

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

IEVA BARAUSKIENĖ

**KOBALTO OKSIDINIŲ DANGŲ SINTEZĖ, STRUKTŪRA
IR ELEKTROCHEMINĖS SAVYBĖS**

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, chemija (03P)

2018, Kaunas

Disertacija rengta 2012-2018 metais Kauno technologijos universiteto, Cheminės technologijos fakultete, Fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje.

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. Eugenijus VALATKA (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03P).

Anglų kalbos redaktorius:

Armandas RUMŠAS (Leidykla “Technologija”)

Lietuvių kalbos redaktorė:

Rozita ZNAMENSKAITĖ (Leidykla „Technologija“)

Chemijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. habil. dr. Algirdas ŠAČKUS (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03P) – **pirmininkas**;

Doc. dr. Egidijus GRIŠKONIS (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03P);

Prof. dr. Vytas MARTYNAITIS (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03P);

Prof. habil. dr. Rimantas RAMANAUSKAS (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija, 03P);

Doc. dr. Jolanta ROUSSEAU (Artois universitetas, Prancūzija, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, 05T).

Disertacija bus ginama viešame chemijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2019 m. sausio 18 d. 10 val. Kauno technologijos universiteto disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-403, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 300 042; faks. (370) 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2018 m. gruodžio 18 d.

Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

IVADAS

Temos aktualumas. Pasaulyje didėjant energijos poreikiui ir siekiant sumažinti iškastinio kuro naudojimą, intensyviai plečiama atsinaujinančių energijos šaltinių paieška. Vandenilis, ypač gautas vandens elektrolizės būdu naudojant saulės energiją, yra puiki alternatyva. Vandenilio gavimą skaidant vandenį apsunkina deguonies išsiskyrimo reakcija, kuri natūraliai vyksta vangiai, ir jai paprastai reikalingas didelis viršįtampis, todėl reakcijai būtinas efektyvus elektrocheminis katalizatorius. Iš iki šiol ištirtų medžiagų rutenio ir iridžio oksidai pasižymi didžiausiu aktyvumu, tačiau šie junginiai yra itin brangūs ir reti. Pereinamųjų metalų oksidai, ypač špinelio tipo kobalto ir nikelio oksidai, hidroksidai ir oksihidroksidai pasižymi dideliu foto- ir elektrocheminiu aktyvumu katalizuojant deguonies išsiskyrimo reakciją, stabilumu bei yra žymiai pigesni. α tipo sluoksnuotos struktūros kobalto ir nikelio oksidiniai junginiai yra ne tik geri elektrocheminiai katalizatoriai, tačiau išsiskiria ir geromis talpinėmis savybėmis, galėdami kaupti elektros krūvį ant paviršiaus vykstančių faradėjinių reakcijų metu. Elektrocheminį medžiagų aktyvumą galima padidinti kuriant trimates (3D) struktūras ant didelio paviršiaus ploto padėklų. Vienas iš tam tinkamiausių sintezės metodų yra elektrocheminis nusodinimas. Šio metodo privalumai – nebrangi aparatūra, dangos augimo kontrolė keičiant sintezės sąlygas – įgalina ant įvairių elektrai laidžių padėklų suformuoti plonasluoksnės tolygias dangas.

Darbo tikslas buvo susintetinti kobalto oksidines bei nikelio–kobalto oksidines dangas ant nerūdijančiojo plieno ir elektrai laidaus stiklo padėklų, ištirti jų struktūrą, morfologiją bei elektrochemines savybes vandeniniuose tirpaluose. Šiam tikslui pasiekti suformuluoti tokie uždaviniai.

1. Elektrocheminio nusodinimo metodu paruošti nanostruktūrinės kobalto (hidro)oksido dangas ant *Bekipor ST 20AL3* nerūdijančiojo plieno tinklelio ir ištirti jų struktūrą bei morfologiją.
2. Ištirti sintezės trukmės ir kobalto(II) jonų šaltinio įtaką nusodintų kobalto (hidro)oksido dangų elektrokataliziniam aktyvumui deguonies išsiskyrimo metu bei talpinėms savybėms.
3. Elektrocheminio nusodinimo metodu paruošti sluoksnines nikelio–kobalto (hidro)oksido dangas ant AISI304 nerūdijančiojo plieno plokštelių, *Bekipor ST 20AL3* tinklelio ir FTO (silicio oksidas, padengtas fluoru legiruotu alavo oksidu) markės stiklo, ištirti jų struktūrą ir sudėtį.
4. Nustatyti sintezės sąlygų įtaką gautų nikelio–kobalto (hidro)oksido dangų elektrokataliziniam aktyvumui bei talpinėms savybėms.

Mokslinis naujumas. Kruopščiai ištirta elektrocheminio nusodinimo metodu ant įvairių padėklų (trimačio (3D) nerūdijančiojo plieno tinklelio, plieno plokštelių, elektrai laidaus stiklo) suformuotų kobalto (hidro)oksido bei nikelio–kobalto (hidro)oksido dangų struktūra ir elektrocheminės savybės. Ištirtas sintezės parametrai – nusodinimo trukmės, elektrolito sudėties ir iškaitinimo temperatūros

– poveikis gautų dangų struktūrai, sudėčiai ir elektrokatalizinėms bei talpinėms savybėms.

Praktinė vertė. Disertacijoje pateikti darbo rezultatai papildo duomenis apie pereinamųjų metalų oksidų praktinį panaudojimą elektrocheminio vandens skaidymo į elementus bei krūvio kaupimo procesuose. Nustatyta, kad suformuotos oksidinės dangos yra elektrochemiškai aktyvios ir gali būti puiki alternatyva iki šiol aktyviausiems, tačiau retiems ir riboto stabilumo rutenio bei iridžio junginiams.

Darbo aprobavimas ir publikavimas. Disertacijos tema yra paskelbta 5 publikacijose: 2 straipsniai žurnaluose, įtrauktuose į *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazę ir 3 pranešimai tarptautinėse konferencijose.

Darbo apimtis. Disertaciją sudaro įvadas, literatūros apžvalga, naudotų medžiagų bei tyrimų metodikos aprašymas, rezultatai bei jų aptarimas, išvados ir literatūros šaltinių sąrašas, kurį sudaro 284 šaltiniai. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 117 puslapių, įskaitant 56 paveikslus bei 16 lentelių.

