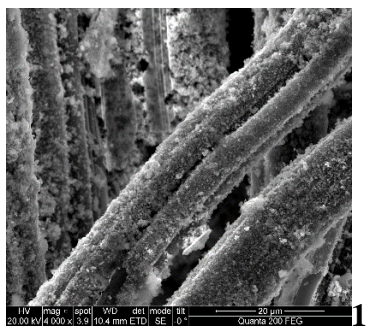


60 min Co-Ni vidus

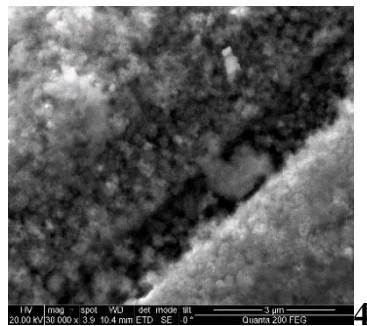
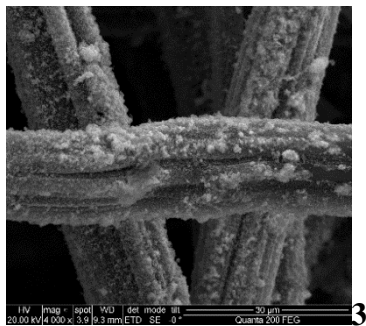


4.19 pav. GV-Co-Ni-ug bandinių, gautų po 10 min (1–4) ir 60 min (5–8) žematemperatūrio cheminio Co-Ni nusodinimo, išorinių (1, 2, 5, 6) ir vidinių (3, 4, 7, 8) siūlelių SEM nuotraukos, gautos esant 4000 (1, 3, 5, 7) ir 30 000 (2, 4, 6, 8) kartų didinimui

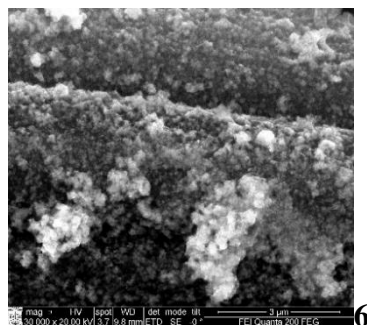
10 min Co-Ni išorė



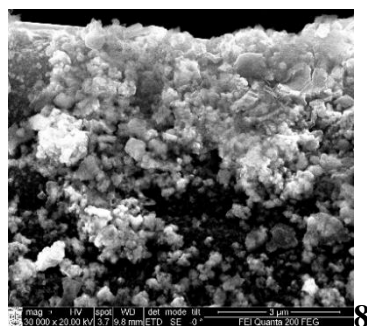
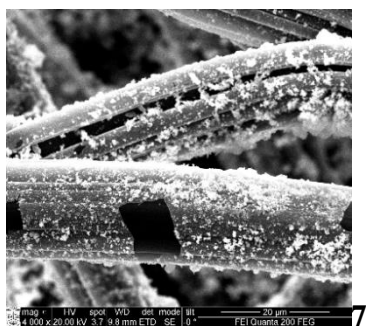
10 min Co-Ni vidus



60 min Co-Ni išorė



60 min Co-Ni vidus



4.20 pav. GV-Co-Ni-sr bandinių, gautų po 10 min (1–4) ir 60 min (5–8) žematemperatūrio cheminio Co-Ni nusodinimo, išorinių (1, 2, 5, 6) ir vidinių (3, 4, 7, 8) siūlelių SEM nuotraukos, gautos esant 4000 (1, 3, 5, 7) ir 30 000 (2, 4, 6, 8) kartų didinimui

Elektroninės dispersinės spektroskopijos analizės rezultatai (4.5 lentelė) patvirtino panašų Co-Ni dalelių pasiskirstymą ant vidinių ir išorinių dalių GV-Co-Ni-m, GV-Co-Ni-ug bei GV-Co-Ni-sr bandiniuose, kaip ir SEM analizės rezultatai.

Kai cheminis Co-Ni nusodinimas atliktas su ultragarsu modifikuojant GV cheminiu Co ir Ni nusodinimo tirpalu, didžiausia Co ir Ni koncentracija aptinkama ant išorinių GV-Co-Ni-ug gijų paviršiaus, o ant vidinių gijų paviršiaus pasireiškia apie 30 kartų mažesnė Co ir Ni dalelių koncentracija. Elektrolitą maišant su magnetine maišykle, gaunamas tolygesnis šių dalelių pasiskirstymas, o srautiniu režimu skirtumo tarp vidinių ir išorinių modifikuoto GV bandinio dalių beveik nelieka. Tai tikriausiai susiję su geresniu reagentų įsiskverbimu (masės transporto) užtikrinimu link vidinių gijų ir vienodesniu nusodintų Co bei Ni dalelių pasiskirstymu visame GV-Co-Ni-sr bandinio tūryje. EDS analize (4.5 lentelė) taip pat nustatyta, kad per pradinį cheminio modifikavimo laikotarpį (per pirmąsias 10 min) susiformavusi danga sudaryta iš kobalto, nikelio ir fosforo mišinio, kuriam nustatytas vidutinis atominis santykis Co:Ni:P, gautas pilnutinio pratekėjimo–srautiniu režimu, apytiksliai lygus ~1,2:1:0,12. Elektrolitą maišant su magnetine maišykle ~ 1,1:1:0,48, o su ultragarsu ~ 1,05:1:0,68. Bendra metalų ir įtraukto P pėdsakų koncentracija siekė 27,5 at. % su srautiniu režimu, o su kitais maišymo režimais siekė gerokai mažiau: 4,23 at. % maišant su magnetine maišykle, su ultragarsiniu režimu – 5,72 at. %. Po 1 h cheminės modifikacijos bendra Co ir Ni atominė koncentracija pastebimai padidėjo ir atitinkamai ant bandinio vidaus bei išorės gijų siekė nuo 34 iki 38,5 at. % maišant su magnetine maišykle, o nuo 1 iki 30 at. % su ultragarsiniu maišymu ir nuo 45,1 iki 42,1 at. % su srautiniu režimu. Tačiau ilgalaikis cheminis nusodinimas padidino atominį kobalto ir fosforo koncentracijos santykį Co:Ni:P iki ~0,95:1:0,5 maišant su magnetine maišykle, o su ultragarsiniu maišymu nežymiai sumažino iki ~1,18:1:0,1 ir padidino iki ~1,2:1:0,1 su srautiniu režimu.

Didesnė atominė Ni frakcija bendrame Co-Ni lydinyje, gautame po pirmų 10 min, rodo, kad Ni²⁺ jonai atlieka svarbų vaidmenį pirminių užuomazgų formavimosi ir jų augimo procese chemiam Co-Ni lydinio dangos nusėdimui. Be to, buvo pastebėta, kad ilgiau trunkantis nusodinimas leidžia visiškai padengti GV gijas Co-Ni lydinio danga ir kartu sumažėja anglies koncentracija ant GV-Co-Ni-m, GV-Co-Ni-ug bei GV-Co-Ni-sr bandinių gijų. O palyginti didelė deguonies koncentracija ant šių bandinių gijų paviršiaus gali būti susijusi su oksiduotu paviršutiniu Co-Ni lydinio sluoksniu.

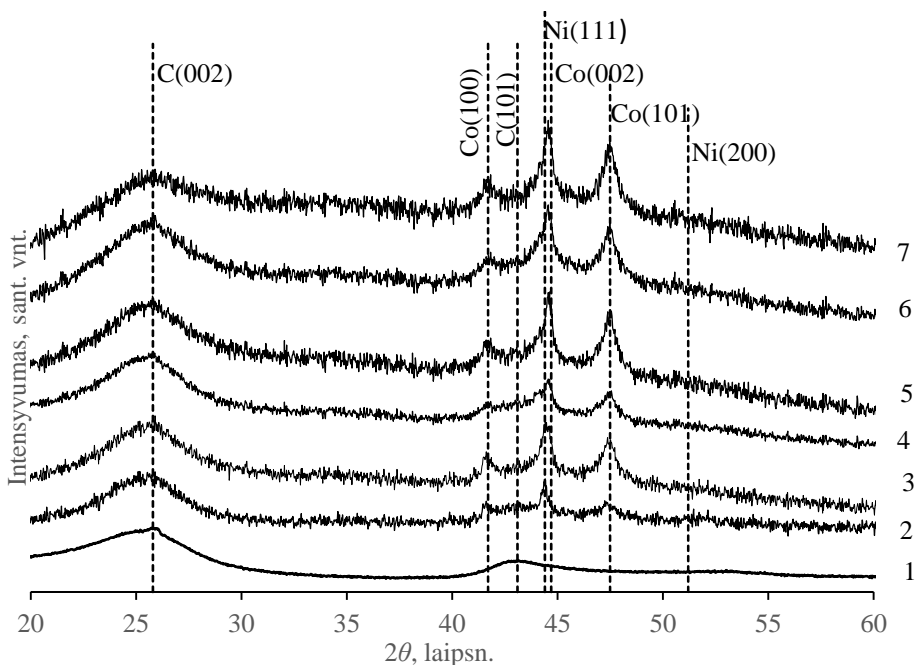
GV ir GV-Co-Ni-m, GV-Co-Ni-ug bei GV-Co-Ni-sr rentgeno spindulių difraktogramose (4.21 pav.) taip pat stebimos dvi plačios ir intensyvios C(002) ir C(100) smailės prie 26,0° ir 43,1°, kurios atitinka grafito formos anglies heksagoninės (šešiakampio) struktūros plokštumos atspindžius (JCPDS kortelės nr. 41-1487) [135, 136]. GV-Co-Ni-m, GV-Co-Ni-ug bei GV-Co-Ni-sr vidinių ir išorinių bandinių dalių difraktogramoje (4.21 pav., 2–7 kreivės) papildomai atsiranda naujų smailių: Co(100), Co(002) ir Co(101) esant atitinkamiems 41,7°, 44,8° ir 47,6° difrakcijos kampams.

Šios smailės būdingos glaudžiai supakuotos heksagoninės struktūros kobalto gardelei. Be jau minėtų Co smailių, dar stebimos neintensyvios Ni gardeles smailės: Ni(111) ir (200), atitinkančios 44,6° ir 51,2° difrakcijos kampus [139, 140]. Iš jų viena smailė, kurios difrakcijos intensyvumas yra lygus 44,6°, galimai atitinka Ni FCC gardele, bet ir ši sutampa, todėl tikriausiai persidengia su Co(002) ir Ni(111) atspindžiais. Atitinkamų viršūnių išplėtimas rodo GV ir Co-Ni lydinio dangos amorfinį arba nanokristalinį pobūdį.

4.5 lentelė. GV-Co-Ni-m, GV-Co-Ni-ug ir GV-Co-Ni-sr bandinių, gautų po 10 min ir 60 min žematemperatūrio cheminio Co-Ni nusodinimo, išorinių ir vidinių siūlelių paviršiaus elementinė sudėtis, nustatyta EDS metodu

Bandinys	Proceso trukmė	Bandinio dalis	C, at. %	O, at. %	Co, at. %	Ni, at. %	P, at. %
GV-Co-Ni-m	10 min	Išorė	71,09	25,44	1,48	1,36	0,63
		Vidus	86,56	12,68	0,32	0,28	0,16
	60 min	Išorė	17,82	41,73	18,56	19,95	1,94
		Vidus	29,25	35,32	16,71	17,27	1,45
GV-Co-Ni-ug	10 min	Išorė	64,64	30,12	2,01	1,88	1,35
		Vidus	86,27	13,25	0,19	0,21	0,08
	60 min	Išorė	30,50	38,09	16,19	13,66	1,56
		Vidus	43,22	55,57	0,51	0,49	0,20
GV-Co-Ni-sr	10 min	Išorė	75,79	18,87	2,58	2,49	0,27
		Vidus	38,62	39,23	11,14	9,71	1,30
	60 min	Išorė	14,52	41,09	22,38	19,72	2,29
		Vidus	19,53	32,92	25,85	19,27	2,43

Kobaltui ir nikeliui priskirtinų smailių didesnis intensyvumas stebimas GV-Co-Ni-m ir GV-Co-Ni-ug bandinių išorinių gijų paviršiaus rentgeno spindulių difraktogramose, lyginant su vidinių gijų difraktogramomis. Tai sietina su didesne šių metalų koncentracija šitų bandinių gijų paviršiuje. O GV-Co-Ni-sr bandinių vidinių ir išorinių gijų paviršiaus rentgeno spindulių difraktogramose kobaltui ir nikeliui priskirtinų smailių intensyvumas yra gerokai panašesnis, tai sutampa su EDS analizės duomenimis, pagal kuriuos šiame bandinyje išorinių ir vidinių gijų paviršiuje nusėdęs panašus bendras metalų kiekis (4.5 lentelė).



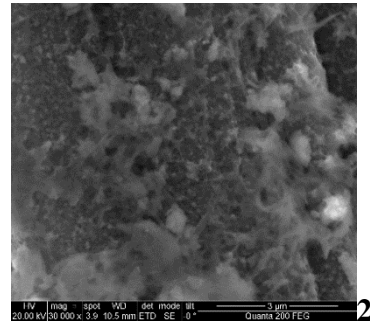
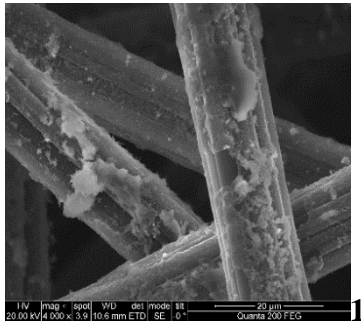
4.21 pav. Nemodifikuoto GV (1), GV-Co-Ni-m (2, 3), GV-Co-Ni-ug (4, 5) ir GV-Co-Ni-sr (6, 7) bandinių, gautų po 60 min žematemperatūrio cheminio Co-Ni nusodinimo, vidinių (2, 4, 6) ir išorinių (3, 5, 7) siūlelių rentgeno spindulių difraktogramos

4.3.4. GV-Ni morfologija ir struktūra

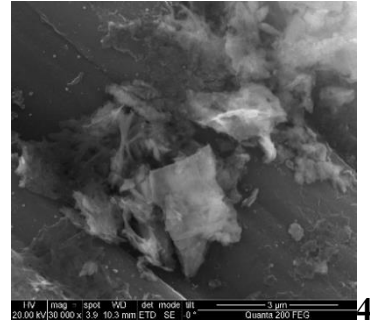
GV-Ni-sr bandinyje modifikavimo reakcija vyksta labai intensyviai per pirmąsias 7–10 min, o staigiai susiformavęs Ni nusėda ne tik ant bandinio, kurio tarpus tarp GV siūlelių visiškai užpildo, bet ir ant aparatūros sienelių bei dalis plūduriuoja nuolat tekančiame tirpale. Dėl užkimšto bandinio reaktoriuje susidaro slėgis, todėl tokio tirpalo nusodinimo reakcija srautiniame reaktoriuje galima tik 10 min. Šio bandinio SEM analizės rezultatai (4.24 pav.) atskleidė, kad susiformavusi rutulinė morfologija, o danga ne tik gausiai nusėdusi ant išorinių GV gijų, bet ir visiškai užpildžiusi vidinius bandinio sluoksnius bei tarpus tarp jų.

GV-Ni-m (4.22 pav.) bei GV-Ni-ug (4.23 pav.) bandinių SEM analizės rezultatai parodė, kad proceso trukmė neturėjo didelės įtakos dangos tolygiam pasidengimui per visą bandinio tūrį ir jau per pirmąsias 10 min (atitinkamai 1–4 nuotraukos) vyksta spartus chemiškai nusėdusio Ni dangos augimas, kuris sąlygoja rutulinę morfologijos formavimąsi. Sferinio pavidalo Ni grūdėliai vienodai aiškiai pastebimi po ilgalaikio (iki 1 h) GV-Ni bandinio gijų modifikavimo, kuris atsiskleidžia ir hidrodinaminės įtakos poveikį tolygesniam Ni lydinio nusėdimui gilesniuose šių GV bandinių sluoksniuose.

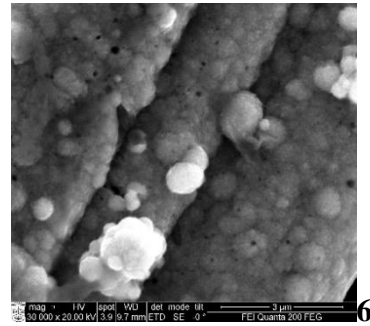
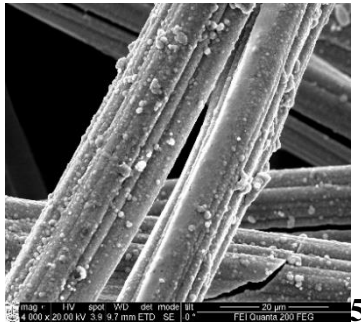
10 min Ni išorė



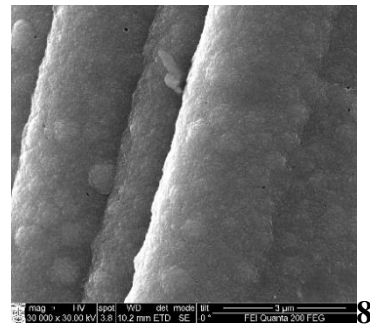
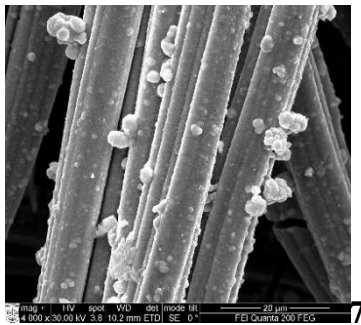
10 min Ni vidus



60 min Ni išorė

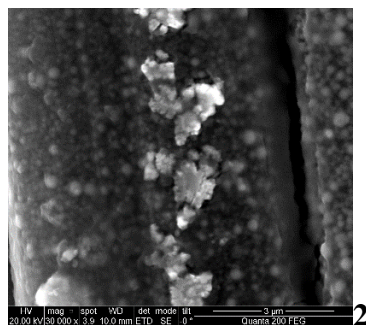
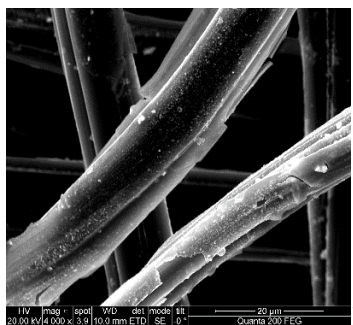


60 min Ni vidus

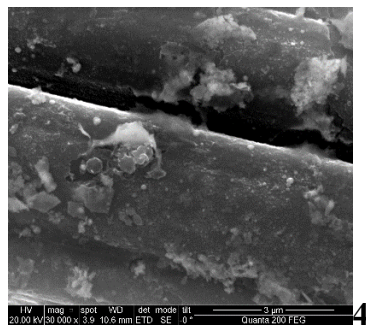
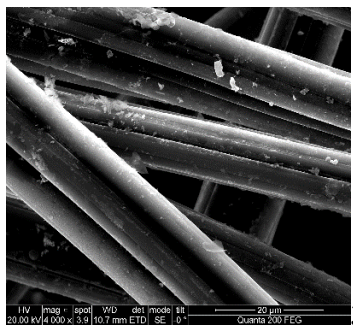


4.22 pav. GV-Ni-m bandinių, gautų po 10 min (1–4) ir 60 min (5–8) žematemperatūrio cheminio Ni nusodinimo, išorinių (1, 2, 5, 6) ir vidinių (3, 4, 7, 8) siūlelių SEM nuotraukos, gautos esant 4000 (1, 3, 5, 7) ir 30 000 (2, 4, 6, 8) kartų didinimui

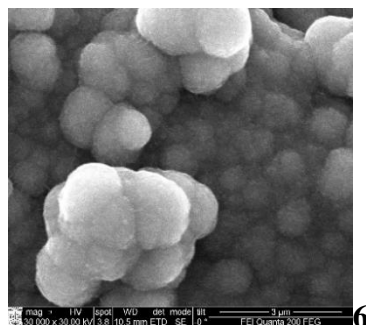
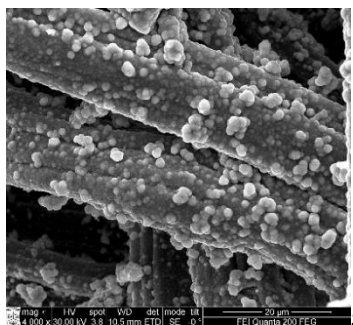
10 min Ni išorė



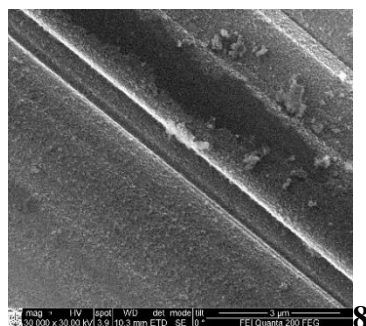
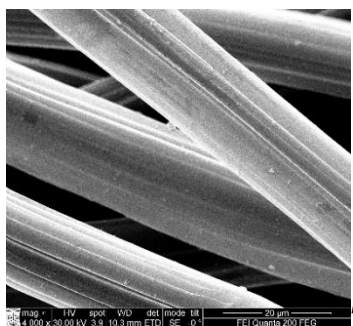
10 min Ni vidus



60 min Ni išorė

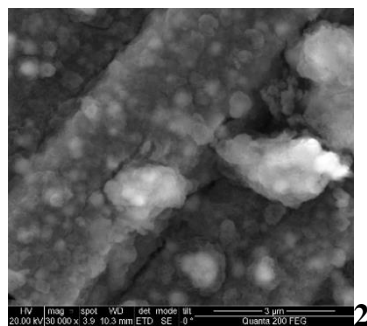
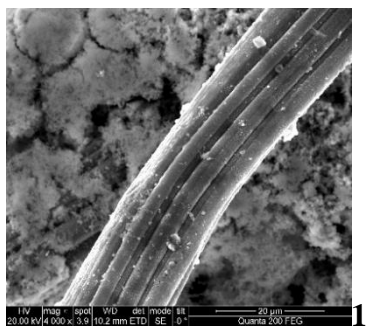


60 min Ni vidus

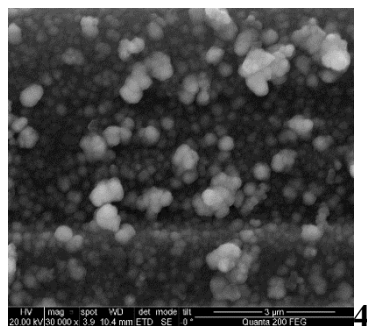
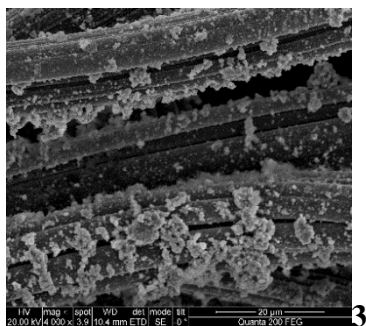


4.23 pav. GV-Ni-ug bandinių, gautų po 10 min (1–4) ir 60 min (5–8) žematemperatūrio cheminio Ni nusodinimo, išorinių (1, 2, 5, 6) ir vidinių (3, 4, 7, 8) siūlelių SEM nuotraukos, gautos esant 4000 (1, 3, 5, 7) ir 30 000 (2, 4, 6, 8) kartų didinimui

10 min Ni išorė



10 min Ni vidus



4.24 pav. GV-Ni-sr bandinių, gautų po 10 min (1–4) žematemperatūrio cheminio Ni nusodinimo, išorinių (1, 2) ir vidinių (3, 4) siūlelių SEM nuotraukos, gautos esant 4000 (1, 3) ir 30 000 (2, 4) kartų didinimui

SEM analizės rezultatai atskleidė, kad GV-Ni-ug bandinys, gautas 60 min su ultragarsu modifikuojant GV cheminiu Ni nusodinimo tirpalu, taip pat pasižymi skirtinga vidinių ir išorinių modifikuoto GV bandinio dalių gijų paviršiaus morfologija (4.23 pav., 5–8 nuotraukos). Išorinėje GV-Ni-ug bandinio dalyje esančios gijos yra visiškai padengtos sferinio pavidalo Ni grūdelių sluoksniu, o vidinėje bandinio dalyje esantys siūleliai atskleidžia tik atsitiktinai išsklaidytas, pavienes sferines Ni daleles. Kai cheminis Ni nusodinimas buvo atliktas dėl magnetinės maišyklės poveikio, nusėdusių Ni dalelių morfologiniai skirtumai tarp išorinių ir vidinių gijų GV-Ni-m bandinyje pastebimai sumažėjo (4.22 pav.).