Ginamieji disertacijos teiginiai:

1. Kobalto oksidinių dangų ant *Bekipor ST 20AL3* elektrocheminės savybės priklauso nuo elektrocheminiam nusodinimui parinkto kobalto(II) jonų šaltinio.
2. Sluoksninių nikelio–kobalto oksidinių dangų elektrocheminis aktyvumas priklauso nuo nusodinimo padėklo tipo bei dangų iškaitinimo temperatūros.
3. Iškaitintos sluoksninės nikelio–kobalto oksidinės dangos yra aktyvesnės už atskirus Co_3O_4 ir NiO katalizuojant deguonies išsiskyrimą iš šarminio elektrolito bei kaupiant elektros krūvį.

1. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI

Kobalto oksidinių dangų sintezė. Plonasluoksnės kobalto hidroksido dangos ant nerūdijančiojo plieno padėklų suformuotos elektrocheminio nusodinimo metodu naudojant trijų elektrodų celę (tūris 100 ml). Dangos suformuotos ant dviejų rūšių nerūdijančiojo plieno padėklų: AISI304 plokštelių ($1 \times 5 \text{ cm}^2$, storis 0,5 mm) bei *Bekipor ST 20AL3* tinklelių ($1 \times 5 \text{ cm}^2$, storis 0,49 mm). Remiantis gamintojo pateiktais duomenimis, AISI304 plokštelės sudarytos iš (masės %): C 0,08; Cr 18–20; Ni 8–10,5; Mn 2,0; Si 1,0; P 0,045; S 0,03; likęs kiekis – Fe. Nerūdijančiojo plieno tinklelio *Bekipor ST 20AL3 (Bekaert Fibre Technology)* sudėties gamintojas neatskleidžia. Formuojant dangas buvo naudoti trijų rūšių kobalto jonų šaltiniai: kobalto nitratas ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >99 %, *Chempur*, Lenkija), kobalto chloridas ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >99 %, *Chempur*, Lenkija), kobalto acetatas ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, > 97%, *Reachim*, Rusija). Kalio nitratas (KNO_3 , >99 %, *Lachema*, Čekija) ir natrio hidroksidas (NaOH , >98 %, *Lachema*, Čekija) naudoti kaip pagalbiniai elektrolitai. Sintezė atlikta esant $291 \pm 1 \text{ K}$ temperatūrai, naudojant tik šviežiai paruoštus vandeninius tirpalus. Remiantis ankstesniais rezultatais, kobalto hidroksido dangos nusodintos galvanostatiniumi metodu, esant katodinės srovės tankiui $j=0,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Kobalto oksido dangos gautos iškaitinus nusodintąsias 673 K temperatūros sąlygomis 1 h.

1 lentelė. Pradinės nusodinimo tirpalų pH vertės

Elektrolito tirpalo koncentracija	pH
0,05 M $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0,1 \text{ M KNO}_3$	7,05
0,05 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ M KNO}_3$	3,93
0,05 M $\text{CoCl}_2 + 0,1 \text{ M KNO}_3$	4,56

Nikelio–kobalto oksidinių dangų sintezė. Daugiasluoksnės nikelio–kobalto hidroksidų dangos suformuotos elektrocheminio nusodinimo metodu potenciostatinėmis sąlygomis. Sintzei naudoti analitiškai gryni reagentai: kobalto nitratas ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >99 %, *Chempur*, Lenkija), nikelio nitratas ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >98 %, *Chempur*, Lenkija), kalio nitratas (KNO_3 , >99 %, *Lachema*, Čekija). Dangos suformuotos ant trijų skirtingų padėklų: AISI304 plokštelių, *Bekipor ST 20AL3* tinklelio bei FTO stiklo ($1 \times 4 \text{ cm}^2$, storis 2 mm, paviršiaus varža $\sim 13 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$), prieš sintezę nuvalytų chemiškai ultragarsinėje vonelėje. Nusodinimo metu potencialai buvo keičiami kas 10–20 s, nusodinant kiekvieną sluoksnį atskirai, atitinkamai $E(\text{Co}(\text{OH})_2) = -0,85 \text{ V}$, $E(\text{Ni}(\text{OH})_2) = -1,15 \text{ V}$. Bendra sintezės trukmė – 90 s ant nerūdijančiojo plieno padėklų bei 300 s ant FTO stiklo. Naudoto elektrolito sudėtis: 0,05 mol/l $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,05 \text{ mol/l Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,1 \text{ mol/l KNO}_3$ (pH=3,66). Nikelio–kobalto oksidų dangos gautos iškaitinus nusodintąsias esant $473\text{--}1073 \text{ K}$ temperatūroms 1 h.

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RDA) atlikta *BRUKER AXS D8* difraktometru (*Bruker AXS GmbH*, Vokietija) taikant Cu–K α spinduliuotę (Ni filtras, detektoriaus judėjimo žingsnis – $0,02^\circ$, anodinė įtampa – 40 kV, srovės

stipris – 40 mA). Analizei naudoti ant AISI304 plokštelių susintetintų dangų milteliai, gauti nuskutus gautąsias dangas nuo plokštelių paviršiaus. Medžiagos identifiukuotos naudojantis ICPDS (*International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA*) duomenų baze bei lyginant gautuosius rezultatus su pateiktaisiais literatūroje. Vidutinis kristalitų dydis (D_{hkl}) apskaičiuotas naudojantis Šererio formule:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{B_{hkl}\cos\theta}; \quad (1)$$

čia λ – Cu–K α spinduliuotės bangos ilgis ($1,54056 \times 10^{-10}$ m), θ – difrakcijos kampas, B_{hkl} – būdingosios smailės plotis radianais, esant pusei smailės aukščio, k – konstanta (0,94).

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos ir termogravimetrinės analizės (DSK–TG) tyrimai atlikti *Netzsch STA 409 PC Luxx (Netzsch GmbH, Vokietija)* terminiu analizatoriumi. Analizės parametrai: temperatūros kėlimo greitis – 15 K·min⁻¹, temperatūros intervalas – 303÷1073 K, etalonas – tuščias Pt/Rh tiglis, atmosfera krosnyje – oras. Temperatūros matavimo tikslumas ±3 K.

Atominė absorbcinė analizė (AAS) atlikta *Perkin Elmer 403* spektrometru. Atomizacija vykdyta liepsnoje naudojant acetileno–oro mišinį. Nikelio ir kobalto kiekiai dangose nustatyti matuojant absorbciją esant bangos ilgiams: Ni – 232,0 nm, Co – 240,73 nm.

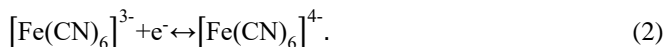
Ramano spektroskopijos analizė atlikta naudojant spektrometrą *Raman microscope inVia (Renishaw, UK)*. Spinduliuotės sužadavimo šaltinis – lazeris (bangos ilgis 532 nm, galingumas 1,75 mW).

Nusodintų ir iškaitintų dangų **skenuojamosios elektroninės mikroskopijos (SEM)** nuotraukos gautos *Quanta FEG 200 (FEI)* skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. **Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometru (EDS)** *Bruker AXS Microanalysis GmbH QUANTAX* ištirta dangų elementinė sudėtis ir sudarytas elementų žemėlapis.

Tirpalų pH išmatuotas *Knick pH-Meter 766 Calimatic (Vokietija)* pH-metru.

Elektrocheminių matavimų metodika. Ciklinės voltamperometrijos (CV), galvanostatinio įkrovimo/iškrovimo (GCPL) bei elektrocheminio impedanso matavimai atlikti potencioštatais/galvanostatais *BioLogic SP-150 (Prancūzija)* ir *Autolab PGSTAT12 (Ecochemie, Olandija)*, naudojant *EC-Lab® V10.39* ir *GPES® 4.9* programinę įrangą. Matavimai atlikti elektrocheminėje kvarcinėje celėje, naudojant trijų elektrodų sistemą, susidedančią iš darbinio elektrodo (nusodintos oksidinės dangos ant įvairių padėklų), lyginamojo elektrodo (Ag, AgCl|KCl_(sot)) ir pagalbinio elektrodo (Pt viela, geometrinis paviršiaus plotas – apie 15 cm²). Įkrovimo/iškrovimo matavimai atlikti esant 1-10 A·g⁻¹ srovės tankiams, impedanso matavimų dažnių intervalas 100 mHz–100 kHz. Elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas nustatytas naudojant kalio

heksacianoferato ($K_3[Fe(CN)_6]$, >99 %, *Reachim*, Rusija) tirpalą pagal oksidacijos–redukcijos reakcijas:

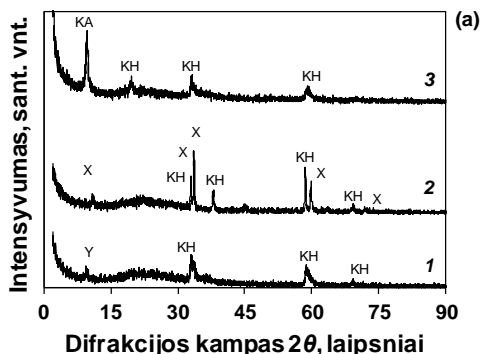


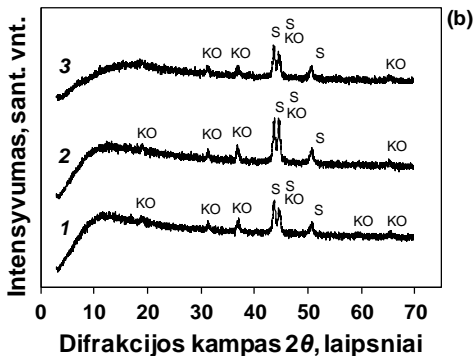
2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

2.1. Kobalto oksidinių dangų struktūra ir elektrocheminės savybės

2.1.1. Kobalto oksidinių dangų struktūra

Plonasluoksnės kobalto oksidinės dangos ant nerūdijančiojo plieno tinklelio gautos galvanostatinio elektrocheminio nusodinimo metodu, naudojant tris skirtingus kobalto jonų šaltinius: kobalto nitrata, chloridą bei acetatą. Atsižvelgiant į ankstesnių tyrimų rezultatus, sintezei parinktas optimalus katodinės srovės tankis $j = 0,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Atlikta dangų rentgeno spindulių difrakcinė analizė (1 pav.) patvirtino, kad šviežiai nusodintoje dangoje vyrauja $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ (JCPDF 32-769), sudarytas iš teigiamai įkrautų kobalto hidroksido sluoksnių, tarp kurių įsiterpę pašaliniai anijonai (nitrato, chlorido bei acetato) ir vandens molekulės. Pagal Sererio formulę apskaičiuotas kristalitų dydis, pateiktas 1 lent., kinta nuo 18,3 nm (iš chloridinio elektrolito) iki 24,0 nm (iš acetatinio elektrolito) bei 25,4 nm (iš nitratinio elektrolito). O štai iškaitintos dangos sudarytos iš špinelio struktūros Co_3O_4 (JCPDF 76-1802) be priemaišų. Iškaitintų dangų kristalitų dydis: 26,6 nm (iš chloridinio elektrolito) iki 20,4 nm (iš acetatinio elektrolito) bei 23,7 nm (iš nitratinio elektrolito).