EDS analizės rezultatai (4.6 lentelė) patvirtino panašų Ni dalelių pasiskirstymą ant vidinių ir išorinių dalių GV-Ni-m, GV-Ni-ug bei GV-Ni-sr bandiniuose, kaip ir SEM analizės rezultatai.

Kai cheminis Ni nusodinimas atliktas ultragarsu, didžiausia Ni koncentracija randama ant išorinių GV-Ni-ug gijų paviršiaus, o ant vidinių gijų paviršiaus stebima daugiau nei 100 kartų mažesnė Ni dalelių koncentracija. Elektrolitą maišant su magnetine maišykle, gaunamas tolygesnis šių dalelių pasiskirstymas, o srautiniu režimu skirtumo tarp vidinių ir išorinių modifikuoto GV bandinio dalių beveik nelieka.

EDS analize (4.6 lentelė) taip pat nustatyta, kad per pirmąsias 10 min visame bandinyje susiformavusi danga, sudaryta iš nikelio ir fosforo mišinio, kuriam nustatytas vidutinis atominis santykis Ni:P, gautas elektrolitą maišant su magnetine maišykle, apytiksliai lygus ~13,7:1, maišant ultragarsu ~7,7:1, maišant pilnutinio pratekėjimo–srautiniu režimu ~26,1:1. Bendra metalo ir įsiterpusio P koncentracija visame bandinyje neviršijo 127 at. % elektrolitą maišant su magnetine maišykle, taikant ultragarsinį maišymą nesiekė 17 at. %. Maišant srautiniu režimu pasiekė tik 90 at. %, galimai dėl to, kad metalo paviršius oksidavosi; tai patvirtina ir išaugusi deguonies koncentracija. Po 1 h cheminio modifikavimo, bendra Ni atominė koncentracija aiškiai padidėjo ir atitinkamai ant bandinio vidaus bei išorės gijų siekė nuo 76,15 iki 81,25 at. % maišant su magnetine maišykle, o taikant ultragarsinį maišymą nuo 0,62 iki 66,68 at. %. Tačiau ilgalaikis cheminis nusodinimas padidino atominį nikelio ir fosforo koncentracijos santykį Ni:P iki ~29,5:1 maišant ultragarsiniu režimu, o maišant su magnetine maišykle nežymiai sumažino iki ~12,9:1.

4.6 lentelė. GV-Ni-m, GV-Ni-ug ir GV-Ni-sr bandinių, gautų po 10 min ir 60 min žematemperatūrio cheminio Ni nusodinimo, išorinių ir vidinių siūlelių paviršiaus elementinė sudėtis, nustatyta EDS metodu

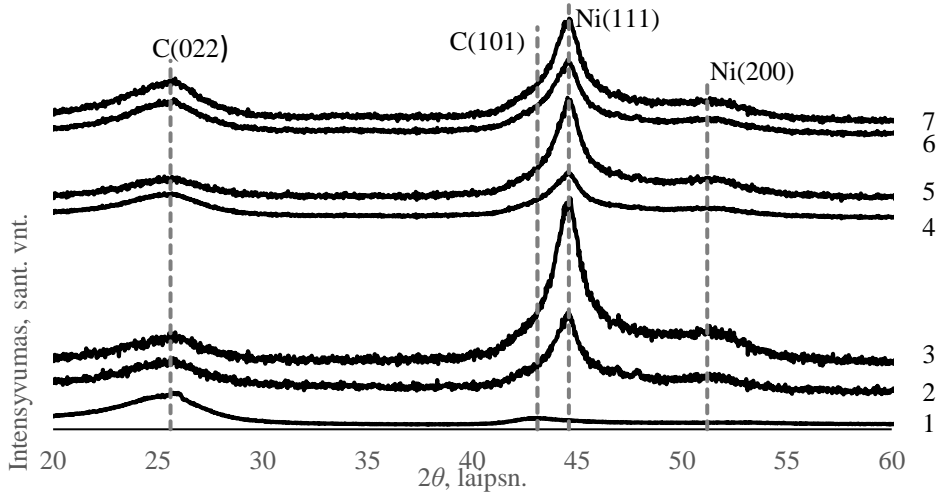
Bandinys	Proceso trukmė	Bandinio dalis	C, at. %	O, at. %	Ni, at. %	P, at. %
GV-Ni-m	10 min	Išorė	5,38	27,29	65,29	2,04
		Vidus	8,71	31,54	53,16	6,59
	60 min	Išorė	0,08	13,71	81,25	4,96
		Vidus	10,07	6,56	76,15	7,22
GV-Ni-ug	10 min	Išorė	50,86	32,98	14,31	1,85
		Vidus	99,68	0,05	0,22	0,05
	60 min	Išorė	0,92	30,23	66,68	2,17
		Vidus	86,51	12,76	0,62	0,11
GV-Ni-sr	10 min	Išorė	21,22	35,65	42,07	1,06
		Vidus	24,23	29,19	44,33	2,25

Didesnė atominė Ni masės dalis bendrame Ni lydinyje, gautame po pirmų 10 min rodo, kad Ni²⁺ jonai atlieka svarbų vaidmenį pirminių užuomazgų formavimosi ir jų augimo procese cheminiam Ni dangos nusėdimui. Be to, buvo pastebėta, kad ilgiau trunkantis nusodinimas leidžia visiškai padengti GV gijas Ni lydinio danga, ir kartu

sumažėja anglies koncentracija ant GV-Ni-m, GV-Ni-ug bei GV-Ni-sr bandinių gijų. O palyginti didelė deguonies koncentracija ant šių bandinių gijų paviršiaus gali būti susijusi su oksiduotu viršutiniu Ni lydinio sluoksniu.

GV rentgeno spindulių difraktogramoje (4.25 pav., 1 kreivė) aiškiai matomos amorfinei angliai būdingos smailės C(002) ir C(100) esant atitinkamiems $26,6^\circ$ ir $42,5^\circ$ difrakcijos kampams [135, 136], o GV-Ni-m, GV-Ni-ug bei GV-Ni-sr rentgeno spindulių difraktogramose aiškiai matoma tik viena amorfinei angliai būdinga smailė C(002) esant $26,6^\circ$ difrakcijos kampui, antra C(100), atitinkanti $42,5^\circ$ difrakcijos kampą, sutampa ir todėl tikriausiai persidengia su intensyvia Ni(111) smaile, esančia ties $44,6^\circ$ difrakcijos kampu [139, 140].

Greta šių smailių, GV-Ni-m, GV-Ni-ug bei GV-Ni-sr bandinių vidinių ir išorinių gijų paviršiaus rentgeno spindulių difraktogramose yra stebimos gerokai mažesnio intensyvumo centruotosios bazės struktūros Ni gardelei būdinga smailė Ni (200), atitinkanti $51,2^\circ$ difrakcijos kampą (4.25 pav.). Nikeliui priskirtinų smailių didesnis intensyvumas stebimas GV-Ni-m ir GV-Ni-ug bandinių išorinių gijų paviršiaus rentgeno spindulių difraktogramose, lyginant su vidinėmis gijomis. Tai sietina su atitinkamai 1,5 ir 110 kartų didesne nikelio koncentracija (4.6 lentelė) šių bandinių gijų paviršiuje. O GV-Ni-sr bandinių vidinių ir išorinių gijų paviršiaus rentgeno spindulių difraktogramose nikelio priskirtinų smailių intensyvumas yra gerokai panašesnis nei kituose Ni elektrolitu modifikuotų GV bandinių vidinių ir išorinių gijų paviršiuje; tai sutampa su EDS analizės duomenimis, pagal kuriuos šiame bandinyje išorinių ir vidinių gijų paviršiuje nusėdęs panašus Ni kiekis (4.6 lentelė).



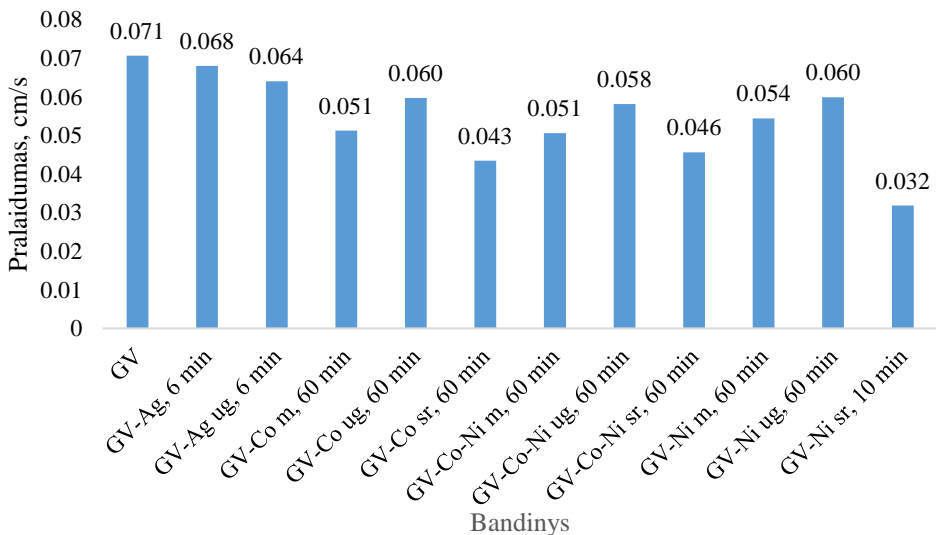
4.25 pav. Nemodifikuoto GV (1), GV-Ni-m (2, 3), GV-Ni-ug (4, 5) ir GV-Ni-sr (6, 7) bandinių, gautų po 10 min (GV-Ni-sr) ir 60 min (GV-Ni-m, GV-Ni-ug) žematemperatūrio cheminio Ni nusodinimo, vidinių (2, 4, 6) ir išorinių (3, 5, 7) siūlelių rentgeno spindulių difraktogramos

Lyginant su kitais elektrolito maišymo režimuose gautais bandiniais (GV-Ni-sr, GV-Co-sr ir GV-Co-Ni-sr), išsamus apibūdinimas rodo, kad nuolatinis srautas su cheminiu nusodinimo tirpalu visame modifikuojamame GV bandinyje lėmė gana trumpą užuomazgų susiformavimo laiką, pakankamai didelę nusodinimo spartą tolygiai Ni dangai visame modifikuoto GV-Ni-sr tūryje.

Ekspirimentų metu taip pat pastebėta, kad GV-Co, GV-Co-Ni ir GV-Ni bandinius veikia nuolatinis magnetas. Kadangi žinoma, jog kobaltui ir nikeliui būdingos feromagnetinės savybės [88], tai gali būti vienas iš paprasčiausių būdų, leidžiančių preliminariai įvertinti, ar GV gijų paviršiuje yra nusodinto Co arba Ni.

4.4. Nemodifikuoto ir modifikuoto GV pralaidumas skysčiui

Krintančio skysčio pralaidumo testas yra bendras laboratorinis metodas, taikomas nustatyti skysčio pratekėjimui (pralaidumui) akytose medžiagose su vidutinio ir mažo smulkumo poromis, pavyzdžiui, dumblo ar molio pralaidumui. Šis bandymo metodas gali būti taikomas nesuardytos struktūros mėginyje.



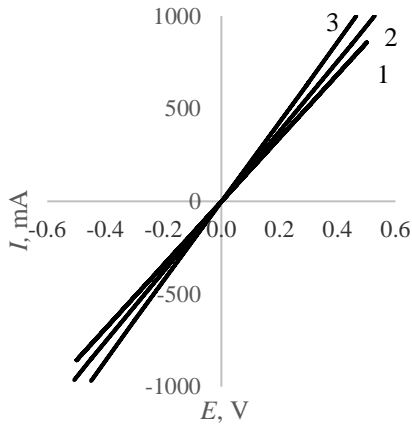
4.26 pav. Nemodifikuoto ir skirtingais metalais modifikuotų GV bandinių pralaidumo skysčiui priklausomybė nuo modifikavimo sąlygų

Kaip matyti iš 4.26 paveikslo, nemodifikuoto GV bandinys pasižymi didžiausiu skysčio (distiliuoto vandens) pralaidumu, lyginant su Ag, Co, Ni bei Co-Ni lydiniais modifikuotų GV bandinių, gautų vykdant cheminį šių metalų nusodinimą skirtingais būdais maišomuose tirpaluose, pralaidumu skysčiui. Mažiausiu pralaidumu pasižymi GV-Ni-sr bandinys, gautas po 10 min cheminio Ni nusodinimo ant GV siūlelių srautiniame reaktoriuje. Šiam bandiniui būdinga gan didelė ant GV siūlelių nusėdusio metalo masės dalis, tai greičiausiai lėmė pastebimą tarpų bei kanalų tarp siūlelių susiaurėjimą ir skysčio pratekėjimo (prasiskverbimo) pablogėjimą. Kadangi

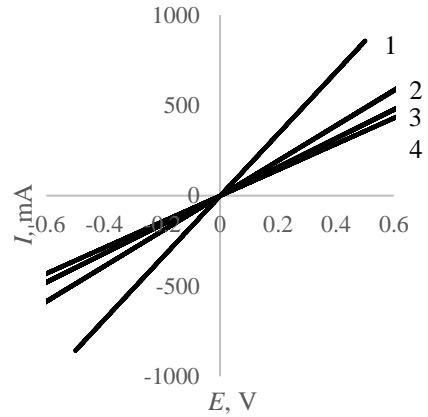
pastebėta, jog nuolatinė cheminio nusodinimo tirpalo cirkuliacija pro srautiniame reaktoriuje esantį GV bandinį užtikrina geriausių reagentų prasiskverbimą į gilesnius modifikuojamo GV bandinio sluoksnius ir lemia tolygų nusodinamų metalų pasiskirstymą per visą bandinio tūrį bei didžiausių nusodintų metalų masės dalį jame, todėl tiek Co, tiek Co-Ni lydinio modifikuotų bandinių, gautų po 60 min taikant šį tirpalų maišymo režimą, išmatuoti pralaidumai skysčiui taip pat yra mažiausi. O cheminio Co, Ni bei Co-Ni lydinio nusodinimo tirpalų maišymui panaudojus ultragarsą gauti MGV bandiniai, kuriems būdinga mažiausia nusėdusių metalų masės dalis, pasižymėjo didžiausiu pralaidumu skysčiui lyginant su tiek pat laiko srautiniame reaktoriuje ar magnetinės maišyklės maišomame tirpale modifikuotų bandinių, kuriems atitinkamai būdingos didesnės nusėdusių metalų masės dalys, skysčio pralaidumu. Tai galima paaiškinti faktu, kad ant MGV siūlelių paviršiaus nusėdus daugiau metalo tarp siūlelių susiaurėja tarpai ir kanalai, pro kuriuos gali laisvai tekėti skystis.

4.5. Nemodifikuoto ir modifikuoto GV savitasis elektrinis laidumas

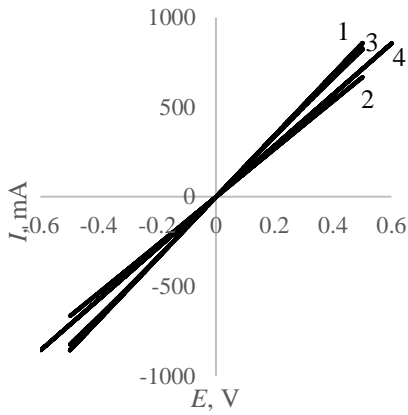
Kaip matyti iš 4.27 (1) paveikslu, nemodifikuoto GV bei GV-Ag ir GV-Ag-ug bandinių, gautų po 6 min cheminio sidabravimo, voltamperines charakteristikas iliustruojančios tiesės turi skirtingus nuožulnumus, iš kurių nustatyti taip pat skirtingi kiekvieno bandinio diferencialiniai laidumai dI/dE . Nemodifikuoto GV bandinio $I-E$ kreivė yra labiausiai nuožulni ($dI/dE = 1,31$ A/V), lyginant su atitinkamomis GV-Ag ir GV-Ag-ug bandinių kreivėmis. Tai rodo, kad nemodifikuotas GV turi mažiausią savitojo elektrinio laidumo vertę $\sigma = 8,6 \pm 0,6$ S/cm, o statesnės $I-E$ kreivės, gautos GV-Ag ir GV-Ag-ug bandinių atveju (4.27 pav. (1), kreivės 2, 3), rodo didesnę jų diferencialinį elektrinį laidumą. Atitinkamai GV-Ag ir GV-Ag-ug bandinių dI/dE vertės yra lygios 1,89 A/V ir 2,14 A/V. Didžiausia savitojo elektrinio laidumo vertė $\sigma = 10,7 \pm 0,7$ S/cm buvo nustatyta GV-Ag-ug bandiniui. Tik šiek tiek mažesnis savitasis elektrinis laidumas $\sigma = 9,4 \pm 0,8$ S/cm yra apskaičiuotas GV-Ag bandiniui. Tai greičiausiai susiję su faktu, kad Ag yra labai geras laidininkas, o jam nusėdus ant GV siūlelių paviršiaus padidėjo tiek GV-Ag, tiek GV-Ag-ug bandinių elektrinis laidumas. Didžiausią elektrinio laidumo vertę turi GV-Ag-ug bandinys tikriausiai todėl, kad ultragarsu veikiant sidabravimo tirpalą iš jo nusodinamos Ag dalelės gerokai tolygiau pasiskirstė ant GV siūlelių paviršiaus per visą šio bandinio tūrį, nei atliekant sidabravimą nemaišomame tirpale. Savo ruožtu tai užtikrino geresnį elektrinį kontaktą tarp atskirų, tarpusavyje besiliečiančių sidabruotų GV siūlelių GV-Ag-ug bandinyje.



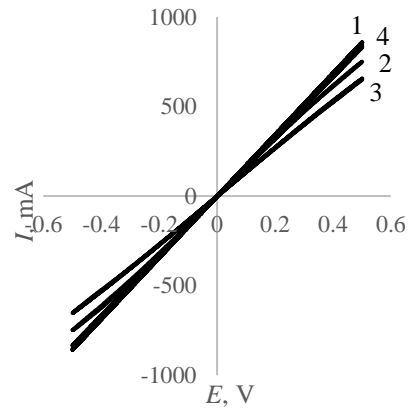
1



2



3



4

4.27 pav. Nemodifikuoto ir modifikuoto GV bandinių voltamperinės charakteristikos:

1 pav.: GV (1), GV-Ag (2), GV-Ag-ug (3);

2 pav.: GV (1), GV-Co-m (2), GV-Co-ug (3), GV-Co-sr (4);

3 pav.: GV (1), GV-Co-Ni-m (2), GV-Co-Ni-ug (3), GV-Co-Ni-sr (4);

4 pav.: GV (1), GV-Ni-m (2), GV-Ni-ug (3), GV-Ni-sr (4).

Nemodifikuoto GV bei visais hidrodinaminiais režimais gautų GV-Co bandinių RDS ir diferencialinio elektrinio laidumo dI/dE matavimai (4.27 (2) pav.), kurių vertės GV-Co-m, GV-Co-ug ir GV-Co-sr bandiniams atitinkamai yra lygios 0,75 A/V, 0,61 A/V ir 0,55 A/V, netiesiogiai patvirtina prielaidą, kad palyginti didelė deguonies koncentracija ant GV-Co-m, GV-Co-ug ir GV-Co-sr gijų paviršiaus gali būti susijusi su oksiduotu viršutiniu Co lydinio sluoksniu. GV-Co-sr bandinių, gautų po 10 ir 60 min modifikavimo nuolatos cirkuliuojančiame pro srautinį reaktorių žematemperatūrio cheminio kobaltavimo tirpale, apskaičiuoti savitieji elektriniai laidumai yra 1,8 ir 2,4 karto mažesni nei nemodifikuoto GV savitasis elektrinis laidumas (atitinkamai $4,9 \pm 0,4$, $3,6 \pm 0,5$ ir $8,6 \pm 0,6$ S/cm). GV-Co-sr bandinys pasižymėjo mažiausiu elektriniu laidumu ar atitinkamai didžiausia varža, lyginant su

kitais maišymo režimais tame pačiame cheminio modifikavimo tirpale gautais bandiniais. Greičiausiai toks GV-Co-sr bandinių elektrinio laidumo sumažėjimas yra susijęs su elektrinių kontaktų tarp atskirų MGV siūlelių pablogėjimu, kurį lemia nusodinto Co paviršinio sluoksnio oksidacija. Iš literatūros yra žinoma, kad Co oksidas turi didesnę elektrinę varžą [125, 126]. Tokiame pačiame žematemperatūrio kobaltavimo tirpale, tik taikant kitus jo maišymo būdus, gauti GV-Co-m ir GV-Co-ug bandiniai pasižymėjo labai panašiu, beveik dvigubai mažesniu nei nemodifikuoto GV, savituoju elektriniu laidumu, atitinkamai lygiu $4,9 \pm 0,5$ ir $4,0 \pm 0,6$ S/cm. Tokių šių bandinių laidumą tikriausiai lėmė tos pačios priežastys, kaip ir GV-Co-sr bandinio atveju.

Kaip GV-Co, taip ir GV-Co-Ni skirtingais elektrolito maišymo režimais gautų bandinių laidumą dI/dE patvirtinančios voltamperometriniais matavimais registruotos srovės stiprio-įtampos ($I-E$) kreivių (4.27 (3) pav.) vertės, kurios atitinkamai GV-Co-Ni-m, GV-Co-Ni-ug ir GV-Co-Ni-sr bandiniams yra lygios 1,03 A/V, 1,28 A/V ir 1,09 A/V, pasižymi mažesniu nuožulnumu negu nemodifikuoto GV. Tai atskleidžia mažesnę elektrinę laidumą, t. y. atitinkamai $6,7 \pm 0,7$, $8,4 \pm 0,9$ ir $7,1 \pm 0,5$ S/cm, kuris taip pat greičiausiai susijęs su bendru deguonies koncentracijos dangoje padidėjimu ir atitinkamai metalų oksiduotos dangos atsiradimu, kuri savo ruožtu pasižymi mažesniu elektriniu laidumu [125, 126].

Tokia pati dangos įtaka elektriniam laidumui suteikiama GV, jį modifikuojant vien Ni turinčiu modifikavimo tirpalu. Nemodifikuoto GV bei visais hidrodinaminiais režimais gautų GV-Ni bandinių diferencialo elektrinio laidumo dI/dE matavimai (4.27 (4) pav.), kurių vertės atitinkamai GV-Ni-m, GV-Ni-ug ir GV-Ni-sr bandiniams yra lygios 1,18 A/V, 1,02 A/V ir 1,27 A/V. Tai netiesiogiai patvirtina prielaidą, kad palyginti didelė deguonies koncentracija ant GV-Ni-m, GV-Ni-ug ir GV-Ni-sr gijų paviršiaus gali būti susijusi su oksiduotu viršutiniu Ni lydinio sluoksniu, nes šių bandinių apskaičiuotas elektrinis laidumas yra mažesnis nei nemodifikuotame GV bandinyje (atitinkamai $7,7 \pm 0,4$, $6,6 \pm 0,3$ ir $8,3 \pm 0,4$ S/cm lyginant su $8,6 \pm 0,6$ S/cm).

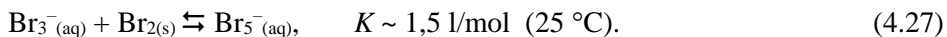
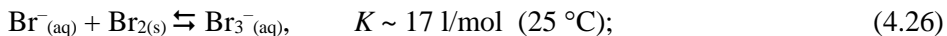
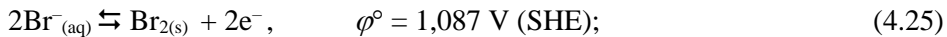
4.6. Modifikuoto GV elektrodų elektrocheminės savybės

4.6.1. GV-Ag ir nemodifikuoto GV elektrodų elektrocheminės savybės NaBr ir Br₂ tirpale

Siekiant įvertinti sidabru modifikuoto GV elektrochemines savybes, vykdant bromido Br⁻ jonų elektrocheminės oksidacijos bei elementinio bromo Br₂ elektrocheminės redukcijos reakcijas vandeniniame tirpale, visi elektrocheminiai tyrimai buvo atliekami tik su didžiausią Ag masės dalį turinčio GV-Ag-ug elektrodais, kurių cheminis sidabravimas veikiant ultragarsu truko 6 min. Palyginimui analogiški tyrimai buvo atlikti su nemodifikuoto GV elektrodu.

Ciklinėse voltamperogramose, gautose cikliškaai poliarizuojant GV-Ag-ug ir nemodifikuoto GV elektrodus vandeniniame 0,2 M NaBr ir 0,2 M Br₂ tirpale, potencialų intervale nuo -0,5 iki 1,5 V (Ag/AgCl), stebima po vieną intensyviausią

anodinę ir katodinę smailę (4.28 pav.). Anodinę smailę sietina su elektrochemine Br⁻ jonų oksidacija, susidarant bromo molekulems Br₂ (4.25), kurios Br⁻ jonų turinčiame tirpale sudaro kompleksinius brombromido jonus (Br₃⁻ ir Br₅⁻) (4.26–4.27) [143–146]:



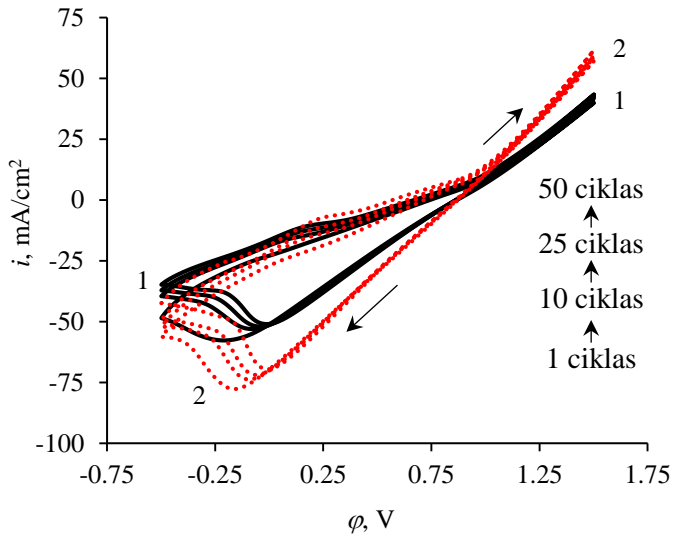
Jei nepaisoma 4.29 reakcijos, iš reakcijos 4.28 pusiausvyros konstantos bei pradinių NaBr ir Br₂ koncentracijų (po 0,2 M) apskaičiuotos pusiausvyrosios bromido Br⁻, bromo Br₂ ir brombromido Br₃⁻ koncentracijos elektrocheminiams tyrimams naudotame elektrolite atitinkamai buvo: 0,117 M, 0,117 M ir 0,083 M.

Smailė K1 rodo, jog katodiškai poliarizuojant GV ir GV-Ag-ug elektrodus jų paviršiuje vyksta priešingas elektrocheminis procesas, t. y. Br₂ molekulių redukcija iki Br⁻ jonų. Reikia pabrėžti, kad į elektrocheminiams tyrimams naudotą tirpalą panardinus GV-Ag-ug elektrodą Ag paviršius pirmiausia pasidengia mažai tirpaus sidabro bromido AgBr ($s=1,328 \cdot 10^{-5}$ g/100 g H₂O, 25 °C) [147] sluoksniu, kuris susidaro vykstant cheminei reakcijai (4.28):

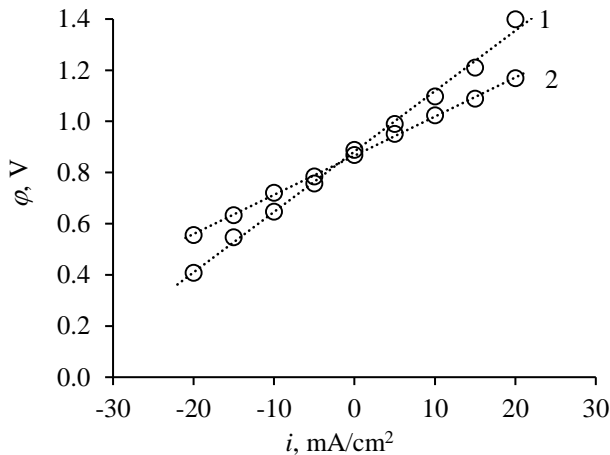


Todėl grįžtamoji elektrocheminė reakcija (4.27) greičiausiai vyksta ne ant gryno Ag, bet ant jo paviršiuje susidariusio AgBr sluoksniu. Iš ciklinių voltamperogramų matyti, jog didesniu elektrocheminiu aktyvumu vykdant grįžtamąją elektrocheminę oksidacijos ir redukcijos reakciją (4.27) pasižymi GV-Ag-ug elektrodas. Naudojant GV-Ag-ug elektrodą potencialų intervale nuo –0,1 iki 0,0 V stebimas katodinės srovės tankio maksimumas yra apie 1,4 karto didesnis nei naudojant nemodifikuoto GV elektrodą. Analogiškai palyginus nemodifikuoto GV ir GV-Ag-ug elektrodų anodinės srovės tankio maksimumus esant 1,5 V potencialui, GV-Ag-ug elektrodo atveju yra stebimas anodinės srovės tankio padidėjimas iki 1,35 karto.

Iš chronopotenciometrinio matavimo duomenų, gautų srovės tankių intervale nuo –20 iki 20 mA/cm², sudarius grafines elektrodo potencialo φ priklausomybes nuo srovės tankio i (4.29 pav.) pastebėta, jog tiek anodinio, tiek katodinio proceso viršįtampis vandeniniame 0,2 M NaBr ir 0,2 M Br₂ tirpale sumažėja iki 1,3 karto, kai vietoj nemodifikuoto GV elektrodo yra naudojamas GV-Ag-ug elektrodas (atitinkamai nuo 20,1 iki 15,3 mV/(mA·cm⁻²)). Iš chronoamperometrinių matavimų taip pat nustatyti nemodifikuoto GV ir GV-Ag-ug elektrodų pusiausvirieji potencialai (kai $i=0$ mA/cm²), kurie yra labai artimi ir atitinkamai lygūs 0,887 V ir 0,868 V.



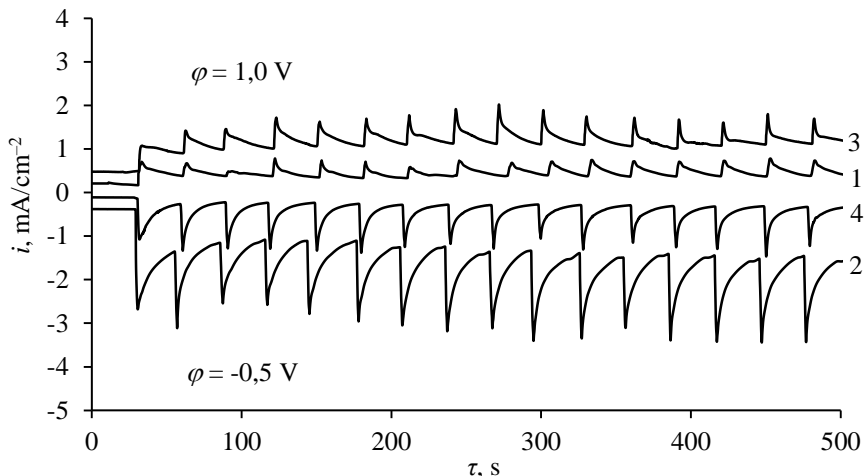
4.28 pav. Nemodifikuoto GV (1) ir GV-Ag-ug (2) elektrodų ciklinės voltamperogramos, užrašytos vandeniniame 0,2 M NaBr ir 0,2 M Br₂ tirpale esant 20 mV/s potencialo skleidimo greičiui



4.29 pav. Nemodifikuoto GV (1) ir GV-Ag-ug (2) elektrodų potencialo φ priklausomybė nuo srovės tankio i vandeniniame 0,2 M NaBr ir 0,2 M Br₂ tirpale

Didesnis GV-Ag-ug elektrodo elektrocheminis aktyvumas vykdant grįžtamąją elektrocheminės Br⁻ jonų oksidacijos bei Br₂ molekulių redukcijos reakciją (4.27) taip pat pastebėtas atlikus chronoamperometrinius matavimus, kai prie katodiškai ($\varphi = -0,5$ V) bei anodiškai ($\varphi = 1,0$ V) poliarizuotų nemodifikuoto GV ir GV-Ag-ug elektrodų, panardintų į distiliuotą vandenį, periodiškai (apytiksliai kas 30 s) per kapiliarą buvo įšvirkščijama po ~10 μ l vandeninio 0,2 M NaBr ir 0,2 M Br₂ tirpalo

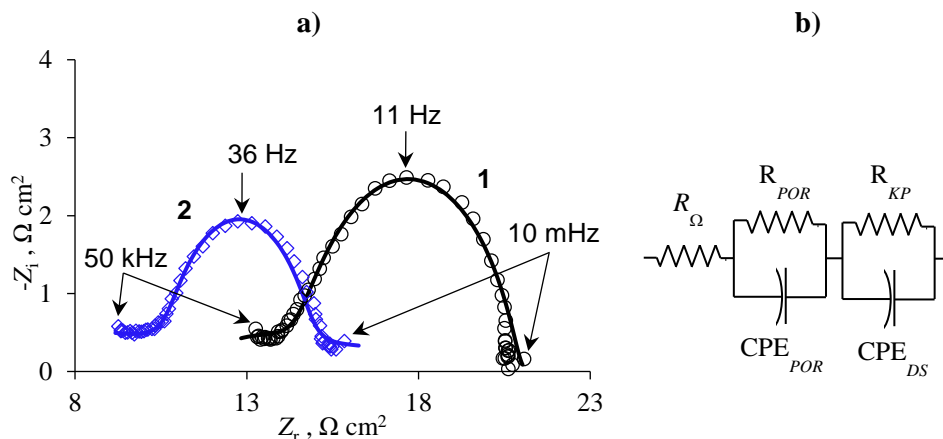
(4.30 pav.). Šio tirpalo išvirkštimo momentu stebimos anodinės ir katodinės srovės smailės, kurių maksimumai naudojant GV-Ag-ug elektrodą yra nuo 2 iki 3 kartų didesni nei tuo atveju, kai atitinkamiems elektrocheminiams procesams vykdyti buvo naudojamas nemodifikuoto GV elektrodas.



4.30 pav. Distiliuotame vandenyje katodiškai (2, 4) bei anodiškai (1, 3) poliarizuotų nemodifikuoto GV (1, 4) ir GV-Ag-ug (2, 3) elektrodų chronoamperogramos, kai prie elektrodų paviršiaus periodiškai kas ~30 s buvo išvirkščiama po ~10 μ l vandeninio 0,2 M NaBr ir 0,2 M Br₂ tirpalo

Išsamesniam nemodifikuoto GV ir GV-Ag-ug elektrodų elektrocheminių savybių palyginimui atlikus šių elektrodų elektrocheminio impedanso spektroskopijos tyrimus vandeniniame 0,2 M NaBr ir 0,2 M Br₂ tirpale buvo užrašytos Niquist'o diagramos (4.31 pav., a). Taikant modeliavimą buvo parinkta ekvivalentinė elektrinė grandinė (4.31 pav., b) ir surasti jos elementų parametrai (4.7 lentelė), kurie geriausiai atitiko eksperimentinius elektrocheminio impedanso spektrus. Gauta ekvivalentinė grandinė literatūroje yra įvardijama kaip *CPE-CPE* modelis [148]. Šioje ekvivalentinėje elektrinėje grandinėje pirmasis impedanso elementas R_{Ω} atitinka elektrolito ir elektrodo medžiagos suminę ominę varžą. Pirmasis pastoviosios fazės elementas (angl. *constant phase element*) CPE_{POR} ir lygiagrečiai su juo prijungtas rezistorius R_{POR} yra susiję su nemodifikuoto GV ir GV-Ag-ug elektrodų paviršiaus morfologija (paviršiaus šiurkštumu, kintamu dangos storiumu, sudėtimi) bei aktyvumu (porų forma, jų gyliu, fraktališkumu), ir leidžia įvertinti dėl porose vykstančių elektrolito difuzijos bei migracijos reiškinių atsirandančių talpuminį ir ominį impedansą. Antrasis pastoviosios fazės elementas CPE_{DS} ir lygiagrečiai su juo prijungtas rezistorius R_{KP} atitinkamai aprašo elektrodo ir elektrolito sąlyčio riboje atsirandančią dviguboją elektrinio sluoksnio talpą arba varžą (tai priklauso nuo rodiklio n vertės, žr. 4.7 lentelę) ir krūvio pernašos varžą [149]. Šie du elementai susiję su elektrodo reakcijos kinetika. Visų minėtų ekvivalentinės grandinės elementų

parametrų vertės, nustatytos taikant *CPE–CPE* modelį eksperimentiškai gautiems elektrocheminio impedanso spektrams, yra pateiktos 4.7 lentelėje.



4.31 pav. Nemodifikuoto GV (1) ir GV-Ag-ug (2) elektrodų elektrocheminio impedanso spektrai (a), užrašyti vandeniniame 0,2 M NaBr ir 0,2 M Br₂ tirpale esant atviros grandinės potencialui. Taškai atitinka eksperimentinius spektrus, o kreivės – sumodeliuotus spektrus, kurie geriausiai aprašomi ekvivalentine elektrine grandine (b)

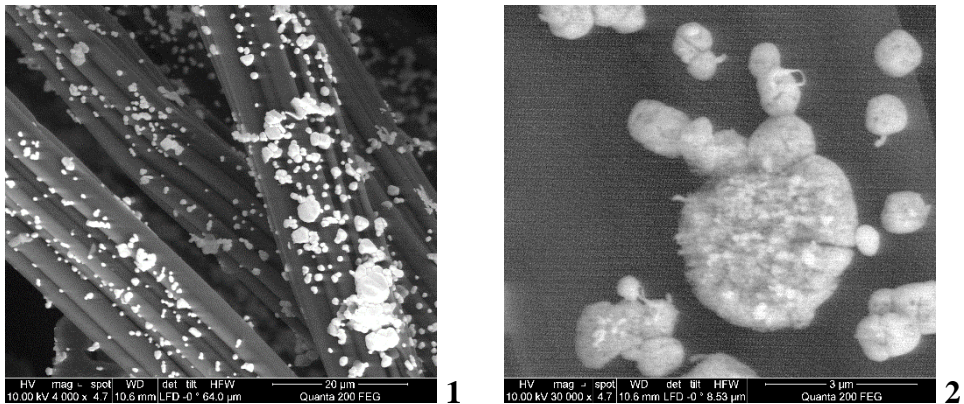
4.7 lentelė. Nemodifikuoto GV ir GV-Ag-ug elektrodų elektrocheminio impedanso spektrus, užrašytus vandeniniame 0,2 M NaBr ir 0,2 M Br₂ tirpale esant atviros grandinės potencialui, geriausiai aprašančios ekvivalentinės elektrinės grandinės (4.31 pav., b) komponentų parametrai

Parametras	Bandinys	
	GV	GV-Ag-ug
$R_{\Omega}, \Omega\text{cm}^2$	11,21	7,35
$CPE_{POR}, \text{Fs}^{(n_1-1)}\text{cm}^2$	$4,82 \cdot 10^{-5}$	$2,68 \cdot 10^{-4}$
n_1	0,86	0,83
$R_{POR}, \Omega\text{cm}^2$	5,60	4,66
$CPE_{DS}, \text{Fs}^{(n_2-1)}\text{cm}^2$	$1,84 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$
n_2	0,26	0,24
$R_{KP}, \Omega\text{cm}^2$	4,36	3,58

GV-Ag-ug elektrodo atveju stebimas R_{Ω} vertės sumažėjimas, kurį greičiausiai lemia nusodintos Ag dangos mažesnė elektrinė varža (didesnis elektrinis laidis). Be to, šiam elektrodai gauta apie 5 kartus didesnė CPE_{POR} vertė, palyginti su nemodifikuoto GV elektrodai. Tai greičiausiai susiję su cheminio Ag dangos morfologijos ypatumais, nes tokia danga yra labiau aktyva nei nemodifikuoto GV siūlelių paviršius, jai būdingas didesnis aktyvusis paviršius. Labai artimos R_{POR} vertės

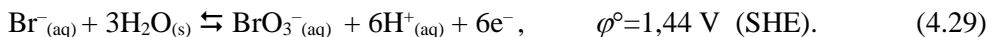
abiem elektrodams leidžia daryti prielaidą, jog abiejų elektrodų porų gylis yra panašus. O GV-Ag-ug elektrodo atveju stebimas CPE_{DS} ir R_{KP} verčių sumažėjimas, tai rodo dvigubą elektrinio sluoksnio varžos (esant $-0,3 < n < 0,3$, CPE_{DS} atitinka „iškreiptą“ rezistoriaus varžą) ir krūvio pernašos varžos sumažėjimą. Tai leidžia daryti prielaidą, kad ant GV-Ag-ug elektrodo paviršiaus (tiksliau, ant Ag paviršiaus, pasidengusio AgBr) lengviau vyksta elektrocheminė Br^- jonų oksidacijos bei grįžtamoji Br_2 molekulių redukcijos reakcija.

Siekiant įvertinti GV-Ag-ug elektrodo atsparumą daugkartiniams grįžtamiesiems elektrocheminės Br^- jonų oksidacijos bei Br_2 molekulių redukcijos procesams, šis elektrodas po ciklinės voltamperometrijos eksperimento buvo išanalizuotas SEM ir EDS metodais. Iš SEM mikronuotraukų (4.32 pav.) matyti, kad po daugkartinės (50 kartų) ciklinės polarizacijos potencialų intervale nuo $-0,5$ iki $1,5$ V GV-Ag-ug elektrodo siūlelių paviršiuje labai sumažėja nusodinto Ag mikrodalelių tankis.



4.32 pav. GV-Ag-ug elektrodo, 50 kartų cikliškai polarizuoto vandeniniame $0,2$ M NaBr ir $0,2$ M Br_2 tirpale nuo $-0,5$ iki $1,5$ V (potencialo skleidimo greitis 20 mV/s), siūlelių paviršiaus SEM nuotraukos esant skirtingam didinimui: 4000 (1) ir $30\,000$ (2) kartų

Greičiausiai tai yra susiję su elektrochemine Ag korozija, kuri vyko polarizuojant GV-Ag-ug elektrodą gerokai teigiamesnių nei $1,2$ V (Ag/AgCl) potencialų srityje, kada jo paviršiuje galėjo vykti elektrocheminė Br^- jonų (4.29) oksidacija iki bromato BrO_3^- jonų:



Analogiškai su (4.31) reakcija, ant Ag dalelių paviršiaus galėjo vykti mažai tirpus AgBr sluoksnio elektrocheminė oksidacija iki daugiau tirpus sidabro bromato $AgBrO_3$ ($s=0,193$ g/100 g H_2O , 25 °C) [147]. Visa tai rodo, kad ant GV siūlelių nusodintas Ag nors ir teigiamai veikia grįžtamąją elektrocheminės Br^- jonų oksidacijos bei Br_2 molekulių redukcijos reakciją, tačiau elementinio bromo turinčioje

aplinkoje nusodintas Ag yra chemiškai ir elektrochemiškai nepatvarus, ypač esant elektroiteigiamiesiems elektrodo potencialams.