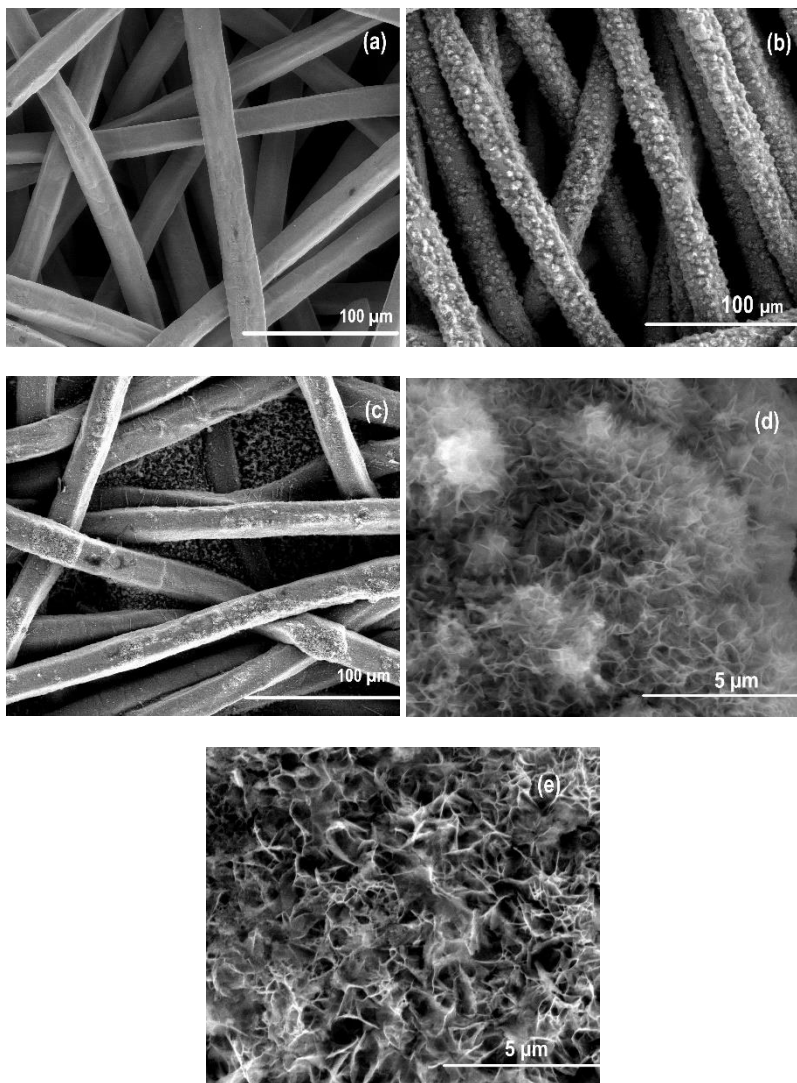


1 pav. Galvanostatininiu metodu šviežiai nusodinto α -Co(OH)₂ (a) ir iškaitinto Co₃O₄ (b) rentgenogramos. Dangos nusodintos naudojant skirtingus kobalto jonų šaltinius: 1 – nitratinį; 2 – chloridinį; 3 – acetatinį. Žymenys: KH – kobalto hidroksidas, KO – kobalto oksidas, KA – kobalto acetatas, X – kalio kobalto oksidas, Y – kalio, nitrato ir kobalto junginys, S – padėklas (nerūdijantysis plienas)

2 lentelė. Vidutinis kristalitų dydis, apskaičiuotas pagal (1) formulę

Bandinio pavadinimas	Vidutinis kristalitų dydis, nm
Co(OH) ₂ iš acetato	24,0
Co(OH) ₂ iš nitrato	25,4
Co(OH) ₂ iš chlorido	18,3
Co ₃ O ₄ iš acetato	20,4
Co ₃ O ₄ iš nitrato	23,7
Co ₃ O ₄ iš chlorido	26,6

Vienas iš svarbiausių darbo tikslų buvo tinkamai padengti kobalto oksidine danga nerūdijančiojo plieno tinklelį, kad vidinė erdvė tarp tinklelio siūlelių išliktų neužkimšta ir pro ją laisvai galėtų tekėti elektrolitas, taip užtikrinant trimatę struktūrą. Šiam tikslui pasiekti reikėjo parinkti optimalią dangos nusodinimo trukmę. 2 pav. pateiktos skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos nuotraukos patvirtina, kad ilgesnę nei 300 s sintezę vykdyti netikslinga, nes vidinė tinklelio erdvė yra užkemšama (2(c) pav.). Iš pateiktų SEM nuotraukų taip pat matyti, kad tiek šviežiai nusodintai (2(d)), tiek iškaitintai (2(e)) dangoms būdinga plokštelių pavidalo struktūra.



3 pav. Nedengto (a), padengto šviežiai nusodinta (b–d) ir 673 K temperatūroje iškaitinta (e) kobalto oksidinė danga *Bekipor ST 20AL3* tinklelio SEM nuotraukos, esant skirtingiems didinimams: (a), (b), (c) – $\times 1000$; (d), (e) – $\times 20\,000$

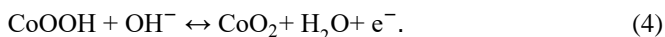
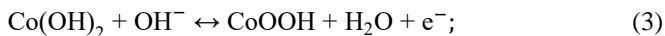
2.1.2. Kobalto oksidinių dangų ant *Bekipor ST 20AL3* elektrokatalizinės savybės

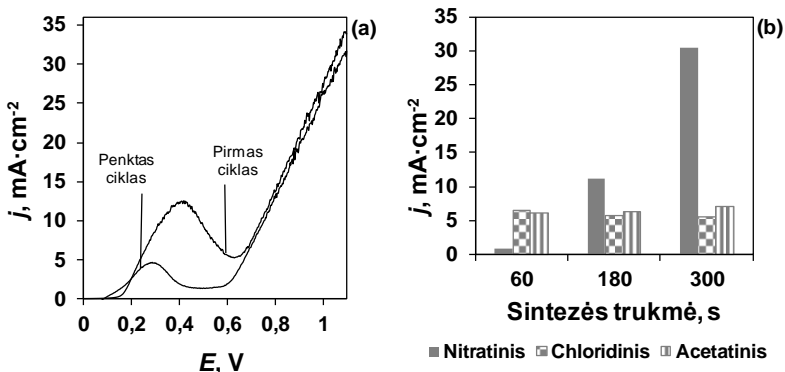
Kadangi daugelis elektrocheminių reakcijų vyksta elektrodo paviršiaus sąlytyje su elektrolitu, padėklo ir dangos elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas (EAPP) yra viena iš svarbiausių charakteristikų, siekiant pagerinti elektrochemiškai aktyvių medžiagų efektyvumą [1]. Dėl šios priežasties tolesniems tyrimams buvo naudojamas didelio paviršiaus ploto nerūdijančiojo plieno tinklelis *Bekipor ST 20AL3*. Siekiant įvertinti šio tinklelio elektrochemiškai aktyvų paviršiaus plotą, buvo užrašytos ciklinės voltamperogramos 2 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ + 0,1 M KNO_3 tirpale, skleidžiant potencialą nuo 0 iki +0,8 V [2,3]. Iš gautų smailių, kurios susidaro dėl vykstančių oksidacijos–redukcijos reakcijų tarp Fe^{2+} ir Fe^{3+} , apskaičiuotas tinklelio vidutinis elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas, lygus 6 cm^2/cm^2 . Kobalto oksidinėmis dangomis, gautomis iš skirtingų kobalto jonų šaltinių, padengtų tinklelių aktyvūs paviršiaus plotai pateikti 3 lent. Iš jos matyti, kad dangos iš nitratinio elektrolito augo lėčiausiai, o kobalto oksido dangos, suformuotos iš acetatinio elektrolito, augo greičiausiai. Štai augimo greitis iš acetatinio ir chloridinio elektrolitų buvo panašus.