Atlikta elementinės sudėties analizė (4.8 lentelė) taip pat patvirtino prielaidą apie vykusią cheminę reakciją (4.30), dėl kurios vandeniniame 0,2 M NaBr ir 0,2 M Br₂ tirpale ant Ag dalelių, cheminio nusodinimo būdu nusodintų ant GV-Ag-ug elektrodo siūlelių paviršiaus, susiformuoja mažai tirpus AgBr sluoksnis.

4.8 lentelė. GV-Ag-ug elektrodo, 50 kartų cikliškai poliarizuoto vandeniniame 0,2 M NaBr ir 0,2 M Br₂ tirpale nuo –0,5 iki 1,5 V (potencialo skleidimo greitis 20 mV/s), siūlelių paviršiaus elementinė sudėtis, nustatyta EDS metodu

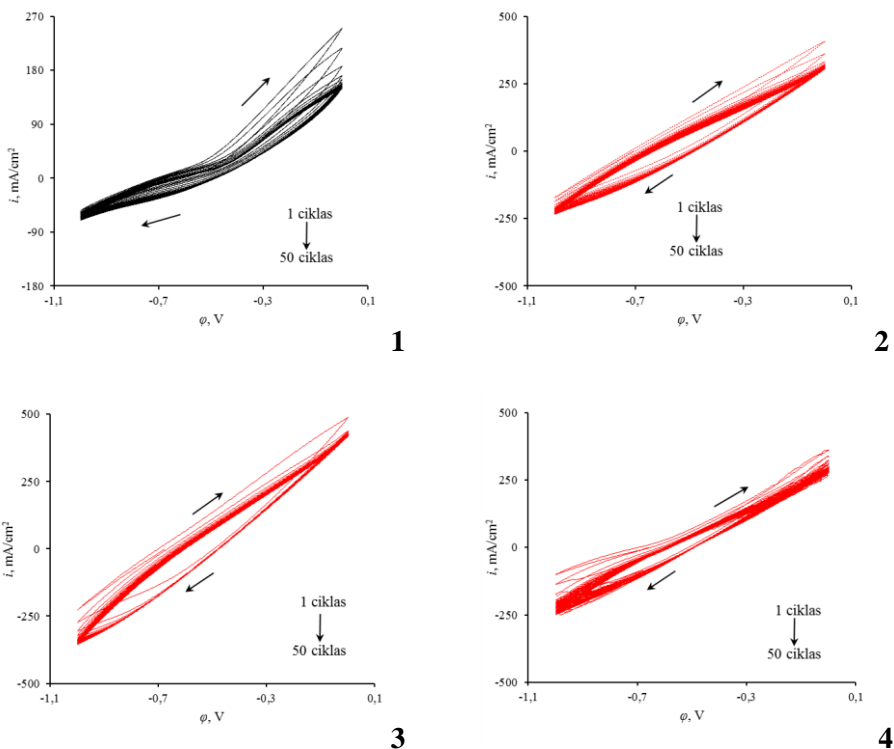
C, at. %	O, at. %	Ag, at. %	Br, at. %
92,2	1,0	4,2	2,6

4.6.2. GV-Co, GV-Co-Ni , GV-Ni ir nemodifikuoto GV elektrodų elektrocheminės savybės polisulfidų tirpale

Siekiant įvertinti Co, Co-Ni ir Ni modifikuoto GV elektrodų elektrochemines savybes panaudojant šiuos elektrodus polisulfidų elektrocheminės oksidacijos bei redukcijos reakcijų vykdymui, visi elektrocheminiai tyrimai buvo atlikti vandeniniame 1 M Na₂S, 1 M NaOH ir 1 M S tirpale. Šiame skyriuje smulkiai išnagrinėti ir aprašyti elektrocheminių tyrimų rezultatai, gauti panaudojant tik didžiausią Co, Ni bei Co-Ni lydinio masės dalį turinčius srautiniu režimu modifikuotus GV elektrodus, t. y. tokius elektrodus, kurių visame tūryje nusodintieji metalai pasiskirstė tolygiausiai: GV-Co-sr (60 min), GV-Co-Ni-sr (60 min) ir GV-Ni-sr (10 min). Palyginimui analogiški elektrocheminiai tyrimai buvo atlikti naudojant nemodifikuoto GV elektrodą. Kadangi kitais hidrodinaminiais būdais (vykdant mechaninį ir ultragarsinį maišymą) Co, Ni bei Co-Ni lydiniu modifikuoti GV elektrodai pasižymėjo panašiomis, bet silpniau išreikštomis elektrocheminėmis savybėmis (greičiausiai dėl mažesnės nusodintų metalų masės dalies), todėl tokių elektrodų elektrocheminių tyrimų rezultatai atskirai smulkiau čia neaptariami. Šių elektrodų elektrochemines savybes iliustruojantys kai kurių elektrocheminių tyrimų rezultatai yra pavaizduoti grafiškai ir pateikti priede (ciklinės voltamperogramos, chronopotenciogramos, Niquist'o diagramos).

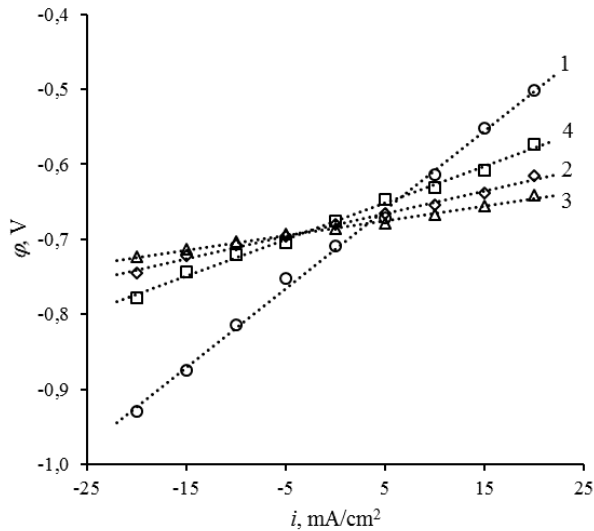
Ciklinėse voltamperogramose, gautose cikliškai poliarizuojant minėtais metalais modifikuotus GV elektrodus (darbinio paviršiaus plotas 12,5 mm²) potencialų intervale nuo –1,0 iki 0,0 V nėra stebima aiškiai išreikštų ribinės srovės sričių ar smailių (4.33 pav.). Tik nemodifikuoto GV elektrodo ciklinėse voltamperogramose potencialų intervale nuo –0,9 iki –0,5 V (abipus pusiausviros potencialo) stebima neaiškiai išreikšta ribinės srovės sritis. Tai greičiausiai susiję su tam tikrais polisulfidų elektrocheminės oksidacijos–redukcijos reakcijos kinetiniais apribojimais ant nemodifikuoto GV elektrodo.

Naudojant GV-Co-sr, GV-Co-Ni-sr ir GV-Ni-sr (10 min) elektrodus anodinės srovės tankio maksimumai esant 0,0 V potencialui atitinkamai yra iki 1,9, 2,7 ir 1,8 karto didesni nei nemodifikuoto GV elektrodo atveju. Analogiškai palyginus GV-Co-sr, GV-Co-Ni-sr, GV-Ni-sr elektrodų katodinės srovės tankio maksimumus su nemodifikuoto GV elektrodo katodinės srovės tankio maksimumu esant $-1,0$ V potencialui, naudojant GV-Co-sr, GV-Co-Ni-sr ir GV-Ni-sr elektrodus stebimas atitinkamai iki 3,6, 5,1 ir 3,4 karto didesnis katodinės srovės tankis. Visa tai rodo, kad ant Co ir Ni, o ypač ant Co-Ni lydinio modifikuoto GV elektrodo, žymiai greičiau ir lengviau vyksta polisulfidų grįžtamoji elektrocheminės oksidacijos–redukcijos reakcija. Ciklinėms voltamperogramoms būdinga simetriška ir pailga forma greičiausiai sąlygojama radialinės reagentų difuzijos aplink aktyvius metalų dangomis modifikuoto GV siūlelius, panašiai kaip tai stebima silikatais modifikuoto GV elektrodo atveju [150]. Beveik nekintanti ciklinių voltamperogramų forma vykdant daugkartinį (50 kartų) ciklinį potencialo skleidimą intervale nuo $-1,0$ iki $0,0$ V rodo gerą GV-Co-sr, GV-Co-Ni-sr ir GV-Ni-sr elektrodų elektrocheminį stabilumą.



4.33 pav. Nemodifikuoto GV (1), GV-Co-sr (2), GV-Co-Ni-sr (3) ir GV-Ni-sr (4) elektrodų ciklinės voltamperogramos, užrašytos vandeniniame 1 M Na_2S , 1 M NaOH ir 1 M S tirpale, esant 20 mV/s potencialo skleidimo greičiui

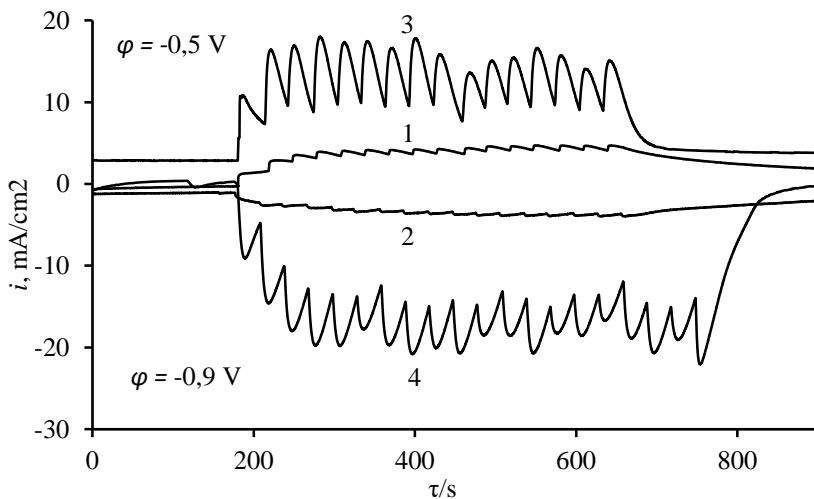
Iš chronopotenciometrinio matavimo duomenų, gautų srovės tankių intervale nuo -20 iki 20 mA/cm^2 , sudarius grafines elektrodo potencialo φ priklausomybes nuo srovės tankio i (4.34 pav.) pastebėta, jog tiek anodinio, tiek ir katodinio proceso viršitampiai vandeniniame $1 \text{ M Na}_2\text{S}$, 1 M NaOH ir 1 M S tirpale sumažėja nuo 2 iki 5 kartų, kai vietoj nemodifikuoto GV elektrodo yra naudojami Co, Ni arba Co-Ni lydiniumi modifikuoti GV elektrodai. Naudojant nemodifikuoto GV elektrodą polisulfidų elektrocheminės oksidacijos–redukcijos reakcijos viršitampis yra apie $10,4 \text{ mV}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$, o kai naudojami GV-Co-sr, GV-Co-Ni-sr ir GV-Ni-sr elektrodai, šios reakcijos viršitampis atitinkamai sumažėja iki 2,9, 2,1 ir $5,1 \text{ mV}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$. Iš chronoamperometrinių matavimų taip pat nustatyti nemodifikuoto GV ir GV-Co-sr, GV-Co-Ni-sr bei GV-Ni-sr elektrodų pusiausvirieji potencialai, kai $i=0 \text{ mA/cm}^2$. Nemodifikuoto GV elektrodui jo vertė yra apie $-0,709 \text{ V}$, o metalais modifikuoto GV elektrodų pusiausvirojo potencialo vertės yra nuo 23 iki 60 mV elektroteigiamesnės ir atitinkamai lygios $-0,686$, $-0,649$ ir $-0,676 \text{ V}$ (Ag/AgCl).



4.34 pav. Nemodifikuoto GV (1), GV-Co-sr (2), GV-Co-Ni-sr (3) ir GV-Ni-sr (4) elektrodų potencialo φ priklausomybės nuo srovės tankio i vandeniniame $1 \text{ M Na}_2\text{S}$, 1 M NaOH ir 1 M S tirpale.

Didesnis Co, Ni bei Co-Ni lydiniumi modifikuoto GV elektrodų elektrocheminis aktyvumas vykdant grįžtamasias polisulfidų oksidacijos–redukcijos reakcijas taip pat pastebėtas atlikus chronoamperometrinius matavimus, kai prie katodiškai ($\varphi = -0,9 \text{ V}$) bei anodiškai ($\varphi = -0,5 \text{ V}$) poliarizuotų GV, GV-Co-sr, GV-Co-Ni-sr ir GV-Ni-sr elektrodų, panardintų į distiliuotą vandenį, periodiškai (apytiksliai kas 30 s) per kapiliarą buvo išvirkščiamą po $\sim 10 \mu\text{l}$ vandeninio $1 \text{ M Na}_2\text{S}$, 1 M NaOH ir 1 M S tirpalo. Šio tirpalo išvirkštimo momentu stebimos anodinės ir katodinės srovės

smailės, kurių maksimumai naudojant Co, Ni ar Co-Ni lydinio modifikuoto GV elektrodus yra nuo 3 iki 4 kartų didesni nei tuo atveju, kai atitinkamų elektrocheminių procesų vykdymui buvo naudotas nemodifikuoto GV elektrodas. Tipiškos tokį eksperimentą iliustruojančios chronoamperogramos, gautos naudojant nemodifikuoto GV ir GV-Co-sr elektrodus, pavaizduotos 4.35 paveiksle. Labai panašios chronoamperogramos su išaugusiomis katodinės ir anodinės srovės smailėmis buvo stebimos, kai vietoj GV elektrodo buvo panaudoti GV-Co-Ni ir GV-Ni-sr elektrodai. Didelis katodinės ir anodinės srovės atsakas, gautas panaudojus minėtais metalais modifikuoto GV elektrodus, patvirtina nusodinto Co, Ni bei Co-Ni lydinio elektrokatalizinį aktyvumą vykdant polisulfidų elektrocheminės oksidacijos ir redukcijos reakcijas.



4.35 pav. Distiliuotame vandenyje katodiškai (2, 4) ir anodiškai (1, 3) poliarizuotų nemodifikuoto GV (1, 4) bei GV-Co-sr (2, 3) elektrodų chronoamperogramos, kai prie elektrodų paviršiaus periodiškai kas ~30 s buvo įšvirkščijama po ~10 μ l vandeninio 1 M Na_2S , 1 M NaOH ir 1 M S tirpalo

Aiškinant polisulfidų elektrocheminę elgseną ant kieto elektrodo paviršiaus reikia atkreipti dėmesį į tai, kad šių medžiagų chemija ir elektrochemija yra labai sudėtinga. Žinoma, kad baziniuose vandeniniuose sulfido jonų S^{2-} ir elementinės sieros S turinčiuose tirpaluose susidaro skirtingą sieros atomų skaičių turintys polisulfidų jonai S_n^{2-} ($n = 2-5$). Kai S, S^{2-} ir OH^- jonų molinės koncentracijos yra panašios ir sudaro keletą molių litre, kambario ir didesnės temperatūros vandeniniame tirpale vyrauja hidrosulfido HS^- , trisulfido S_3^{2-} ir tetrasulfido S_4^{2-} jonai [32, 151]. Galimi elektrocheminiai oksidacijos–redukcijos procesai vandeniniuose tirpaluose,

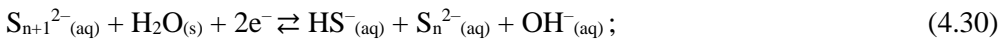
turinčiuose sulfido, hidrosulfido bei skirtingos sudėties polisulfidų jonų, ir šių procesų standartinio potencialo vertės pateiktos 4.9 lentelėje [152, 153].

Kaip matyti iš šios lentelės, visų elektrocheminių oksidacijos–redukcijos procesų standartinio potencialo vertės patenka į gana siaurą intervalą. Reikia pabrėžti, kad elektrodo paviršiuje vykstant elektrocheminei HS^- jonų oksidacijai elementinės S susidarymas yra neįmanomas dėl gan greitai vykstančios reakcijos tarp elementinės S ir žemesniųjų polisulfidų S_n^{2-} susidarant aukštesniesiems polisulfidams S_{n+1}^{2-} [154].

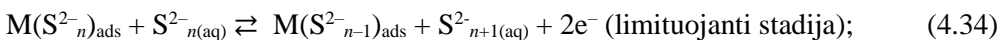
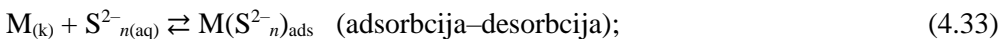
4.9 lentelė. Kai kurie elektrocheminiai procesai, kuriuose dalyvauja elementinė siera, sulfidai bei polisulfidai, ir šių procesų standartiniai potencialai

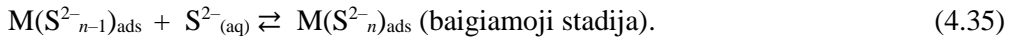
Procesas	Standartinis potencialas (SHE)
$\text{S}_{(k)} + \text{H}_2\text{O}_{(s)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{HS}^-_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$	-0,52
$\text{S}_{(k)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}_{(aq)}$	-0,48 ÷ -0,58
$4\text{S}^{2-}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 5\text{S}^{2-}_{(aq)}$	-0,441
$3\text{S}^{2-}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 4\text{S}^{2-}_{(aq)}$	-0,478
$\text{S}^{2-}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}_{(aq)} + \text{S}_3^{2-}_{(aq)}$	-0,52
$2\text{S}^{2-}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{S}^{2-}_{(aq)}$	-0,506
$\text{S}_3^{2-}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}_{(aq)} + \text{S}_2^{2-}_{(aq)}$	-0,49
$\text{S}_2^{2-}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{S}^{2-}_{(aq)}$	-0,48 ÷ -0,524

Apibendrintai polisulfidų tirpaluose vykstantys elektrocheminiai procesai gali būti aprašomi tokiomis lygtimis:



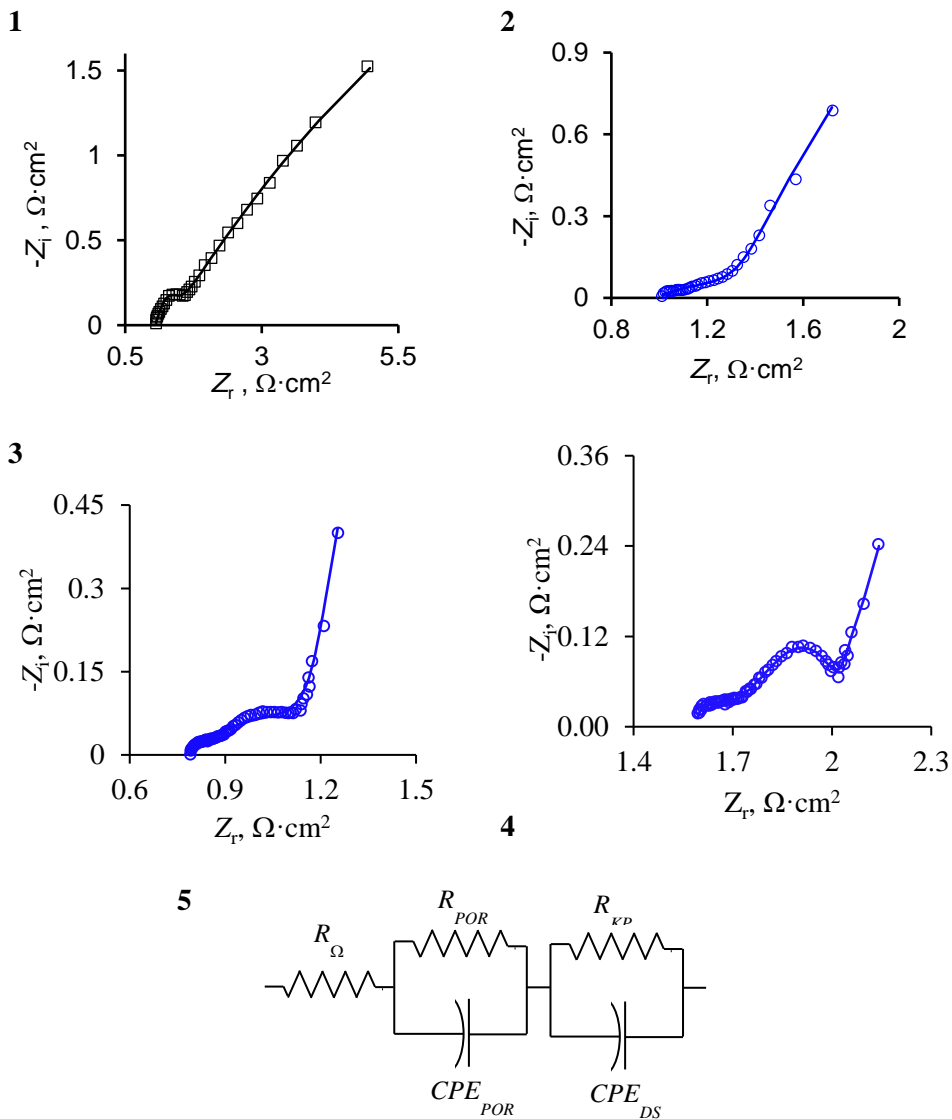
Yra žinoma, jog elektrocheminės oksidacijos–redukcijos reakcijose gali dalyvauti tik ant elektrodo paviršiaus adsorbuotos dalelės. Dėl to labai tikėtina, kad polisulfidų jonai, adsorbuoti ant GV siūlelių paviršiuje cheminiu būdu nusodinto Co, Ni arba Co-Ni lydinio dangos, yra aktyvūs tarpiniai junginiai ir atlieka svarbų vaidmenį elektrokatalizinėje polisulfidų oksidacijos–redukcijos reakcijoje. Šis mechanizmas, pasiūlytas dar praitame amžiuje Allen'o ir Hickling'o [155] bei pagrįstas naujesniais tyrimais [156], aprašomas tokiomis lygtimis:





Čia M – metalinio elektrodo (pvz., Co, Ni ar kt.) paviršius.

Išsamesnį nemodifikuoto GV ir Co, Ni bei Co-Ni lydinio modifikuoto GV elektrodų elektrocheminių savybių palyginimą leido atlikti šių elektrodų elektrocheminio impedanso spektroskopiniai tyrimai vandeniniame 1 M Na₂S, 1 M NaOH ir 1 M S tirpale. Šiems elektrodams užrašius Niquist'o diagramas (4.36 pav., 1–4), jose matomų kreivių forma yra labai panaši į sudėtingą fraktalinę viengubų, dvigubų ir trigubų porų (atitinkamai makro-, mezo- ir mikroporų) struktūrą turinčių aktyviųjų elektrodų elektrocheminio impedanso spektrus [157]. Taikant modeliavimą buvo parinkta tokia pati ekvivalentinė elektrinė grandinė, kuri buvo nustatyta nagrinėjant nemodifikuoto GV bei GV-Ag-ug elektrodų elektrocheminio impedanso spektrus 0,2 M NaBr ir 0,2 M Br₂ vandeniniame tirpale (4.36 pav., 5). Ši ekvivalentinė elektrinė grandinė literatūroje yra įvardijama kaip *CPE–CPE* modelis, kuris yra taikomas aiškinant elektrocheminius procesus, vykstančius ant aktyviųjų elektrodų paviršiaus [148, 158]. Pirmasis impedanso elementas R_{Ω} tokioje ekvivalentinėje elektrinėje grandinėje atitinka bazinio polisulfidų elektrolito ir tirtų elektrodų suminę ominię varžą. Pirmasis pastoviosios fazės elementas CPE_{POR} ir lygiagrečiai su juo prijungtas rezistorius R_{POR} yra susiję su nemodifikuoto GV ir Co, Ni bei Co-Ni lydinio modifikuotų GV elektrodų paviršiaus morfologiniais ypatumais ir leidžia įvertinti talpuminį bei ominių impedansą, atsirandantį dėl tokiuose aktyvuose elektroduose vykstančių elektrolito difuzijos ir migracijos reiškinių. Antrasis pastoviosios fazės elementas CPE_{DS} ir lygiagrečiai su juo prijungtas rezistorius R_{KP} atitinkamai aprašo elektrodo ir elektrolito sąlyčio riboje atsirandančią dvigubą elektrinio sluoksnio elektrinę talpą ir krūvio pernašos varžą. Šie du elementai susiję su elektroodinės reakcijos kinetika. Iš literatūros [149] žinoma, jog *CPE–CPE* modeliu įvardijamos ekvivalentinės elektrinės grandinės elementai CPE_{POR} ir R_{POR} aprašo elektrocheminio impedanso spektro dalį žemesniųjų dažnių srityje, o elementai CPE_{DL} ir R_{CT} – aukštesniųjų dažnių srityje. Minėtos ekvivalentinės elektrinės grandinės elementų parametrai, kuriems esant sumodeliuoti elektrocheminio impedanso spektrai geriausiai atitinka eksperimentinius spektrus, yra pateikti 4.10 lentelėje.



4.36 pav. Nemodifikuoto GV (1), GV-Co-sr (2), GV-Co-Ni-sr (3) ir GV-Ni-sr (4) elektrodų elektrocheminio impedanso spektrai, užrašyti vandeniniame 1 M Na_2S , 1 M NaOH ir 1 M S tirpale esant atviros grandinės potencialui. Taškai atitinka eksperimentinius spektrus, o kreivės – sumodeliuotus spektrus, kurie geriausiai aprašomi ekvivalentine elektrine grandine (5)

4.10 lentelė. Nemodifikuoto GV, GV-Co-sr, GV-Co-Ni-sr ir GV-Ni-sr elektrodų elektrocheminio impedanso spektrus, užrašytus vandeniniame 1 M Na₂S, 1 M NaOH ir 1 M S tirpale esant atviros grandinės potencialui, aprašančios ekvivalentinės elektrinės grandinės (4.36 pav., 5) komponentų parametrai

Parametrai	Bandinys			
	GV	GV-Co-sr	GV-Co-Ni-sr	GV-Ni-sr
$R_{\Omega}, \Omega \cdot \text{cm}^2$	1,03	0,98	0,78	1,58
$CPE_{POR}, F_s^{(n_1-1)} \text{cm}^2$	$5,71 \cdot 10^{-5}$	$2,02 \cdot 10^{-1}$	$6,63 \cdot 10^{-1}$	1,49
n_1	0,84	0,83	0,99	0,98
$R_{POR}, \Omega \cdot \text{cm}^2$	0,24	3,94	3,75	3,53
$CPE_{DS}, F_s^{(n_2-1)} \text{cm}^2$	$7,46 \cdot 10^{-3}$	$2,19 \cdot 10^{-2}$	$1,97 \cdot 10^{-2}$	$1,89 \cdot 10^{-2}$
n_2	0,30	0,22	0,29	0,26
$R_{KP}, \Omega \cdot \text{cm}^2$	20,53	0,63	0,56	0,78

Iš 4.10 lentelėje pateiktų duomenų matyti, jog Co, Ni bei Co-Ni lydiniai modifikuotiems GV elektrodams būdingos kur kas didesnės CPE_{POR} vertės nei nemodifikuoto GV elektrodai: iki $3,5 \cdot 10^3$ kartų GV-Co-sr elektrodai, iki $1,2 \cdot 10^4$ kartų GV-Co-Ni-sr elektrodai ir iki $2,6 \cdot 10^4$ kartų GV-Ni-sr elektrodai. Tai greičiausiai galima sieti su cheminio nusodinimo būdu gautų Co, Ni bei Co-Ni lydinio dangų, nusodintų ant GV siūlelių, morfologiniais ypatumais, kai tarp šių metalų grūdelių susidaro sudėtinga „gilių porų“ struktūra. Šią prielaidą taip pat sustiprina R_{POR} vertės, kurios yra nuo 14 iki 16 kartų didesnės, lyginant su nemodifikuoto GV elektrodu. Šitam elektrodai mažesnė R_{POR} vertė stebima greičiausiai todėl, kad nemodifikuoto GV siūleliai yra mažiau aktyvi, o jų paviršiuje esančios poros yra negilios (seklios).

GV-Co-sr, GV-Co-Ni-sr ir GV-Ni-sr elektrodams taip pat stebimos nuo 2,5 iki 2,9 kartų padidėjusios CPE_{DS} vertės bei nuo 26 iki 37 kartų sumažėjusios R_{KP} vertės, palyginus jas su atitinkamomis vertėmis, nustatytomis nemodifikuoto GV elektrodai. Kadangi CPE_{DS} verčių laipsnio rodikliai yra artimi 0 ($-0,3 < n < 0,3$), todėl CPE_{DS} vertės labiau atitinka dvigubojo elektrinio sluoksnio, kaip „iškreipto“ rezistoriaus, varžą, o su juo ekvivalentinėje elektrinėje grandinėje lygiagrečiai prijungtas rezistorius R_{KP} atitinka krūvio pernašos varžą. Gerokai didesnis R_{KP} verčių sumažėjimas nei CPE_{DS} verčių padidėjimas Co, Ni bei Co-Ni lydiniai modifikuotų GV elektrodams rodo, kad ant jų paviršiaus lengviau nei ant nemodifikuoto GV elektrodo vyksta polisulfidų elektrocheminės oksidacijos ir redukcijos reakcijos. Be to, kad ant GV siūlelių nusodintas Co, Ni bei Co-Ni lydinys pasižymi elektrokatalizinėmis savybėmis vykdamas grįžtamąsias polisulfidų elektrocheminės oksidacijos ir redukcijos reakcijas, šių reakcijų kinetikai didelės įtakos taip pat turi pastebimai išsaugę minėtais metalais modifikuotų GV elektrodų paviršiaus plotas. Kadangi GV sudaro tarpusavyje tankiai

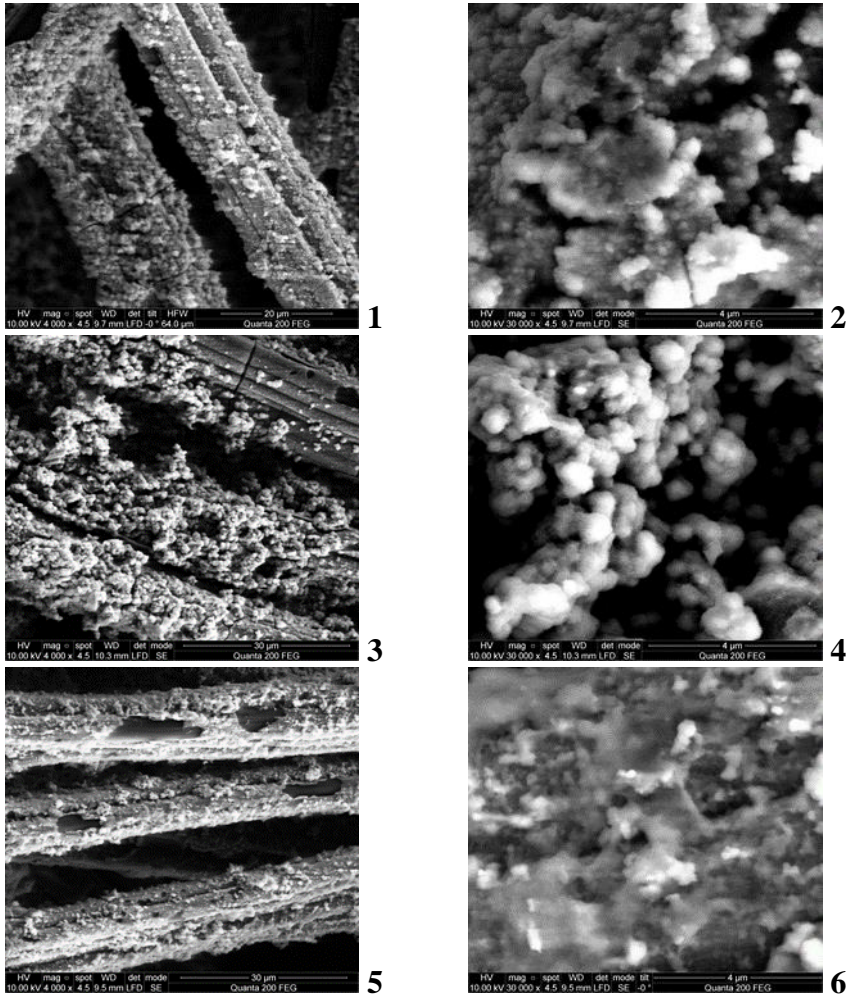
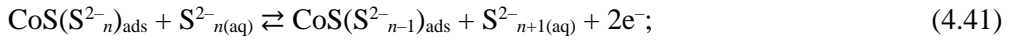
susipynusių ir akytų siūlelių tinklas, tai nulemia daug didesnę GV elektrodo aktyviojo paviršiaus plotą, palyginus jį su geometriniu (matomu) paviršiaus plotu. Minėtų metalų nusodinimas ant GV siūlelių dar labiau padidina šiais metalais modifikuoto GV elektrodų aktyvųjų paviršių, ir tai lemia geresnes elektrochemines tokių elektrodų savybes jų paviršiuje vykdant grįžtamasias polisulfidų elektrocheminės oksidacijos–redukcijos reakcijas.

Norint įvertinti Co, Ni bei Co-Ni lydinio modifikuotų GV elektrodų stabilumą vykdant daugkartinius grįžtamuosius polisulfidų elektrocheminės oksidacijos ir redukcijos procesus, GV-Co-sr, GV-Co-Ni-sr ir GV-Ni-sr elektrodai po ciklinės voltamperometrijos eksperimentų buvo išanalizuoti SEM ir EDS metodais. Iš SEM mikronuotraukų (4.37 pav.) matyti, kad po daugkartinės (50 kartų) ciklinės poliarizacijos potencialų intervale nuo $-1,0$ iki $0,0$ V ant šių GV elektrodų siūlelių paviršiaus nusodintų metalų morfologija pakito nežymiai, ir šituos pokyčius greičiausiai lėmė tik Co, Ni bei Co-Ni lydinio paviršiaus sulfidizacija. Šį procesą galima būtų aprašyti tokiais elektrocheminių [159] ir cheminių procesų lygtimis:



Baziniam polisulfidų tirpale katodiškai poliarizuojant GV elektrodus, modifikuotus Co, Ni bei Co-Ni lydinio, šių metalų paviršiuje pirmiausia vyksta anodinės poliarizacijos metu susidariusių hidroksidų redukcija iki elementinių metalų. Paskui redukuoti metalai reaguoja su aukštesniaisiais polisulfidais, susidarant paviršiniam metalų sulfidų sluoksniui ir žemesniesiems polisulfidams. Yra žinoma, kad kobalto(II) sulfidas CoS ir nikelio(II) sulfidas NiS žemose temperatūrose yra nelaidūs elektrai, tačiau keliant temperatūrą jie pradeda elgtis kaip puslaidininkiai, o aukštose temperatūrose pasireiškia geras elektrinis laidumas, prilyginamas metalų elektriniam laidumui [152]. Šiuo atveju esant kambario temperatūrai pasireiškiančios tokių sulfidų puslaidininkinės savybės yra svarbus veiksnys elektronų pernašai tarp tokiomis junginiais pasidengusių Co, Ni bei Co-Ni lydiniais modifikuotų GV elektrodų paviršiaus ir polisulfidų turinčio elektrolito, kai vyksta šių junginių elektrocheminė oksidacija arba redukcija. Tokių reakcijų mechanizmas ant sulfidizuoto Co, Ni bei Co-Ni lydinio paviršiaus iš esmės yra labai panašus į Allen'o ir Hickling'o [155] pasiūlytą mechanizmą. Pavyzdžiui, ant sulfidizuoto Co paviršiaus vykstantys polisulfidų bei sulfido jonų adsorbcijos ir šių jonų elektrocheminės oksidacijos–redukcijos procesai galėtų būti aprašomi tokiais lygtimis:





4.37 pav. Modifikuotų GV-Co-sr (1, 2), GV-Co-Ni-sr (3, 4) ir GV-Ni-sr (5, 6) elektrodų, 50 kartų cikliškai polarizuotų vandeniniame 1 M Na₂S, 1 M NaOH ir 1 M S tirpale, potencialų intervale nuo –1,0 iki 0,0 V (potencialo skleidimo greitis 20 mV/s), siūlelių paviršiaus SEM nuotraukos esant skirtingam didinimui: 4000 (1, 3, 5) ir 30 000 (2, 4, 6) kartų

Atlikta elementinės sudėties analizė (4.11 lentelė) taip pat leidžia teigti, kad Co, Ni bei Co-Ni lydinio modifikuotų GV elektrodų paviršius sulfidizuojasi po daug kartų vykdytos ant jų paviršiaus grįžtamosios polisulfidų elektrocheminės oksidacijos–redukcijos reakcijos.

4.11 lentelė. GV-Co-sr, GV-Co-Ni-sr ir GV-Ni-sr elektrodų, 50 kartų cikliškai poliarizuotų vandeniniame 1 M Na₂S, 1 M NaOH ir 1 M S tirpale, potencialų intervale nuo –1,0 iki 0,0 V (potencialo skleidimo greitis 20 mV/s), siūlelių paviršiaus elementinė sudėtis

Bandinys	Elemento koncentracija, at. %					
	C	O	Co	Ni	P	S
GV-Co-sr	17,46	58,16	17,21	3,73	0,03	3,41
GV-Co-Ni-sr	7,23	63,24	10,99	11,98	0,79	5,77
GV-Ni-sr	28,87	47,53	–	21,64	0,25	1,71

4.7. Modifikuoto GV elektrodų gamybos technologinės rekomendacijos

Remiantis 4.1–4.6 skyriuose pateiktais ir aptartais tyrimų rezultatais, rekomenduojama GV cheminį (besrovį) modifikavimą Co, Ni arba Co-Ni lydiniumi atlikti srautiniame reaktoriuje pagal 4.38 pav. pateiktą periodinio veikimo gamybos technologinę schemą. Pagal šią schemą modifikuojant GV parenkami tokie technologiniai parametrai, kuriems esant nusodinamas metalas tolygiai pasiskirstytų per visą modifikuoto GV tūrį. Pagal poreikį šių metalų ar jų lydinio masės dalis pagal cheminio nusodinimo trukmę galima keisti nuo dešimčių iki šimtų mg/cm³ GV. Modifikuojant GV srautiniame reaktoriuje nuosekliai viena po kitos atliekamos tokios operacijos.

- 1) Iš GV ritinio (1), kuriame paprastai būna 25–50 m ilgio ir 0,7–1,5 m pločio GV juosta, kirpimo įrenginyje (2) atkerpamas reikalingo dydžio (pvz., 1 m² ploto) GV lakštas, kuris transporteriu (4) pakraunamas (3) į susineriančių kanalų srautinį reaktorių (5). Toks reaktorių, kurio kanalų (6) išsidėstymo ir jų skersinio pjūvio schema pateikta 4.39 paveiksle, užtikrina tolygų tekančio skysčio prasiskverbimą ir pasiskirstymą per visą GV tūrį [160].
- 2) Iš talpyklos (7) per atitinkamus trieigius ventilius (9) į siurblių (10) nukreipiamas 25 % (tūrio) etanolio C₂H₅OH (arba 10 % (tūrio) 2-propanolio) vandeninis tirpalas. Siurblio suslėgtas tirpalas tiekiamas į hermetiškai užsandarintą susineriančių kanalų srautinį reaktorių su jame esančiu GV (5). Šiuo tirpalu suvilgomas (hidrofilinamas) GV siūlelių paviršius bei išplaunamos galimų mechaninių pažeidimų metu (pvz., kerpant, transportuojant) susidarančios smulkios GV siūlelių dalelės (dulkės). Iš srautinio reaktoriaus ištekantis C₂H₅OH tirpalas atitinkamu trieigiu ventiliu (9) nukreipiamas per filtrą (11) atgal į talpyklą (7). Tokiu būdu užtikrinama nuolatinė C₂H₅OH tirpalo cirkuliacija per srautinį reaktorių, kuri trunka 3 min.
- 3) Iš talpyklos (12) per atitinkamus trieigius ventilius (9) į siurblių (10) nukreipiamas dejonizuotas H₂O, kurio reikiamas kiekis įpilamas su tūriniu dozatoriumi (13). Siurblio suslėgtas H₂O tiekiamas į susineriančių kanalų srautinį reaktorių su jame esančiu hidrofilintu GV (5). Tokiu būdu yra praplaunamas hidrofilintas GV. Iš

- srautinio reaktoriaus ištekantis praplovimo vanduo per atitinkamus trieigius ventilius (9) nukreipiamas į panaudotų cheminių reagentų surinkimo rezervuarą (14). Praplovimas vandeniu trunka 3 min.
- 4) Iš talpyklos (15) per atitinkamus trieigius ventilius (9) į siurbli (10) nukreipiamas GV jautrinimo (sensibilizavimo) vandeninis tirpalas, kuriame yra 20–40 g/dm³ SnCl₂ ir 20–40 cm³/dm³ koncentruotos HCl. Siurblio suslėgtas jautrinimo tirpalas tiekiamas į susineriančių kanalų srautinį reaktorių su jame esančiu hidrofilintu ir praplautu GV (5). Iš srautinio reaktoriaus ištekantis jautrinimo tirpalas atitinkamais trieigiais ventiliais (9) nukreipiamas per filtrą (11) atgal į talpyklą (15). Tokiu būdu užtikrinama nuolatinė jautrinimo tirpalo cirkuliacija per srautiniame reaktoriuje esantį GV, kuri trunka 3 min.
 - 5) Siurblys, atitinkami trieigiai ventiliai, srautinis reaktorių ir jame esantis jautrintas GV praplaunamas dejonizuotu H₂O taip, kaip aprašyta 3) punkte.
 - 6) Iš talpyklos (16) per atitinkamus trieigius ventilius (9) į siurbli (10) nukreipiamas GV aktyvinimo vandeninis tirpalas, kuriame yra 0,25–1,0 g/dm³ PdCl₂ ir 0,5–1,0 cm³/dm³ koncentruotos HCl. Siurblio suslėgtas aktyvinimo tirpalas tiekiamas į susineriančių kanalų srautinį reaktorių su jame esančiu jautrintu ir praplautu GV (5). Iš srautinio reaktoriaus ištekantis aktyvinimo tirpalas atitinkamais trieigiais ventiliais (9) nukreipiamas per filtrą (11) atgal į talpyklą (16). Tokiu būdu užtikrinama nuolatinė aktyvinimo tirpalo cirkuliacija per srautiniame reaktoriuje esantį GV, kuri trunka 3 min.
 - 7) Siurblys, atitinkami trieigiai ventiliai, srautinis reaktorių ir jame esantis aktyvintas GV praplaunamas dejonizuotu H₂O taip, kaip aprašyta 3) punkte.
 - 8) Iš talpyklos (17) per tūrinį dozatorių (13) į maišytuvą (18) paduodamas reikiamas tūris Co, Ni arba Co-Ni lydinio cheminio nusodinimo vandeninio tirpalo be reduktoriaus NaH₂PO₂. Pagal poreikį modifikuoti GV norima atitinkamo metalo ar jų lydinio masės dalimi pamatuojamas reikiamas šio tirpalo tūris. Atitinkamo metalo ar jų lydinio cheminio nusodinimo tirpalo sudėtis nurodyta 4.12 lentelėje. Maišytuve (18) baigiamas ruošti cheminio nusodinimo tirpalas į jį iš bunkerio (19) įberiant svoriniu dozatoriumi (20) pasvertą reikiamą masę (26 g/dm³) reduktoriaus NaH₂PO₂. Paruoštas tirpalas filtruojamas filtru (11) ir trieigiu ventiliu (9) nukreipiamas į talpyklą (21). Iš šios talpyklos cheminio nusodinimo tirpalas siurbliu (10) tiekiamas į susineriančių kanalų srautinį reaktorių su jame esančiu aktyvintu ir praplautu GV (5). Iš srautinio reaktoriaus ištekantis cheminio atitinkamo metalo nusodinimo tirpalas atitinkamu trieigiu ventiliu (9) nukreipiamas per filtrą (11) ir spektrofotometrinių analizatorių (8) atgal į talpyklą (21). Tokiu būdu užtikrinama nuolatinė cheminio nusodinimo tirpalo cirkuliacija per srautiniame reaktoriuje esantį GV. Tokia cirkuliacija vykdoma, kol spektrofotometriniu analizatoriumi nustatoma, jog cheminio nusodinimo tirpale visiškai išsieikvoja metalų jonai (tirpalas tampa bespalvis) arba jų koncentracija sumažėja iki tam tikros minimalios koncentracijos. Tada išsieikvojęs tirpalas trieigiu ventiliu (9) nukreipiamas į panaudotų cheminių reagentų surinkimo rezervuarą (14).