3 lentelė. Šviežiai nusodintų ir iškaitintų kobalto oksidinių dangų elektrochemiškai aktyvaus paviršiaus ploto reikšmės

Kobalto jonų šaltinis	Co ₃ O ₄ elektroaktyvus paviršiaus plotas, cm ² /cm ²				
	Nusodinimo trukmė, s				
	60	120	180	240	300
Kobalto nitratas	7,2	7,7	7,9	8,5	8,9
Kobalto chloridas	9,5	10,0	10,4	10,7	11,0
Kobalto acetatas	8,3	9,7	14,7	16,5	20,2

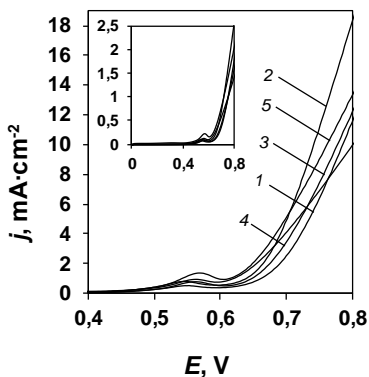
Vandens skaidymo procesą itin apsunkina kinetiniu požiūriu lėtas deguonies išsiskyrimas, kuriam įvykti reikalingi 4 elektronai. Kobalto oksidiniai junginiai žinomi kaip efektyvūs katalizatoriai, palengvinantys deguonies išsiskyrimo reakcijas. Ant *Bekipor ST 20AL3* tinklelio nusodintų kobalto oksidinių dangų kataliziniam aktyvumui įvertinti užrašytos tiesinio skleidimo voltamperogramos 0,1 mol/l NaOH tirpale, skleidžiant potencialą nuo 0 iki +1,1 V. Iš 4(a) paveiksle pateiktų būdingų tiesinio skleidimo voltamperogramų matyti, kad skleidžiant potencialą vyksta pačios dangos oksidacija pagal (3) ir (4) lygtis, gerokai padidinanti gaunamų srovės tankių vertes. Lyginant dangas, nusodintas naudojant skirtingus kobalto jonų šaltinius (4(b) pav.), dangų iš nitratinio elektrolito generuojamų srovių vertės yra didžiausios; o štai didesnis priemaišų kiekis dangų iš chloridinio ir acetatinio elektrolitų struktūroje žymiai sumažina jų elektrokatalizinį aktyvumą [4,5].





4 pav. (a) $\text{Co}(\text{OH})_2$ dangų ant *Bekipor ST 20AL3* tinkelio tiesinio skleidimo voltamperogramos 0,1 mol/l NaOH tirpale, skleidimo greitis $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) $\text{Co}(\text{OH})_2$ dangų, nusodintų iš skirtingų elektrolitų, srovės tankio vertės, esant skirtingai nusodinimo trukmei

Iškaitintus nusodintąsias dangas, esant 673 K temperatūrai, jų katalizinis aktyvumas įvertintas užrašius tiesinio skleidimo kreives 0,1 mol/l tomis pačiomis sąlygomis, kaip ir šviežiai nusodintų. 5 paveiksle pateikta danga nusodinta naudojant nitratinį elektrolitą. Iš 5 pav. matyti, kad iškaitintų dangų generuojamos srovės tankio vertės yra mažesnės nei šviežiai nusodintų dangų, tačiau kur kas sumažėja pačios dangos oksidacija – tą patvirtina nežymios smailės $+0,54 \div +0,57 \text{ V}$ potencialų intervale.



5 pav. Co_3O_4 dangų ant *Bekipor ST 20AL3* tinkelio tiesinio skleidimo voltamperogramos, esant skirtingai sintezės trukmei: 1 – 60 s, 2 – 120 s, 3 – 180 s, 4 – 240 s, 5 – 300 s. Vidinis paveikslas – tiesinio skleidimo voltamperogramos, perskaičiuotos pagal elektrochemiškai aktyvų paviršiaus plotą

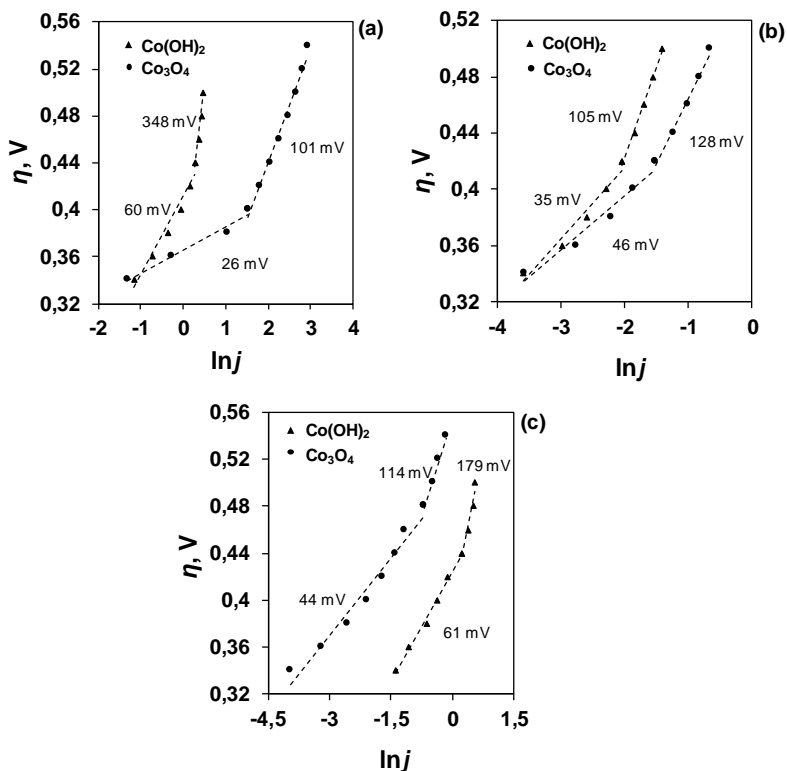
Kiekybiškai palyginti šviežiai nusodintų ir iškaitintų kobalto oksidinių dangų elektrokatalizinį aktyvumą deguonies išsiskyrimo reakcijai užrašytos dangų poliarizacijos kreivės 0,1 mol/l NaOH tirpale ($pH = 13$), keičiant elektrolizės potencialą. Elektrolitas buvo nuolat maišomas ir matuojama nuostoviosios srovės vertės, esant skirtingiems potencialams (keitimo žingsnis – 20 mV). Lyginant šviežiai nusodintų ir iškaitintų dangų, gautų naudojant skirtingus kobalto jonų šaltinius, generuojamų srovių vertes, pranašiausias yra iš nitratinio tirpalo suformuotos dangos. Be to, palyginti didesnis priemaišų kiekis dangų iš chloridinio ir acetatinio elektrolitų struktūroje sukelia srovės netolygumus.