- 9) Siurblys, atitinkami trieigiai ventiliai, srautinis reaktorius ir jame esantis Co, Ni arba jų lydinio modifikuotas GV praplaunamas dejonizuotu H₂O taip, kaip aprašyta 3) punkte.
- 10) Atidaromas srautinis reaktorius (5), iš jo iškraunamas (3) drėgnas MGTV lakštas ir transporteriu (4) perkraunamas į džiovyklą (22), kurioje džiovinamas ne mažiau kaip 5 h esant 80 °C temperatūrai ir vandens garus šalinančiai ventiliacijai. Po susineriančių kanalų srautinio reaktoriaus iškrovimo pradedamas naujas GV modifikavimo ciklas (atliekamos 1–10 punktuose aprašytos technologinės operacijos).
- 11) Sauso MGTV lakštas iškraunamas iš džiovyklos (22), ataušinamas iki kambario temperatūros, supakuojamas (23) ir perkeliamas (4) į sandėliavimo vietą.

4.12 lentelė. Co, Ni ir Co-Ni lydinio cheminio nusodinimo tirpalų, naudojamų GV modifikuoti, optimali sudėtis

Sudėtis	GV-Co	GV-Co-Ni	GV-Ni
Kobalto sulfato heptahidratas CoSO ₄ ·7H ₂ O	23,8 g/dm ³ (Co ²⁺ – 5 g/dm ³)	11,9 g/dm ³ (Co ²⁺ – 2,5 g/dm ³)	0 g/dm ³
Nikelio sulfato heptahidratas NiSO ₄ ·7H ₂ O	6,4 g/dm ³ (Ni ²⁺ – 1,34 g/dm ³)	11,9 g/dm ³ (Ni ²⁺ – 2,5 g/dm ³)	23,8 g/dm ³ (Ni ²⁺ – 5 g/dm ³)
Tetranatrio pirofosfato dekahidratas Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	70 g/dm ³		
Amoniakinis vanduo NH ₃ ·H ₂ O (koncentruotas, 25 %)	75 cm ³ /dm ³		

Apskaičiuotas skysčio tekėjimo greitis srautiniame reaktoriuje – 100 dm³/(min·dm³ GV). Visų tirpalų ir procesų, vykdomų susineriančių kanalų srautiniame reaktoriuje, temperatūra: 20±1 °C. Visos paminėtos viena po kitos atliekamos operacijos sudaro GV modifikavimo ciklą. Kadangi vienas modifikavimo ciklas (be džiovinimo stadijos) gali trukti nuo 1 iki 2 h, tai naudojant vieną susineriančių kanalų srautinį reaktorių ir kamerinę džiovyklą per vieną darbo dieną būtų atliekama nuo 8 iki 16 GV modifikavimo ciklų. Kiekvieno modifikavimo ciklo metu gauto MGTV lakšto džiovinimas vyksta atskirai, nuolatos papildant daugiavietę kamerinę džiovyklą naujais MGTV lakštais.

Vienam modifikavimo ciklui, kai modifikuojamas 1 m² ploto ir 4 mm storio GV lakštas, esant skirtingiems metalo masės dalies MGTV, reagentų sąnaudos yra:

1) Co cheminiam nusodinimui: nuo 0,476 iki 4,76 kg CoSO₄·7H₂O; nuo 0,128 iki 1,28 kg NiSO₄·7H₂O; nuo 1,4 iki 14 kg Na₄P₂O₇·10H₂O; nuo 1,5 iki 15 dm³ 25 %

NH₃·H₂O tirpalo; nuo 0,52 iki 5,2 kg NaH₂PO₂·H₂O; nuo 20 iki 200 l dejonizuoto H₂O;

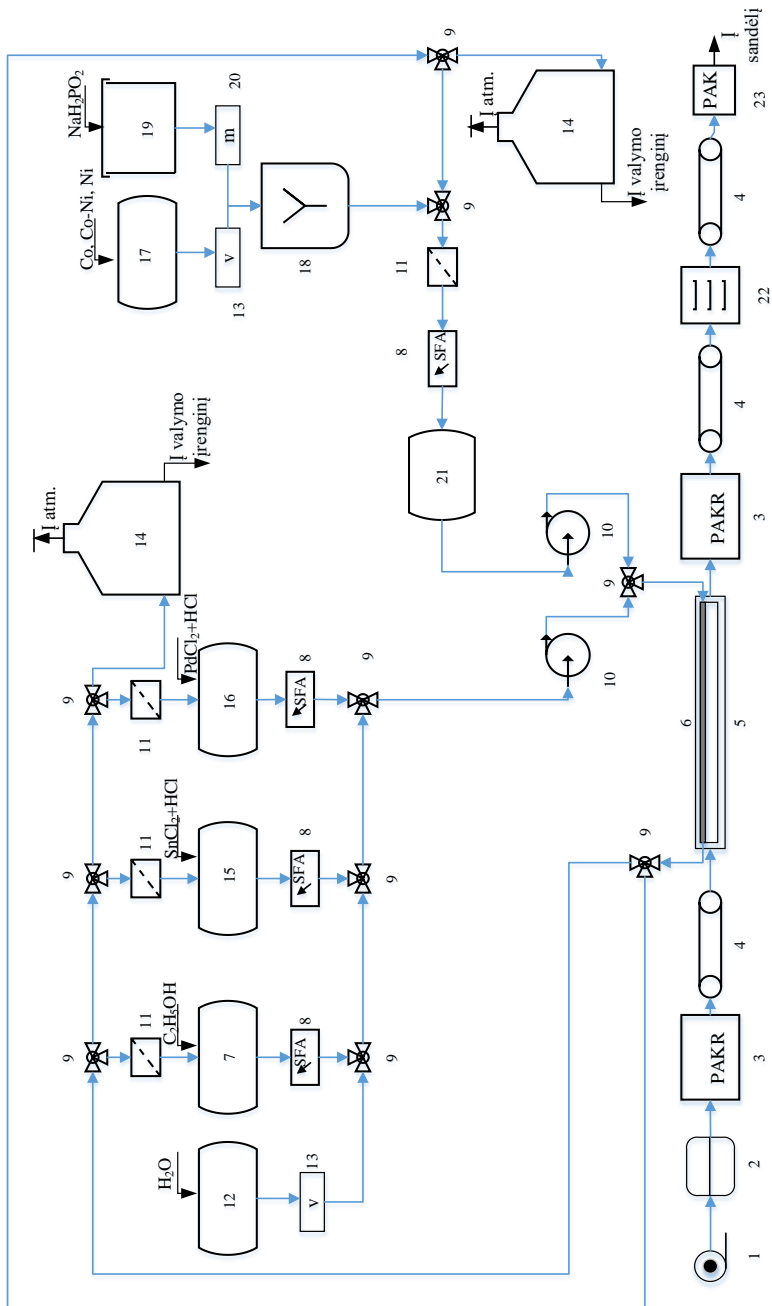
2) Ni cheminiam nusodinimui: nuo 0,476 iki 4,76 kg NiSO₄ · 7H₂O; nuo 1,4 iki 14 kg Na₄P₂O₇·10H₂O; nuo 1,5 iki 15 dm³ 25 % NH₃·H₂O tirpalo; nuo 0,52 iki 5,2 kg NaH₂PO₂·H₂O; nuo 20 iki 200 dm³ dejonizuoto H₂O;

3) Co-Ni lydinio cheminiam nusodinimui: nuo 0,238 iki 2,38 kg CoSO₄ · 7H₂O; nuo 0,238 iki 2,38 kg NiSO₄·7H₂O; nuo 1,4 iki 14 kg Na₄P₂O₇·10H₂O; nuo 1,5 iki 15 dm³ 25 % NH₃·H₂O tirpalo; nuo 0,52 iki 5,2 kg NaH₂PO₂·H₂O; nuo 20 iki 200 dm³ dejonizuoto H₂O.

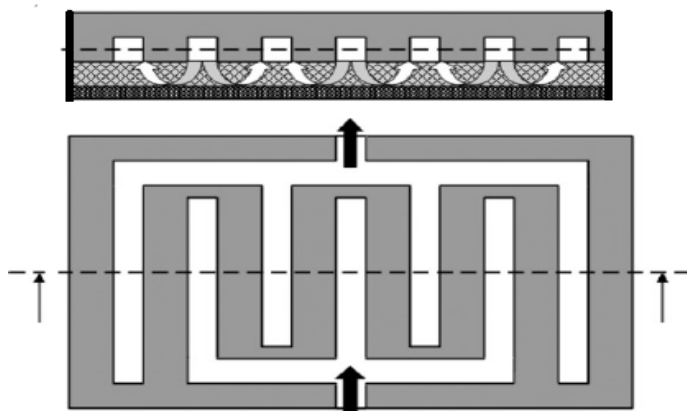
Prieš metalų cheminio nusodinimo operaciją vykdomoms GV hidrofilinimo, jautrinimo ir aktyvinimo operacijoms naudojamų tirpalų paruošimui (pvz., kiekvieno po 200 dm³) reikia 50 dm³ 96,5 % C₂H₅OH, 8 kg SnCl₂, 0,2 kg PdCl₂ bei 8,2 dm³ koncentruoto 35 % HCl tirpalo. Šie tirpalai, juos nuolatos po kiekvienos operacijos filtruojant bei kontroliuojant (pvz., spektrofotometriniais analizatoriais) juose esančių atitinkamų medžiagų koncentracijas, šie tirpalai gali būti panaudojami mažiausiai iki 10 ciklų, vėliau juos papildant koncentruotais atitinkamų medžiagų tirpalais arba ištirpinant juose reikiamą masę atitinkamų grynų medžiagų. GV hidrofilinimo, jautrinimo ir aktyvinimo tirpalų paruošimui bei technologinės linijos tarp atskirų operacijų praplovimui reikia iki 5 m³ dejonizuoto H₂O.

Aprašytos GV modifikavimo technologinės įrangos vamzdynai, skysčius paskirstanti, dozuojanči ir pumpuojanti įranga, skysčių talpyklos turėtų būti pagamintos iš naudojamoms cheminėms medžiagoms atsparių plastikų, pvz., polietileno (PE), polipropileno (PP), polichloreteno (PVCh). Susineriančių kanalų srautinis reaktorius turėtų būti pagamintas iš politetrafluoreteno (PTFE). Džiovykla ir kita įranga (pvz., kai kurios kirpimo įrangos bei transporterio mechanizmų dalys) turėtų būti pagamintos iš korozijai atsparaus plieno, pvz., iš chromu ir nikeliumu legiruoto SAE 304 arba SAE 316 markės nerūdijančio plieno.

Buvo apskaičiuoti maksimalūs srovės tankiai, kurie galėtų būti pasiekti suteikus Co, Co-Ni lydiniumi bei Ni modifikuotiems GV elektrodams 0,1 V viršįtampį ir jų paviršiuje vykdant grįžtamąsias polisulfidų oksidacijos ir redukcijos reakcijas. Šie srovės tankiai GV-Co, GV-Co-Ni ir GV-Ni elektrodams atitinkamai siekia 345 A/m², 476 A/m² ir 196 A/m². Lyginant su nmodifikuotu GV elektrodu, kurio maksimalus srovės tankis siekia tik 94 A/m², akivaizdu, kad panaudojus Co, Co-Ni lydiniumi ar Ni modifikuotus GV elektrodus, pratekančiųjų elektrolitų akumulatoriaus įkrovimo–iškrovimo efektyvumas gali būti padidintas nuo 2 iki beveik 5 kartų. Dėl to būtų galima greičiau vykdyti įkrovimo procesą atitinkamai padidinus elektrolito tekėjimo greitį bei iškrovimo metu gauti didesnius galios parametrus.



4.38 pav. GV modifikavimo Co, Ni ar Co-Ni lydinių periodinio veikimo gamybos technologinė schema. 1 – GV juostos ritė, 2 – karpimo įrenginys, 3 – pakrovimo įrenginys, 4 – juostinis transporteris, 5 – susineriančių kanalų srautinis reaktorius, 6 – susineriančių kanalų tinklas, 7, 12, 15, 16, 17 – skysčių (tirpalų) talpyklos, 8 – spektrofotometrinis analizatorius, 9 – trieigis vožtuvas, 10 – siurblys, 11 – filtravimo įrenginys, 13 – tūrinis dozatorius, 14 – panaudotų cheminių reagentų surinkimo rezervuaras, 18 – maišytuvas, 19 – birios medžiagos bunkeris, 20 – svorinis dozatorius, 21 – cheminio (bestovio) nusodinimo tirpalo talpykla, 22 – kamerinė džiovykla, 23 – pakavimo įrenginys



4.39 pav. Srautinio reaktoriaus susineriančių kanalų tinklo schema (angl. *interdigitated flow cell*) (6)

5. IŠVADOS

1. Efektyvus GV hidrofilinimas atliekamas naudojant etanolio C_2H_5OH , metanolio CH_3OH , propanono (acetono) $(CH_3)_2CO$, izopropilo alkoholio $(CH_3)_2CHOH$ ir *n*-propanolio C_3H_7OH vandeninius tirpalus, kurių pakankamos mažiausios koncentracijos atitinkamai yra: 25 %, 30 %, 35 %, 10 % ir 5 % (tūrio).
2. Nustatyta, kad GV siūlelių paviršiuje nusėdusio Ag masės dalis priklauso nuo ultragarso poveikio. Taikant ultragarsinį maišymą pastovi Ag masės dalis pasiekama jau po 6 min, ir ji yra apie 1,6 karto didesnė nei sidabruojant GV nemaišomame tirpale. GV siūlelių paviršiuje nusėdusio Co, Ni, ar Co-Ni lydinio didžiausia masės dalis (nuo 60–70 %) gaunama modifikavimo tirpalus maišant srautiniame reaktoriuje, o mažiausia – maišant ultragarsu (nuo 30–40 %). Nustatyta, kad intensyviausiai vyksta cheminis Ni nusodinimas. Šis procesas įvyksta per 10 min. Co ir Co-Ni lydinio nusodinimo procesas yra lėtesnis, ir ant GV nusėdusio metalo masės dalis didėja iki 60-osios proceso minutės, nepriklausomai nuo tirpalo maišymo režimo.
 - 3.1. Pastebėta, kad cheminio nusodinimo būdu modifikuojant GV, metalų (Ag, Co, Ni, Co-Ni) pasiskirstymo tolygumas per visą modifikuoto GV tūrį priklauso nuo hidrodinaminio režimo ir modifikavimo proceso trukmės. Nustatyta, jog veikiant ultragarsui ant GV siūlelių nusodinamos nanometrinių matmenų Ag dalelės, kurių forma artima sferoidams, daug tolygiau pasiskirsto per visą GV tūrį. O Co, Ni ir Co-Ni dangų nusodinimo metu pastebėta, kad didžiausi skirtumai tarp GV bandinio išorinių ir vidinių dalių gaunami modifikavimo tirpalą maišant ultragarso poveikiu, gerokai mažesni skirtumai – maišant magnetine maišykle, o skirtumų nepastebima maišant srautiniame reaktoriuje.
 - 3.2. Modifikuojant GV srautiniame reaktoriuje, kai nusodinami metalai tolygiausiai pasiskirsto per visą GV tūrį gautų bandinių pralaidumas skysčiui yra mažiausias (Co, Ni ir Co-Ni dengtiems bandiniams atitinkamai siekė 0,043 cm/s, 0,046 cm/s, 0,032 cm/s), o nemonifikuoto GV – didžiausias (0,071 cm/s).
 - 3.3. Tolygus GV siūlelių padengimas Ag per visą bandinio tūrį padidino jo elektrinį laidumą iki 10,7 S/cm. Tai 1,2 karto daugiau, palyginus su nemonifikuoto GV elektriniu laidumu. O Co, Ni ir Co-Ni lydinio modifikuotų GV bandinių elektrinis laidumas yra mažesnis (jo vertės svyruoja tarp 3,6–8,4 S/cm) nei nemonifikuoto GV (8,6 S/cm). Tai susiję su šių metalų paviršiaus oksidacija.
- 4.1. 0,2 M NaBr ir 0,2 M Br_2 tirpale vietoj GV panaudojus GV-Ag elektrodą pastebėta iki 1,35 karto padidėjusi anodinės bei iki 1,4 karto – katodinės srovės vertė. Tai rodo, kad GV-Ag pasižymi katalizinėmis savybėmis elektrochemiškai oksiduojant Br^- bei redukuojant Br_3^- jonus. Tačiau pastebėta, kad ant GV siūlelių paviršiaus nusodintas Ag nepasižymi ilgalaikiu elektrocheminiu stabilumu.
- 4.2. Vandeniniame natrio polisulfidų Na_2S_x ($x=2-5$) tirpale vietoj GV panaudojus GV-Co, GV-Co-Ni ir GV-Ni elektrodus pastebėtos atitinkamai iki 1,9, 2,7 bei 1,8 karto padidėjusios anodinės ir iki 3,6, 5,1 bei 3,4 karto – katodinės

srovės vertės. Tai rodo, kad šie elektrodai pasižymi katalizinėmis savybėmis elektrochemiškai oksiduojant bei redukuojant polisulfidų jonus. Cheminio nusodinimo būdu Co, Co-Ni, Ni modifikuotiems GV elektrodams būdingas didelis elektrocheminis stabilumas vandeniniame polisulfidų tirpale.

5. Pasiūlyta Co, Ni, Co-Ni modifikuoto GV elektrodų gamybos srautiniame reaktoriuje principinė periodinio veikimo technologinė schema. Nustatyti technologinio proceso parametrai ir parinkti tinkami įrangos tipai.

6. LITERATŪROS SARAŠAS

1. Chen H., Cong Th. N., Yang W., Tan Ch., Li Y., Ding Y. Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in Natural Science*, 2009, **vol. 19** (3), p. 291–312.
2. Yang Zh., et al. Electrochemical Energy Storage for Green Grid. *Chem. Rev.*, 2011, **vol. 111**, p. 3577–3613.
3. Alotto P., Guarnieri M., Moro F. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, **vol. 29**, p. 325–335.
4. Viswanathan V., et al. Cost and performance model for redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 2014, **vol. 247** (1), p. 1040–1051.
5. Weber A. Z., Mench M. M., Meyers J. P., Ross P. N., Gostick J. T., Liu Q. Redox flow batteries: a review. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, **vol. 41**, p. 1137–1164.
6. Chakrabarti B. K., et al. Application of carbon materials in redox flow batteries. *J. Power Sources*, 2014, **vol. 253**, p. 150–166.
7. Ponce de León C., Frías-Ferrer A., González-García J., Szánto D. A., Walsh F. C. Redox flow cells for energy conversion. *Journal of Power Sources*, 2006, **vol. 160** (1), p. 716–732.
8. Joerissen L., Garche J., Fabjan Ch., Tomazic G. Possible use of vanadium redox-flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems. *Journal of Power Sources*, 2004, **vol. 127** (1–2), p. 98–104.
9. Oriji G., Katayama Y., Miura T. Investigation on V(IV)/V(V) species in a vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 2004, **vol. 49** (19), p. 3091–3095.
10. Han P., et al. Graphene oxide nanoplatelets as excellent electrochemical active materials for VO²⁺/VO₂⁺ and V²⁺/V³⁺ redox couples for a vanadium redox flow battery. *Carbon*, 2011, **vol. 49** (2), p. 693–700.
11. Xi J., Zhang W., Li Z., Zhou H., Liu L., Wu Z., Qiu X. Effect of Electro-Oxidation Current Density on Performance of Graphite Felt Electrode for Vanadium Redox Flow Battery. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, **vol. 8**, p. 4700–4711.
12. Li B., et al. Bismuth Nanoparticle Decorating Graphite Felt as a High-Performance Electrode for an All- Vanadium Redox Flow Battery. *Nano Letters.*, 2013, **vol. 13**, p. 1330.
13. He Z., et al. Study of the electrochemical performance of VO₂⁺/VO²⁺ redox couple in sulfamic acid for vanadium redox flow battery. *Ionics*, 2014, **vol. 20** (7), p. 949–955.
14. Whitehead A. H., Harrer M. Investigation of a method to hinder charge imbalance in the vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 2013, **vol. 230**, p. 271–276.
15. Zhang W., et al. Electrochemical activation of graphite felt electrode for VO²⁺/VO₂⁺ redox couple application. *Electrochimica Acta*, 2013, **vol. 89**, p. 429–435.

16. Gattrell M., Qian J., Stewart C., Graham P., MacDougall B. The electrochemical reduction of VO_2^+ in acidic solution at high overpotentials. *Electrochimica Acta*, 2005, **vol. 51** (3), p. 395–407.
17. Liu L., Chen W., Li Y. An overview of the proton conductivity of nafion membranes through a statistical analysis. *Journal of Membrane Science*, 2016, **vol. 504**, p. 1–9.
18. Nagarale R. K., Gohil G. S., Shahi V. K., Rangarajan R. Preparation and electrochemical characterizations of cation-exchange membranes with different functional groups. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, **vol. 251** (1–3), p. 133–140.
19. Membranes for artificial photosynthesis. <http://www.mapfre.com/fundacion/html/revistas/seguridad/n126/en/article4.html>; Prieiga per internetą [žiūrėta 2016-03-20].
20. Zhang H. Polysulfide-bromine flow batteries (PBBs) for medium- and large-scale energy storage. In: Menictas C., Skyllas-Kazacos M., Lim T. M. (ed) *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage*, Woodhead Publishing Series in Energy, Number 67, Elsevier Ltd. 2015, p. 317–327.
21. Price A., Bartley S., Male S., Cooley G. A novel approach to utility-scale energy storage. *Power Engineering Journal*, 1999, **vol. 13** (3), p. 122–129.
22. Remick R. J., Ang P. G. P. U.S. Patent No. 4485154. Washington, D.C.: U.S. Patent and Trademark Office, 1984.
23. Ge S. H., Yi B. L., Zhang H. M. Study of a high power density sodium polysulfide/bromine energy storage cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2004, **vol. 34** (2), p. 181–185.
24. Zhao P., Zhang H., Zhou H., Yi B. Nickel foam and carbon felt applications for sodium polysulfide/bromine redox flow battery electrodes. *Electrochimica Acta*, 2005, **vol. 51** (6), p. 1091–1098.
25. Zhou H., Zhang H., Zhao P., Yi B. A comparative study of carbon felt and activated carbon based electrodes for sodium polysulfide/bromine redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 2006, **vol. 51** (28), p. 6304–6312.
26. Zhou H., Zhang H., Zhao P., Yi B. Novel Cobalt Coated Carbon Felt as High Performance Negative Electrode in Sodium Polysulfide/bromine Redox Flow Battery. *Electrochemistry*, 2006, **vol. 74** (4), p. 296–298.
27. Hodes G., Manassen J., Cahen D. Photo-electrochemical energy conversion: electrocatalytic sulphur electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1977, **vol. 7** (2), p. 181–182.
28. Hodes G., Manassen J., Cahen D. Electrocatalytic Electrodes for the Polysulfide Redox System Electrochem. *Journal of the Electrochemical Society*, 1980, **vol. 127** (3), p. 544–549.
29. Licht S., Hodes G., Manassen J. Numerical Analysis of Aqueous Polysulfide Solutions and Its Application to Cadmium Chalcogenide/Polysulfide Photoelectrochemical Solar Cells. *Inorganic Chemistry*, 1986, **vol. 25** (15), p. 2486–2489.