Eksperimentiškai nustatytos elektrolizės srovių vertės taikytos atliekant tolesnius skaičiavimus pagal Tafelio lygtį ir sudarytos priklausomybės (6 pav.). Viršįtampio vertės apskaičiuotos pagal formulę:

$$\eta = E_{\text{eksp}} - 0,26; \quad (5)$$

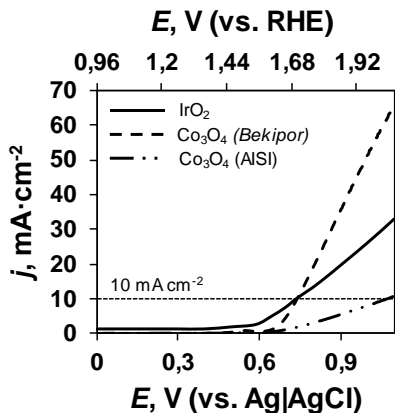
čia E_{eksp} – bandymuose taikyto potencialo vertė (V) Ag,AgCl|KCl_(sotusis) lyginamojo elektrodo atžvilgiu; 0,26 – vandens oksidacijos pusiausvirasis potencialas Ag,AgCl|KCl_(sotusis) lyginamojo elektrodo atžvilgiu, kai tirpalo $pH = 13$.

6 paveiksle pateiktose Tafelio priklausomybėse matomi kreivės lūžiai gali būti susiję su deguonies išsiskyrimo reakcijos ribojančiosios stadijos pasikeitimu [6]. Mažesnių viršįtampių sąlygomis konstantos b vertės šviežiai nusodintoms dangoms svyruoja nuo 35 mV iki 61 mV, o iškaitintoms – nuo 26 mV iki 46 mV. Mažesnė konstantos b vertė reiškia, kad deguonies išsiskyrimą ribojanti stadija, tikėtina, yra viso mechanizmo vykimo pabaigoje. Gautos konstantos vertės yra artimos kitų autorių nustatytoms metalų oksidų kompozitų ir nanostruktūrų konstantų vertėms.



6 pav. Tafelio lygties priklausomybės 0,1 mol/l tirpale poliarizuojant ant *Bekipor ST 20AL3* tinkelio nusodintas Co(OH)_2 ir Co_3O_4 dangas, iš skirtingų elektrolitų: (a) – nitratinio, (b) – chloridinio, (c) – acetatinio

Gauti tiesinio skleidimo rezultatai buvo palyginti su etalonu – iridžio oksidu [7], kuris pasižymi itin dideliu aktyvumu katalizuojant deguonies išsiskyrimą, tačiau yra palyginti brangi ir ribotų išteklių medžiaga. Užrašius IrO_2 , Co_3O_4 ant AISI304 bei Co_3O_4 tiesinio skleidimo voltamperogramas 0,1 mol/l NaOH tirpale, matoma, kad naudojant IrO_2 katalizatorių, reakcijos viršitampis yra mažiausias (+1,47 V pagal RHE), o naudojant kobalto oksidą gaunamas +1,60 V pagal RHE viršitampis. Tačiau jau esant $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ srovės tankio vertei, ir IrO_2 , ir Co_3O_4 ant *Bekipor ST 20AL3* viršitampių vertės vienodos, o didinant potencialą išryškėja akivaizdus kobalto oksido pranašumas ir deguonies išsiskyrimas vyksta žymiai intensyviau nei IrO_2 atveju.



7 pav. Iškaitintų Co₃O₄, nusodintų ant AISI304 ir *Bekipor ST 20AL3*, ir IrO₂ [7] tiesinio skleidimo voltamperogramos 0,1 mol/l NaOH tirpale

2.1.3. Kobalto oksidinių dangų ant *Bekipor ST 20AL3* talpinės savybės

Dėl sluoksniuotos didelio paviršiaus ploto struktūros kobalto oksidinėms dangoms būdinga geba kaupti elektros krūvį, t. y. jos veikia kaip pseudokondensatoriai. Elektrocheminių pseudokondensatorių veikimo principas pagrįstas ant aktyvios medžiagos paviršiaus vykstančiomis faradėjinėmis reakcijomis [8,9]. Tokio tipo kondensatorių savitoji talpa ypač priklauso nuo aktyvios medžiagos paviršiaus ploto, masės bei porų dydžio. Šioje dalyje kobalto oksidinių dangų talpinėms charakteristikoms nustatyti buvo taikomas ciklinės voltamperometrijos metodas, skleidžiant potencialą mažame intervale (nuo -0,2 V iki +0,4 V) 20 mV·s⁻¹ greičiu. Savitoji talpa apskaičiuota pagal formulę [9]:

$$C_p = \frac{Q}{\Delta E \cdot m}; \quad (6)$$

čia C_p – savitoji talpa, F·g⁻¹; Q – elektros krūvis, C, apskaičiuojamas suintegravus CV anodinės arba katodinės kreivės dalį laiko atžvilgiu; ΔE – potencialų intervalas, V; m – elektrochemiškai aktyvios medžiagos masė ant elektrodo, g.

4 lentelėje pateiktos kobalto hidroksido, nusodinto ant *Bekipor ST 20AL3* tinklelio, savitosios talpos vertės, iš kurių matyti, kad dangos, sintetintos iš nitratinio elektrolito, pasižymi didžiausia talpine geba, o štai hidroksidai, gauti iš acetatinio ir chloridinio elektrolitų, generuoja mažesnes savitosios talpos vertes. Kaip buvo minėta, didelę įtaką medžiagos talpumui daro paviršiaus plotas. Tą patvirtino ir atliktas dangos padėklų įtakos palyginimas: didžiausia Co(OH)₂ dangų, nusodintų ant AISI 304 nerūdijančio plieno plokštelių, savitoji talpa siekė 490 F·g⁻¹, o naudojant *Bekipor ST 20AL3* tinklelį talpa padidėja iki 1324 F·g⁻¹.

Užrašius ciklines voltamperogramas kobalto oksido dangoms, išskaitintoms 1 h, esant 673 K temperatūrai, ir apskaičiavus jų savitąsias talpas (rezultatai 2–30 $F \cdot g^{-1}$), matyti, kad kobalto hidroksido dangos pasižymi kur kas didesne talpine geba nei oksido.

4 lentelė. $Co(OH)_2$, nusodinto ant *Bekipor ST 20AL3*, savitoji talpa, apskaičiuota pagal (6) formulę

Nusodinimo trukmė t, s	Elektrolitas					
	0,05 M $Co(CH_3COO)_2$		0,05 M $Co(NO_3)_2$		0,05 M $CoCl_2$	
	m, mg	c, $F \cdot g^{-1}$	m, mg	c, $F \cdot g^{-1}$	m, mg	c, $F \cdot g^{-1}$
60	0,2	237	0,05	822	0,3	202
120	0,3	812	0,1	1324	0,6	239
180	0,4	842	0,5	459	0,8	449
240	0,5	965	0,9	306	1,1	315
300	0,7	689	1,1	171	1,2	302
360	0,8	154	1,2	156	1,3	273

2.2. Nikelio–kobalto oksidinių dangų struktūra ir elektrocheminės savybės

Pereinamųjų metalų oksidai (angl. *transition metal oxides (TMO)*) yra plačiai naudojami ir tyrinėjami dėl jų didelio aktyvumo katalizuojant deguonies išsiskyrimo reakcijas, galėjimo kaupti elektros krūvį paviršiuje vykstančių faradėjinių reakcijų metu bei naudojimo patogumo [10]. Kobaltas ir nikelis kaip elementai pasižymi artima elektronine struktūra, laidumu bei cheminėmis savybėmis, todėl jų oksidų kompozitai, ypač turintys špinelio tipo struktūrą, yra perspektyvios alternatyvos iki šiol aktyviausiems, tačiau riboto stabilumo ar paplitimo ir brangiems iridžio bei rutenio oksidams.

Sluoksninės nikelio–kobalto oksidinės dangos suformuotos elektrocheminio nusodinimo iš nitratinio elektrolito ant trijų skirtingų padėklų: AISI304 plokštelių, *Bekipor ST 20AL3* tinkelio ir FTO stiklo plokštelių. Nusodinimas vykdytas potenciostatinėmis sąlygomis, atitinkamai laiko tarpais keičiant potencialus, taip esant atitinkamai potencialo vertei nusodinant atskirus $Co(OH)_2$ (potencialas $-0,85$ V) bei $Ni(OH)_2$ (potencialas $-1,15$ V) sluoksnius. Tiksliai nusodinimo informacija pateikta 5 lentelėje. Dangos ant FTO stiklo buvo nusodinamos 300 s pagal tuos pačius parametrus, kaip nerūdijančio plieno padėklų atvejais.

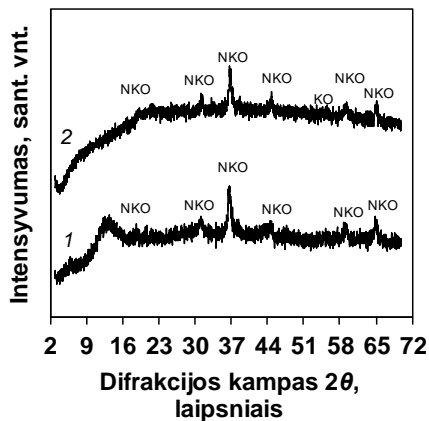
Siekiant suformuoti špinelio tipo nikelio–kobalto oksidų dangas, nusodintosios dangos kaitintos 1 h oro atmosferoje, esant skirtingoms temperatūroms: 473 K, 573 K, 673 K, 773 K bei 1073 K.

5 lentelė. Sluoksninių nikelio–kobalto oksidinių dangų nusodinimo ant AISI304 ir Bekipor ST 20AL3 eiga

Danga	Ni-Co-OH		Ni-2Co-OH	
	Laikas, s	E, V	Laikas, s	E, V
Nusodinimo eiga	10	-0,85	20	-0,85
	10	-1,15	10	-1,15
	10	-0,85	20	-0,85
	10	-1,15	10	-1,15
	10	-0,85	20	-0,85
	10	-1,15	10	-1,15
	10	-0,85		
	10	-1,15		
	10	-0,85		
	10	-1,15		

2.2.1. Nikelio–kobalto oksidinių dangų struktūra

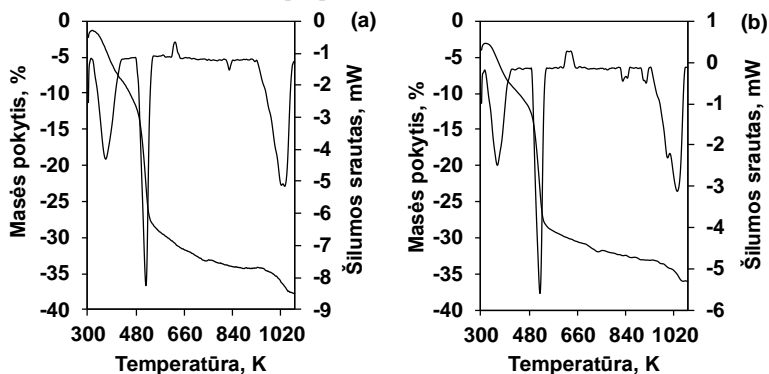
Elektrocheminio nusodinimo metu suformuotų ir iškaitintų, esant 673 K temperatūrai, plonų sluoksninių nikelio–kobalto oksidinių dangų struktūra tirta rentgenodifrakcine analize (RDA), kurios rezultatai pateikti 8 paveiksle. Iš rentgenogramų matyti, kad abiejų dangų (Ni-Co-O ir Ni-2Co-O) atveju gaunamas nikelio–kobalto NiCo_2O_4 (JCPDS nr. 20-0781), tačiau Ni-2Co-O dangos rentgenogramoje matyti galimi susidariusio Co_3O_4 pėdsakai. Vidutinis kristalitių dydis, apskaičiuotas pagal Šererio formulę (1 lygtis) yra 13,3 nm Ni-Co-O dangai bei 16,3 nm Ni-2Co-O dangai.