30. Lee Y. L., Chang C. H. Efficient polysulfide electrolyte for CdS quantum dot-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 2008, **vol. 185** (1), p. 584–588.
31. Yeh M. H., Lee Ch. P., Chou Ch. Y., Lin L. Y., Wei H. Y., Chu Ch. W., Vittala R., Ho K. Ch. Conducting polymer-based counter electrode for a quantum-dot-sensitized solar cell (QDSSC) with a polysulfide electrolyte. *Electrochimica Acta*, 2011, **vol. 57** (1), p. 277–284.
32. Licht S. U.S. Patent No. 4828942. Washington, D.C.: U.S. Patent and Trademark Office, 1989.
33. Xia G. G., Yang Z., Li L., Kim S., Liu J., Graff G. L. U.S. Patent No. 8609270 B2. Washington, D.C.: U.S. Patent and Trademark Office, 2013.
34. Calver T. J., Male S. E., Mitchell P. J., Whyte I. G.B. Patent No. 2337150A. South Wales: Customer Insight Unit Intellectual Property Office, 1999.
35. Burchell T. D. Carbon Materials for Advanced Technologies. Pergamon, New York, 1999.
36. Golub D., Oren Y. Graphite felt as an electrode for thin-layer electrochemistry. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1990, **vol. 20**, p. 877–879.
37. Zhang Y., Sun J., Hu Y., Li S., Xu Q. Bio-cathode materials evaluation in microbial fuel cells: A comparison of graphite felt, carbon paper and stainless steel mesh materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **vol. 37**, p. 16935–16942.
38. Rahaman M. S. A., Ismail A. F., Mustafa A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber, *Polymer Degradation and Stability*, 2007, **vol. 92**, p. 1421–1432.
39. Oloman C. Electrochemical Processing for the pulp and paper industry. The Electrochem. Consultancy, Alresford Press Ltd, Alresford, Hants, England, 1996.
40. Zhanga Y., Hua Y., Li S., Suna J., Hou B. Manganese dioxide-coated carbon nanotubes as an improved cathodic catalyst for oxygen reduction in a microbial fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2011, **vol. 196**, p. 9284–9289.
41. Bertazzoli R., Widner R. C., Lanza M. R. V., Di Iglia R. A., Sousa M. F. B. Electrolytic Removal of Metals Using a Flow-Through Cell with a Reticulated Vitreous Carbon Cathode. *J. Braz. Chem. Soc.*, 1997, **vol. 8** (5), p. 487–493.
42. Lei H., Li H., Li Zh., Li Zh., Chen K., Zhang X., Wang H. Electro-Fenton degradation of cationic red X-GRL using an activated carbon fiber cathode. *Process Safety and Environmental Protection*, 2010, **vol. 88**, p. 431–438.
43. Panizza M., Oturan M. A. Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode. *Electrochimica Acta*, 2011, **vol. 56**, p. 7084–7087.
44. Xu N., Zhou S., Yuan Y., Qin H., Zheng Y., Shu C. Coupling of anodic biooxidation and cathodic bioelectro-Fenton for enhanced swine wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 2011, **vol. 102**, p. 7777–7783.
45. Belgsir E. M., Schäfer H. J. TEMPO-modified graphite felt electrodes: attempted enantioselective oxidation of *rac*-1-phenylethanol in the presence of (2)-sparteine. *Chem. Commun.*, 1999, **vol. 5**, p. 435–436.

46. Kim H. S. Electrochemical Properties of Graphite-based Electrodes for Redox Flow Batteries. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2011, **vol. 32** (2), p. 571–575.
47. Wang Z. X., Li G., Yang F., Chen Y. L., Gao P. Electro-Fenton degradation of cellulose using graphite/PTFE electrodes modified by 2-ethylanthraquinone. *Carbohydrate Polymers*, 2011, **vol. 86**, p. 1807–1813.
48. Xiao-Gang L., Ke-Long H., Ning T., Su-Qin L., Li-Quan L. Electrochemical Modification of Graphite Felt Electrode for Vanadium Redox Flow Battery. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **vol. 21** (5), p. 1114–1120.
49. Picota M., Lapinsonničrea L., Rothballerb M., Barričre F. Graphite anode surface modification with controlled reduction of specific aryl diazonium salts for improved microbial fuel cells power output. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, **vol. 28**, p. 181–188.
50. González Z., Sñchez A., Blanco C., Granda M., Menéndez R., Santamarña R. Enhanced performance of a Bi-modified graphite felt as the positive electrode of a vanadium redox flow battery. *Electrochemistry Communications*, 2011, **vol. 13**, p. 1379–1382.
51. Yue L., Li W., Sun F., Zhao L., Xing L. Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery. *Carbon*, 2010, **vol. 48**, p. 3079–3090.
52. Wang W. H., Wang X. D. Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 2007, **vol. 52**, p. 6755–6762.
53. Park D. H., Kim S. K., Shin I. H., Jeong Y. J. Electricity production in biofuel cell using modified graphite electrode with Neutral Red. *Biotechnology Letters*, 2000, **vol. 22**, p. 1301–1304.
54. <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Graphite-unit-cell-3D-balls.png> Prieiga per internetą [žiūrėta 2014-04-20].
55. <http://chem-guide.blogspot.com/2010/04/covalent-solid.html> Prieiga per internetą [žiūrėta 2014-04-20].
56. Janickis V., Matulis B., Pažarauskas E., Rinkevičienė E. D., Zelienskaitė V., Žarnauskas A. J. Bendroji ir neorganinė chemija. Mokslo ir enciklopedijų leidykla, 1995, p. 342–343.
57. Coeuret F. Electrical conductivity of carbon or graphite felts (Abs. 2277). / Industrial Electrolysis and Electrochemical Engineering. 2003. 203 Meeting - Paris, France, April 27–May 2.
58. González-García J., Bonetea, P. Expósitoa E., Montiel V., Aldaza A. Torregrosa-Maciáb R. Characterization of a carbon felt electrode: structural and physical properties. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, **vol. 9**, p. 419–426.
59. Coeuret F., Oliveira Vilar E., Bezerra Cavalcant E. Carbon fibre cloth as an electrode material: electrical conductivity and mass transfer. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, **vol. 32**, p. 1175–1182.

60. Xue F. Q., Zhang H. T., Wu Ch. X., Ning T., Xu X. Performance and mechanism of Prussian blue (PB) modified carbon felt electrode. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, 2009, **vol. 19**, p. 594–599.
61. Haddadi-As V., Rabbani M. S. Effect of Electrochemical Cell Overcharge on Electrical and Electrochemical Properties of Polymer Composite Electrodes (I). *Iranian Polymer Journal*, 1998, **vol. 7** (2), p. 95–101.
62. Sun B., Skyllas-Kazacos M. Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—I. Thermal treatment. *Electrochimica Acta*, 1992, **vol. 37** (7), p. 1253–1260.
63. Wang K., et al. Catalytic synthesis of a high aspect ratio carbon nanotubes bridging carbon felt composite with improved electrical conductivity and effective surface area. *Applied Catalysis A: General*, 2011, **vol. 392** (1–2), p. 238–247.
64. Quezada B. C., Delia M. L., Bergel A. Electrochemical micro-structuring of graphite felt electrodes for accelerated formation of electroactive biofilms on microbial anodes. *Electrochemistry Communications*, 2011, **vol. 13** (5), p. 440–443.
65. Sun B., Kazacos M. S. Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—part II. Acid treatments. *Electrochimica Acta*, 1992, **vol. 37** (13), p. 2459–2465.
66. Li X. G., Huang K. L., Liu S. Q., Tan N., Chen L. Q. Characteristics of graphite felt electrode electrochemically oxidized for vanadium redox battery application. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, **vol. 17** (1), p. 195–199.
67. Agui L., Yanez-Sedeno P., Pingarron J. M. Preparation and characterization of a new design of carbon-felt electrode for phenolic endocrine disruptors. *Electrochimica Acta*, 2006, **vol. 51** (12), p. 2565–2571.
68. Wang, F. Xue, X. Wang. Electrocatalytic activity of Ir–modified carbon felt for VO₂⁺/VO²⁺ redox reaction. *Chinese Journal of Materials Research*, 2007, **vol. 21** (5), p. 542–546.
69. Domínguez-Domínguez S., Arias-Pardillab J., Berenguer-Murcia A., Morallón E., Cazorla-Amorós D. Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, **vol. 38** (2), p. 259–268.
70. Lua G., Zangari G. Electrodeposition of platinum nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite Part II: Morphological characterization by atomic force microscopy. *Electrochimica Acta*, 2006, **vol. 51** (12), p. 2531–2538.
71. Lu G., Zangari G. Electrodeposition of Platinum on Highly Oriented Pyrolytic Graphite. Part I: Electrochemical Characterization. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **vol. 109** (16), p. 7998–8007.

72. Sieben J. M., Duarte M. M. E., Mayer C. E. Influence of alcohol additives in the preparation of electrodeposited Pt–Ru catalysts on oxidized graphite cloths. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **vol. 509** (9), p. 4002–4009.
73. Lycke D. R., Gyenge E. L. Electrochemically assisted organosol method for Pt-Sn nanoparticle synthesis and in situ deposition on graphite felt support: Extended reaction zone anodes for direct ethanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2007, **vol. 52** (16), p. 4287–4298.
74. Chamoulaud G., Floner D., Moinet C., Lamy C., Belgsir E. M. Biomass conversion II: simultaneous electrosyntheses of furoic acid and furfuryl alcohol on modified graphite felt electrodes. *Electrochimica Acta*, 2001, **vol. 46** (18), p. 2757–2760.
75. Cheng S., Logan B. E. Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2007, **vol. 9** (3), p. 492–496.
76. Zhou J. H., Zhang M. G., Zhao L., Li P., Zhou X. G., Yuan W. K. Carbon nanofiber/graphite-felt composite supported Ru catalysts for hydrogenolysis of sorbitol. *Catalysis Today*, 2009, **vol. 147S**, p. S225–S229.
77. Döner A., Karci I., Kardas G. Effect of C-felt supported Ni, Co and NiCo catalysts to produce hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **vol. 37** (12), p. 9470–9476.
78. Litster S., McLean G. PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 2004, **vol. 130** (1–2), p. 61–76.
79. Zhou J. H., Zhang M. G., Zhao L., Li P., Zhou X. G., Yuan W. K. Carbon nanofiber/graphite-felt composite supported Ru catalysts for hydrogenolysis of sorbitol. *Catalysis Today*, 2009, **vol. 147**, S225–S229.
80. Han L., Tricard S., Fang J., Zhao J., Shen W. Prussian blue @ platinum nanoparticles/graphite felt nanocomposite electrodes: Application as hydrogen peroxide sensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, **vol. 43**, p. 120–124.
81. Bauer A., Gyenge E. L., Oloman C. W. Direct methanol fuel cell with extended reaction zone anode: PtRu and PtRuMo supported on graphite felt. *Journal of Power Sources*, 2007, **vol. 167** (2), p. 281–287.
82. Domínguez-Domínguez S., Arias-Pardillab J., Berenguer-Murciaa Á., Morallónb E., Cazorla-Amorós D. Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers. *Journal of applied electrochemistry*, 2008, **vol. 38** (2), p. 259–268.
83. Lycke D. R., Gyenge E. L. Electrochemically assisted organosol method for Pt-Sn nanoparticle synthesis and in situ deposition on graphite felt support: Extended reaction zone anodes for direct ethanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2007, **vol. 52** (13), p. 4287–4298.
84. Tricoli V., Vatistas N., Marconi P. F. Removal of silver using graphite felt electrodes. *Journal of applied electrochemistry*, 1993, **vol. 23** (4), p. 390–392.

85. Dai K., Shi L., Fang J., Zhang Y. Synthesis of silver nanoparticles on functional multi-walled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, **vol. 465** (1–2), p. 283–286.
86. Haider A. J., Mohammed M. R., Jaffar Al-Mulla E. A., Ahmed D. S. Synthesis of silver nanoparticle decorated carbon nanotubes and its antimicrobial activity against growth of bacteria. *Rendiconti Lincei*, 2014, **vol. 25** (3), p. 403–407.
87. Wang Y. L., Wan Y. Z., Dong X. H., Cheng G. X., Tao H. M., Wen T. Y. Preparation and characterization of antibacterial viscose-based activated carbon fiber supporting silver. *Carbon*, 1998, **vol. 36** (11), p. 1567–1571.
88. Schlesinger M., Paunovic M., *Modern electroplating, Chapter 5: Electroless and electrodeposition of silver*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2010.
89. Rondinini S., Vertova A., in: Comminellis C., Chen G. (Eds.), *Electrochemistry for the Environment*, Springer, Berlin, chapter 12, 2010.
90. Isse A. A., Gottardello S., Maccato C., Gennaro A. Silver nanoparticles deposited on glassy carbon. Electrocatalytic activity for reduction of benzyl chloride. *Electrochemistry Communications*, 2006, **vol. 8** (11), p. 1707–1712.
91. Flatgen G., Wasle S., Lubke M., Eickes C., Radhakrishnan G., Doblhofer K., Ertl G. Autocatalytic mechanism of H₂O₂ reduction on Ag electrodes in acidic electrolyte: experiments and simulations. *Electrochimica Acta*, 1999, **vol. 44** (25), p. 4499–4506.
92. Yi Q., Niu F., Li L., Du R., Zhou Z., Liu X. Novel nanoporous silver particles for electro-reduction of hydrogen peroxide in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, **vol. 654** (1–2), p. 60–65.
93. Vinodh R., Sangeetha D. Carbon supported silver (Ag/C) electrocatalysts for alkaline membrane fuel cells. *Journal of Materials Science*, 2012, **vol. 47** (2), p. 852–859.
94. Maheswari S., Sridhar P., Pitchumani S. Carbon-Supported Silver as Cathode Electrocatalyst for Alkaline Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Electrocatal*, 2012, **vol. 3** (1), p. 13–21.
95. Liu Q., Rosen J., Zhou Y., Hutchings G. S., Kimmel Y. C., Chen J. G., Jiao F. A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction. *Nature communications*, 2014, **vol. 5**, p. 1–6.
96. Pollet B. G. The use of ultrasound for the fabrication of fuel cell material. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **vol. 35** (21), p. 11986–12004.
97. Gedanken A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2004, **vol. 11** (2), p. 47–55.

98. Saez V., Mason T. J. Sonoelectrochemical Synthesis of Nanoparticles. *Molecules*, 2009, **vol. 14** (10), p. 4284–4299.
99. Mason T. J., Lorimer J. P. Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing, Wiley-VCH, 2002.
100. Compton R. G., Eklund J. C., Marken F. Sonoelectrochemical processes: A review. *Electroanalysis*, 1997, **vol. 9** (7), p. 509–522.
101. Moosavi R., Abbasi A. R., Yousefi M., Ramazani A., Morsal A. Ultrasound-assisted coating of polyester fiber with silver bromide nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2012, **vol. 19** (6), p. 1221–1226.
102. Lu Y., Jiang S., Huang Y. Ultrasonic-assisted electroless deposition of Ag on PET fabric with low silver content for EMI shielding. *Surface & Coatings Technology*, 2010, **vol. 204** (16–17), p. 2829–2833.
103. Guo F., Zheng H., Yang Zh., Qian Y. Synthesis of cobalt nanoparticles in ethanol hydrazine alkaline system (EHAS) at room temperature. *Materials Letters*, 2002, **vol. 56**, p. 906–909.
104. Hawkins M. Why we need cobalt. *Applied Earth Science: Transactions of the Institution of Mining & Metallurgy, Section B*. 2001, **vol. 110** (2), p. 66–71.
105. Saib A. M., Borgna A., Loosdrecht J., Berge P. J., Geus J. W., Niemantsverdriet J. W. Preparation and characterisation of spherical Co/SiO₂ model catalysts with well-defined nano-sized cobalt crystallites and a comparison of their stability against oxidation with water. *Journal of Catalysis*, 2006, **vol. 239**, p. 326–339.
106. Griškoniš E., Šulčius A. Metalų ir plastikų paviršiaus paruošimas ir dengimas. Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla, 2008, p. 81.
107. Feldstein N., Park K. Electroless Cobalt Plating Bath and Process. US Patent N. 3745039. 1971.
108. Справочник. М. А. Беленький, И. Е. Галль и др. М. Гальванотехника. Металлургия. 1987, с. 736.
109. Lessner P. M., Mclarnon F. R., Winnick J., Cairns E. J. Aqueous polysulphide flow-through electrodes: effects of electrocatalyst and electrolyte composition on performance. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1992, **vol. 22** (10), p. 927–934.
110. Tomazic G., Skyllas-Kazacos M. Redox Flow Batteries. In: Patrick T. Moseley and Jurgen Garche (ed) *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*. Elsevier Ltd, 2015, p. 309–336.
111. Fletcher S., Dijk N. J. U.S. Patent No. 2005/0112447. Washington, D.C.: U.S. Patent and Trademark Office, 2005.

112. Stephens I. E. L., Ducati C., Fray D. J. Correlating Microstructure and Activity for Polysulfide Reduction and Oxidation at WS₂ Electrocatalysts. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, **vol. 160** (6), p. A757–A768.
113. Faber M. S., Lukowski M. A., Ding Q., Kaiser N. S., Jin S. Earth-Abundant Metal Pyrites (FeS₂, CoS₂, NiS₂, and Their Alloys) for Highly Efficient Hydrogen Evolution and Polysulfide Reduction Electrocatalysis. *Journal of Physical Chemistry*, 2014, **vol. 118** (37), p. 21347–21356.
114. Sun B., Kazacos M. S. Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—part II. Acid treatments, *Electrochimica Acta*, 1992, **vol. 37** (13), p. 2459–2465.
115. Yano Y. F. Correlation between surface and bulk structures of alcohol–water mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **vol. 284** (1), p. 255–259.
116. Vhquez G., Alvarez E., Navaza J. M. Surface Tension of Alcohol + Water from 20 to 50 °C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1995, **vol. 40** (3), p. 611–614.
117. Enders S., Kahl H., Winkelmann J., Surface Tension of the Ternary System Water + Acetone + Toluene. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2007, **vol. 52** (3), p. 1072–1079.
118. Mallory G. O. The Fundamental Aspects of Electroless Nickel Plating. In: Mallory G. O., Hajdu J. B. (ed) *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*. William Andrew Publishing, New York, 1990, p. 1–56.
119. Feldstein N. U.S. Patent No. US3745039. A. Washington, D.C.: U.S. Patent and Trademark Office, 1971.
120. Nava J. L., Oropeza M. T., Carreño G. Mass Transport and Potential Studies in a Flow-Through Porous Electrode Reactor. Effect of the Carbon Particle Size, Used as a Porous Cathode, During the Deposition of Silver Ions. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 2013, **vol. 8**, p. 11933–11942.
121. Cullity B. D., *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978.
122. <http://www.geotechdata.info/geotest/falling-head-permeability-test.html>; Prieiga per internetą [žiūrėta 2016-01-10].
123. CONSTANT HEAD AND FALLING HEAD PERMEABILITY TEST http://faculty.fullerton.edu/btiwari/geotech_Lab/mainpage_files/other/Permeability.pdf; Prieiga per internetą [žiūrėta 2016-01-10].
124. Wang K., et al. Catalytic synthesis of a high aspect ratio carbon nanotubes bridging carbon felt composite with improved electrical conductivity and effective surface area. *Applied Catalysis A: General*, 2011, **vol. 392** (1–2), p. 238–247.
125. Sun B., Kazacos M. S. Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—part II. Acid treatments. *Electrochimica Acta*, 1992, **vol. 37** (13), p. 2459–2465.

126. Hey M. J., Kippax P. G. Surface tensions of mixed aqueous solutions of *tert*-butanol and *n*-pentanol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, **vol. 262** (1–3), p. 198–203.
127. Chavepeyer J. G. G., Platten J. K. Surface properties of diluted aqueous solutions of *tert*-butyl alcohol. *The Journal of Chemical Physics*, 1995, **vol. 102** (5), p. 2113–2117.
128. Zhang L., Shao Zh. G., Wang X., Yu H., Liu S., Yi B. The characterization of graphite felt electrode with surface modification for H₂/Br₂ fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2013, **vol. 242**, p. 15–22.
129. Halim U., et al. A rational design of cosolvent exfoliation of layered materials by directly probing liquid–solid interaction. *Nature Communications*, 2013, **vol. 4**, p. 1–7.
130. Yuan Y., Lee T. R. Contact angle and wetting properties. In *Surface Science Techniques*. Ed. G. Bracco, B. Holst, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013, p. 3–29.
131. Njobuenwu D. O., Oboho E. O., Gumus R. H. Determination of Contact Angle from Contact Area of Liquid Droplet Spreading on Solid Substrate. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*, 2007, **vol. 6** (10), p. 3–29.
132. Ouay B. L., Coradin Th., Laberty-Robert Ch. Silica–carbon hydrogels as cytocompatible bioelectrodes. *J. Mater. Chem. B*, 2013, **vol. 1**, p. 606–609.
133. Sas I., Gorga R. E., Joines J. A., Thoney K. A. Literature Review on Superhydrophobic Self-Cleaning Surfaces Produced by Electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2012, **vol. 50**, p. 824–845.
134. Azimi G., Dhiman R., Kwon H. M., Paxson A. T., Varanasi K. K. Hydrophobicity of rare-earth oxide ceramics. *Nature Materials*, 2013, **vol. 12**, p. 315–320.
135. Wang Y., Cao J., Zhou Y., Ouyang J. H., Jia D., Guo L. Ball-Milled Graphite as an Electrode Material for High Voltage Supercapacitor in Neutral Aqueous Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, **vol. 159** (5), p. A579–A583.
136. Bunsell R., Renard J. *Fundamentals of Fibre Reinforced Composite Materials*. Series in Materials Science and Engineering, Institute of Physics Publishing, 2005, p. 398.
137. Floner D., Geneste F. Homogeneous coating of graphite felt by nickel electrodeposition to achieve light nickel felts with high surface area. *Electrochemistry Communications*, 2007, **vol. 9** (9), p. 2271–2275.
138. Wu X., et al. PbO₂-modified graphite felt as the positive electrode for an all-vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 2014, **vol. 250** (15), p. 274–278.
139. Bulavchenko O. A., Cherepanova S. V., Tsybulya S. V. In situ XRD investigation of Co₃O₄ reduction. *Z. Kristallogr. Suppl.*, 2009, **vol. 30**, p. 329–334.
140. Liang M. W., Yen H., Hsieh T. E. Investigation of Electroless Cobalt-Phosphorous Layer and Its Diffusion Barrier Properties of Pb-Sn Solder. *Journal of Electronic Materials*, 2006, **vol. 35** (7), p. 1593–1599.

141. Morin F. J. Electrical properties of NiO. *Physical Review*, 1954, **vol. 93** (6), p. 1199–1204.
142. Cheng C. S., Serizawa M., Sakata H., Hirayama T. Electrical conductivity of Co_3O_4 films prepared by chemical vapour deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 1998, **vol. 53** (3), p. 225–230.
143. Beguin F., Frackowiak E. *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*. Taylor and Francis Group, CRC Press, 2010, p. 529.
144. Garce J. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 1st Edition, Elsevier Science, 2009, p. 4538.
145. Scaife D. B., Tyrrell H. J. V. Equilibrium constants for the reaction between bromine and bromide ions at 5°, 25°, and 35° in aqueous medium of constant ionic strength and acidity. *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 386–392.
146. Conway B. E., Phillips Y., Qian S. Y. Surface electrochemistry and kinetics of anodic bromine formation at platinum. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1995, **vol. 91**, p. 283–293.
147. W. M. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th Edition, CRC Press, 2014, p. 2704.
148. Los P., Lasia A., Menard H., Brossard L. Impedance studies of porous lanthanum-phosphate-bonded nickel electrodes in concentrated sodium hydroxide solution. *Journal of the Electrochemical Chemistry*, 1993, **vol. 360**, p. 101–118.
149. Lvovich V. F. *Impedance spectroscopy: Applications to electrochemical and dielectric phenomena*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2012, p. 368.
150. Ouay B. L., Coradin T., Laberty-Robert C. Mass Transport Properties of Silicified Graphite Felt Electrodes. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **vol. 117** (31), p. 15918–15923.
151. Licht S., Davis J. Disproportionation of Aqueous Sulfur and Sulfide: Kinetics of Polysulfide Decomposition. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, **vol. 101** (14), p. 2540–2545.
152. Bouroushian M. Electrochemistry of chalcogens. In: Scholz F (ed) *Electrochemistry of metal chalcogenides*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2010, p. 57–76.
153. Heinz G. Über die Auflösungs geschwindigkeit von Schwefel in Sulfid- und Polysulfidlösungen. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 1949, **vol. 259** (5–6), p. 220–224.
154. Szynekarczuk J., Komorowski P. G., Donini J. C. Redox reactions of hydrosulphide ions on the platinum electrode—I. The presence of intermediate polysulphide ions and sulphur layers. *Electrochimica Acta*, 1994, **vol. 39** (15), p. 2285–2289.
155. Allen P. L., Hickling A. Electrochemistry of sulphur. Part 1.- Overpotential in the discharge of the sulphide ion. *Transactions of the Faraday Society*, 1957, **vol. 53**, p. 1626–1635.

156. Ahern A. J., Burke L. D., Casey D. P., Morrissey P. J. Sulphur electrochemistry and large scale, fuel cell-type, energy storage systems. In: Comninellis C, Doyle M, Winnick J (ed) Energy and electrochemical processes for a cleaner environment. Proceedings of the International Symposium. The Electrochemical Society, Pennington, 2001, p. 174–185.
157. Itagaki M., Hatada Y., Shitanda I., Watanabe K. Complex impedance spectra of porous electrode with fractal structure. *Electrochimica Acta*, 2010, **vol. 55** (21), p. 6255–6262.
158. Hitz C., Lasia A. Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, **vol. 500**, p. 213–222.
159. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, National Association of Corrosion Engineers, 1974, p. 644.
160. https://www.researchgate.net/figure/228570794_fig1_Fig-1-Schematic-of-the-cathode-side-with-an-interdigitated-flow-field-design [žiurèta 2016-11-10].

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

STRAIPSNIAI

Tarptautinėse duomenų bazėse esančiuose mokslo leidiniuose paskelbti straipsniai

Mokslinės informacijos instituto duomenų bazės „ISI Web of Science“ leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą

1. Macijauskienė, Brigita; Griškonis, Egidijus. Ultrasound assisted modification of graphite felt with electroless silver – Part 1: composition, morphology, structure and electrical conductivity // *Chemija*. Vilnius: Lietuvos mokslų akademija. 2015, Vol. 26, No. 1, ISSN 0235-7216, ISSN 2424-4538 (online), p. 1–8.
2. Macijauskienė, Brigita; Griškonis, Egidijus. Graphite felt modified with electroless Co-Ni-P alloy as an electrode material for electrochemical oxidation and reduction of polysulfide species // *Chemical Papers*. Bratislava: Springer. 2016, Vol. 70, No. 12, ISSN (Print) 0366-6352, ISSN (Online) 1336-9075. DOI: <https://doi.org/10.1515/chempap-2016-0094>, p. 1611–1620.

Kitų tarptautinių duomenų bazių leidiniuose

1. Macijauskienė, Brigita; Griškonis, Egidijus; Jezerskaitė, Angelė. Grafito veltinio elektrocheminis ir cheminis modifikavimas kobaltu. // *CHEMINĖ TECHNOLOGIJA*. Kaunas. 2012. Vol. 2, No. 60, ISSN 1392-1231, p. 31–36.

Kituose recenzuojamuose mokslo leidiniuose paskelbti straipsniai Konferencijų pranešimų medžiagoje paskelbti straipsniai

1. Macijauskienė, Brigita; Griškonis, Egidijus. Electrochemical modification of graphite felt with cobalt//*Chemija ir cheminė technologija*, KTU, sekcija – Neorganinių junginių chemija ir technologija. KTU–Kaunas, 2012. ISSN 2029-9222, p. 101–105.
2. Macijauskienė, Brigita; Griškonis, Egidijus. Grafito veltinio modifikavimas platina//*Chemija ir cheminė technologija*. KU–Klaipėda, 2012. ISBN 978-9955-18-651-9, p.114–116.
3. Macijauskienė, Brigita; Griškonis, Egidijus. Electrochemical properties of graphite felt electrode modified with platinum in aqueous NaBr solution// *Chemija 2013: 11th International conference of Lithuanian society of chemistry*, Vilnius, Lithuania, September 27, 2013/Vilnius University, Lithuanian Academy of Sciences, Center for Physical Sciences and Technology. ISBN 978-609-95511, p. 65.
4. Macijauskienė, Brigita; Griškonis, Egidijus. Wetting of graphite felt with ethanol aqueous solutions//*Chemistry and chemical technology 2015: International conference of Lithuanian society of chemistry*, Vilnius, Lithuania, January 23, 2015/Vilnius University, Lithuanian Academy of Sciences, Kaunas University of Technology, Center for Physical Sciences and Technology. ISBN 9786094594618, p. 101–102.

5. Macijauskienė, Brigita; Griškonis, Egidijus. Investigation of graphite felt wetting with aqueous mixture of some organic solvents//58th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences Open Readings 2015, Vilnius, Lithuania, March 24–27, 2015/Vilnius University, Center for Physical Sciences and Technology. ISSN 2029-4425, p. 101.
6. Macijauskienė, Brigita; Griškonis, Egidijus. Electrochemical properties of modified with electroless Ag graphite felt electrode in aqueous solution of NaBr/Br₂//Chemistry and chemical technology 2016: International conference of Lithuanian society of chemistry, Vilnius, Lithuania, April 28–29, 2016/ Vilnius University, Lithuanian Academy of Sciences, Kaunas University of Technology, Center for Physical Sciences and Technology. ISBN 978-609-95511-3-5, p. 69.

Padėka

Dėkoju darbo vadovui **doc. dr. Egidijui Griškoniui** už suteiktas žinias, vertingus patarimus bei visokeriopą pagalbą atliekant tyrimus ir rengiant disertaciją.

Prof. dr. A. Šulčiui, prof. dr. E. Valatkai ir prof. dr. S. Kitriui už profesionalius komentarus, pastabas ir pagalbą.

Doc. dr. K. Kantminienei už visokeriopus patarimus, palaikymą ir šio darbo anglų kalbos korektūrą.

Už techninę, metodinę ir kt. pagalbą dėkoju **dr. A. Baltušnikui, doc. dr. Ž. Rukuižienei**.

Dėkoju Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros kolektyvui už vertingus patarimus ir diskusijas.

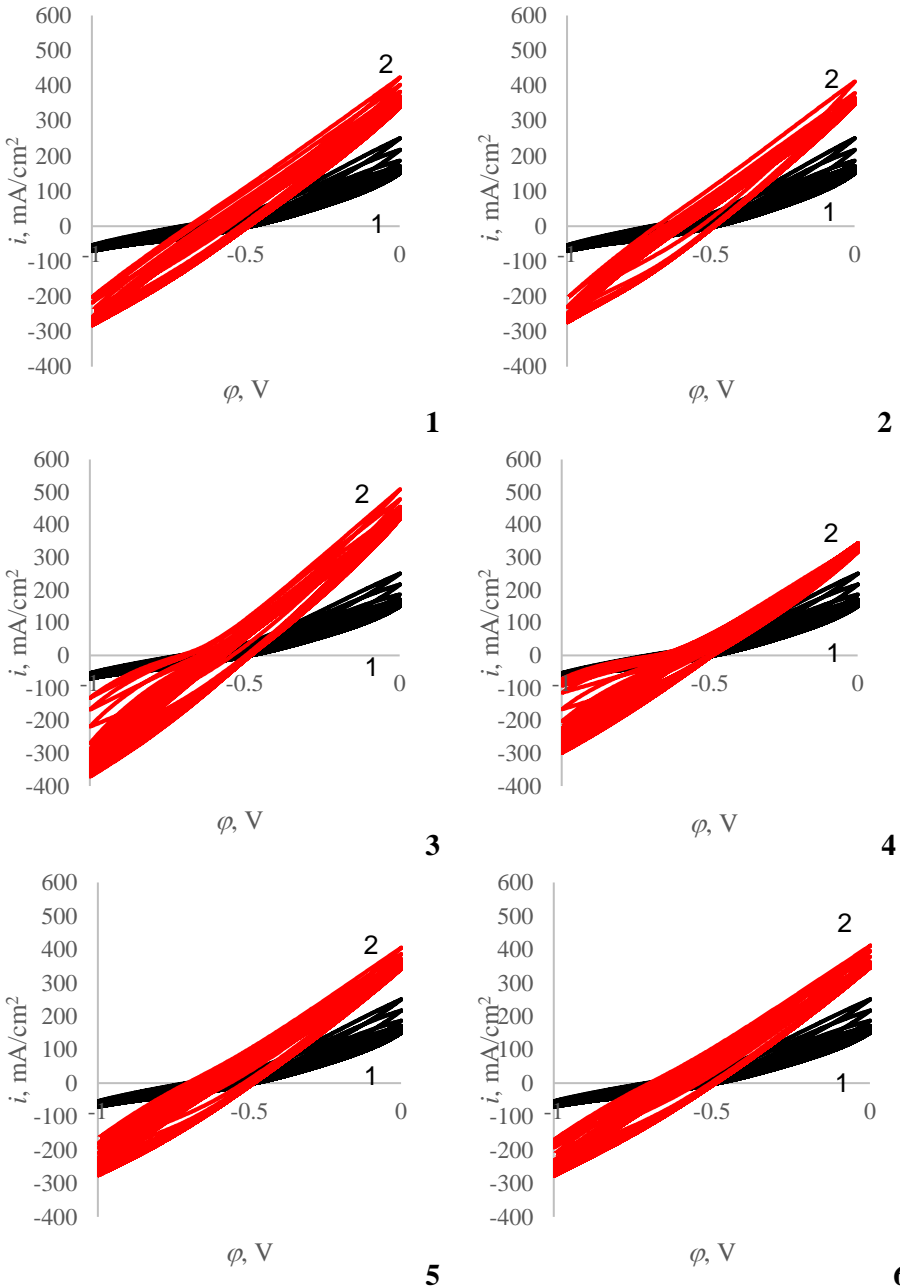
Ypatingai šiltus padėkos žodžius tariau savo mylimam **vyrui Algirdui** ir gerbiamiems **tėvams** už jų meilę, kantrybę, visapusišką paramą, tikėjimą mano darbo sėkme ir didelį palaikymą.

Dėkoju visiems nepaminėtiems **artimiesiems**, kurie, ne visada suprasdami, ką aš veikiu, gerbė ir palaikė mano pasirinkimą bei veiklą.

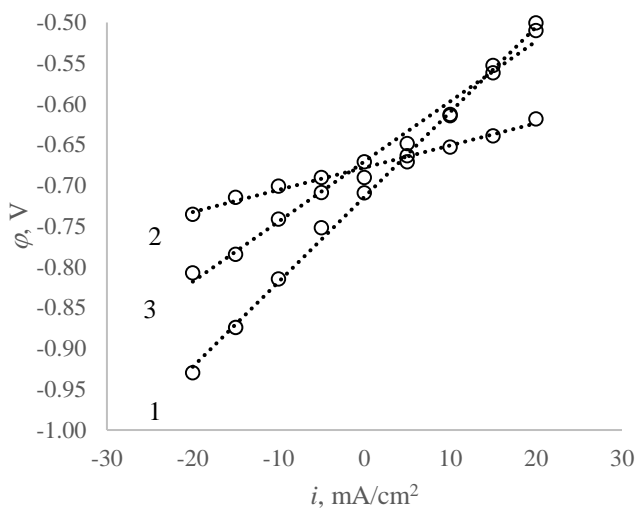
Taip pat dėkoju savo **draugams**, kurie neleido užsimiršti, kad be chemijos inžinerijos studijų yra ir kitų įdomių bei linksmų veiklų.

SL344. 2017-09-13, 14,25 leidyb. apsk. 1. Tiražas 12 egz. Užsakymas 281.
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas

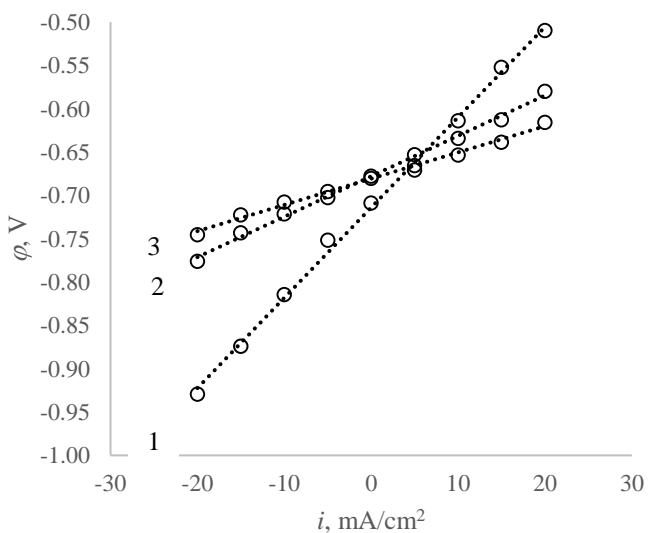
PRIEDAI



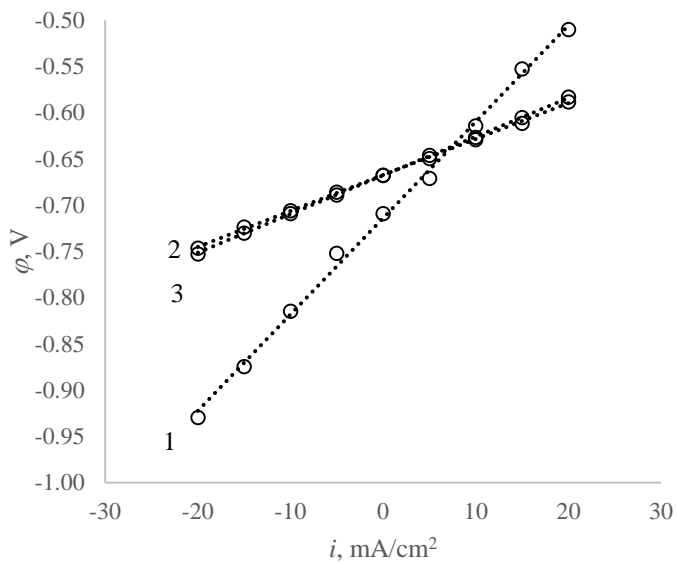
1 priedas. Nemodifikuoto GV (1 kreivė), GV-Co-m (1), GV-Co-ug (2), GV-Co-Ni-m (3), GV-Co-Ni-ug (4), GV-Ni-m (5) ir GV-Ni-ug (6) elektrodų ciklinės voltamperogramos, užrašytos vandeniniame 1 M Na_2S , 1 M NaOH ir 1 M S tirpale, esant 20 mV/s potencialo skleidimo greičiui



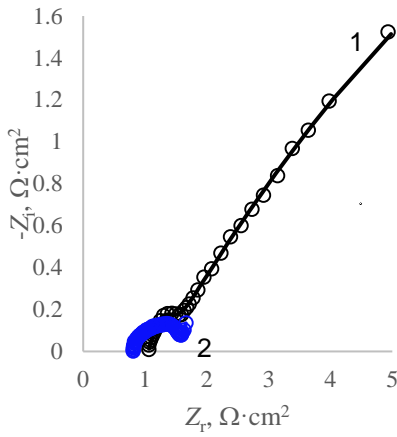
2 priedas. Nemodifikuoto GV (1), GV-Co-m (2) ir GV-Co-ug (3) elektrodų potencialo ϕ priklausomybės nuo srovės tankio i vandeniniame 1 M Na₂S, 1 M NaOH ir 1 M S tirpale



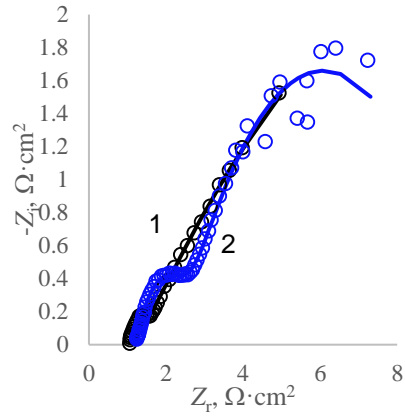
3 priedas. Nemodifikuoto GV (1), GV-Co-Ni-m (2) ir GV-Co-Ni-ug (3) elektrodų potencialo ϕ priklausomybės nuo srovės tankio i vandeniniame 1 M Na₂S, 1 M NaOH ir 1 M S tirpale



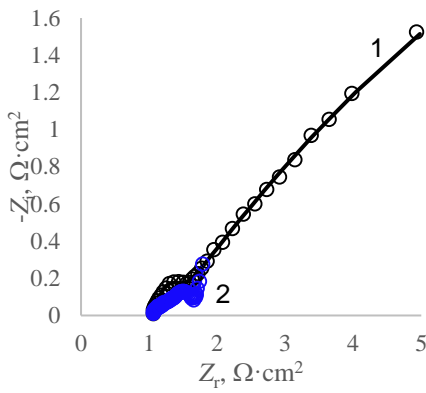
4 priedas. Nemodifikuoto GV (1), GV-Ni-m (2) ir GV-Ni-ug (3) elektrodų potencialo ϕ priklausomybės nuo srovės tankio i vandeniniame 1 M Na₂S, 1 M NaOH ir 1 M S tirpale



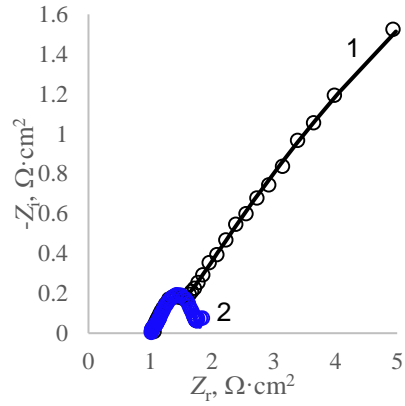
1



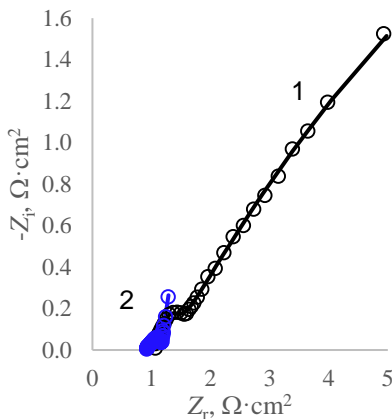
2



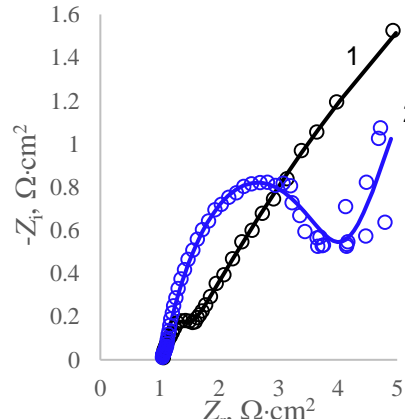
3



4



5



6

5 priedas. Nemodifikuoto GV (1 kreivė), GV-Co-m (1), GV-Co-ug (2), GV-Co-Ni-m (3), GV-Co-Ni-ug (4), GV-Ni-m (5) ir GV-Ni-ug (6) elektrodų elektrocheminio impedanso spektrai, užrašyti vandeniniame 1 M Na₂S, 1 M NaOH ir 1 M S tirpale esant atviros grandinės potencialui. Taškai atitinka eksperimentinius spektrus, o kreivės – sumodeliuotus spektrus, kurie geriausiai aprašomi ekvivalentine elektrine grandine (4.39 pav., 5).