8 pav. Nikelio–kobalto oksidinių dangų, iškaitintų 673 K temperatūroje, rentgenogramos

Temperatūros įtakai Ni-Co-O (a) ir Ni-2Co-O (b) dangų struktūrai ištirti atlikta TG–DSK analizė (9 pav.). Abiejų dangų DSK kreivėse matomi trys

endoterminiai efektai temperatūrų intervale 326–1057 K, kuriuos atitinka masės pokyčiai TG kreivėse. Pirmasis endoterminis efektas ties 328–422 K (Ni-Co-O) ir 326–402 K (Ni-2Co-O) susiję su ant dangų paviršiaus adsorbuotų bei į sluoksninę struktūrą įsiterpusių vandens molekulių išgaravimu. Endoterminis efektas ties 488–532 K (Ni-Co-O) ir 491–535 K (Ni-2Co-O), tikėtina, susidaro dėl bendros nikelio ir kobalto oksidų špinelinės struktūros formavimosi. O paskutinis endoterminis efektas ties 966–1057 K (Ni-Co-O) ir 958–1056 K (Ni-2Co-O) gali būti siejamas su atvirkštiniu procesu – bendros špinelinės struktūros suirimu į atskirus oksidus – NiO bei Co₃O₄ [11].



9 pav. Ni-Co-O (a) ir Ni-2Co-O (b) dangų TG–DSK analizės kreivės

6 lentelėje pateikti atominės spektrinės analizės (AAS) rezultatai. Iš jų matyti, kad nikelio ir kobalto santykis Ni-Co-O ir Ni-2Co-O yra artimas špinelio tipo NiCo₂O₄ stochiometriniam santykiui (1:2).

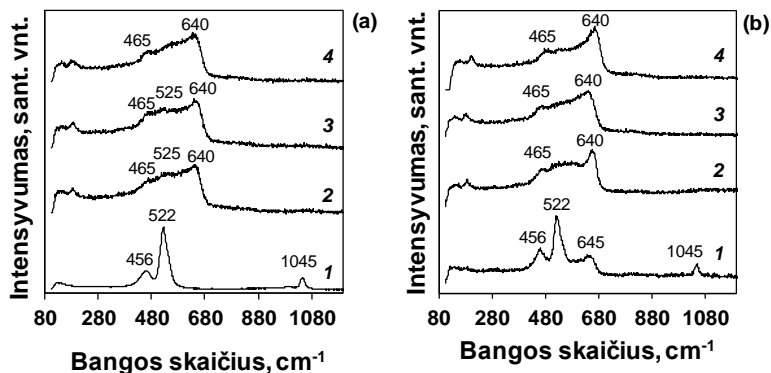
6 lentelė. AAS analizės metu gauti nikelio ir kobalto santykiai tirtose dangose

Bandinio žymuo	Ni:Co santykis dangose
Ni-Co-OH	1:2,26
Ni-2Co-OH	1:2,50

Ramano spektroskopinė analizė (10 pav.) atlikta su šviežiai nusodintomis ir iškaitintomis dangomis, esant skirtingoms kaitinimo temperatūroms (473 K, 573 K ir 673 K). Šviežiai nusodintų dangų (10 pav., 1) spektruose matomi maksimumai ties 456 cm⁻¹ ir 522 cm⁻¹ siejami su Co(OH)₂ [12] bei Ni-OH [13] virpesiais. Nedidelis maksimumas Ni-2Co-O dangos spektre ties 645 cm⁻¹ priskiriamas CoO(OH) virpesiams [12]. Abiejų dangų spektruose matomos smailės ties 1045 cm⁻¹ siejamos su α-Ni(OH)₂ [13].

Iškaitintų dangų spektruose (10 pav., 2–4), nepriklausomai nuo iškaitinimo temperatūros, matyti persidengusių Co-O ir Ni-O virpesių smailės intervale 465–

640 cm^{-1} , iš kurio galima išskirti intensyvesnius: 465, 525, 555, 640 cm^{-1} . Visi šie maksimumai siejami su ryšių $\text{Ni}^{3+}\text{-O}$, $\text{Co}^{2+}\text{-O}$ ir $\text{Co}^{3+}\text{-O}$ virpesiais [14-18].



10 pav. Ni-Co-O (a) ir Ni-2Co-O (b) dangų Ramano spektrai, esant skirtingai dangų iškaitinimo temperatūrai: 1 – šviežiai nusodintos, 2 – 473 K, 3 – 573 K, 4 – 673 K

Atlikus nikelio–kobalto oksidų, iškaitintų esant 673 K temperatūrai, SEM analizę, nustatyta, kad po kaitinimo išlieka vertikaliai orientuotų plokštelių struktūra. Tų pačių dangų EDS analizė (7 lent.) patvirtino, kad nikelio ir kobalto santykis dangose yra artimas špinelio tipo nikelio–kobalto oksido NiCo_2O_4 stechiometrijai.

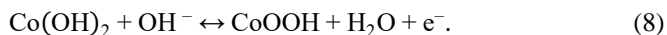
7 lentelė. Ni-Co-O ir Ni-2Co-O dangų EDS analizės rezultatai

Elementas	Ni-Co-O	Ni-2Co-O
	Kiekis (at. %)	Kiekis (at. %)
Co	32,24	31,69
Ni	12,06	16,02
O	51,62	47,52
C	2,64	1,82
Cl	1,04	2,28
S	0,40	0,67

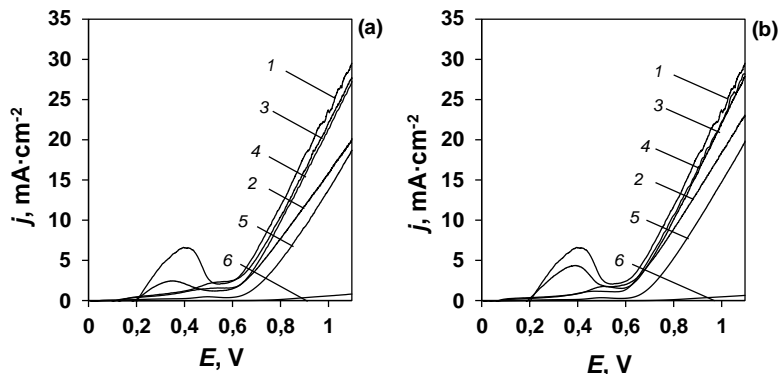
2.2.2. Nikelio–kobalto oksidinių dangų elektrokatalizinis aktyvumas

Elektrocheminio nusodinimo metu ant AISI304 plieno plokštelių suformuotos ir iškaitintos sluoksninės nikelio–kobalto dangos buvo polarizuojamos 0,1 mol/l NaOH tirpale, siekiant nustatyti jų elektrocheminį aktyvumą katalizuojant deguonies išsiskyrimo reakciją. Bandymų metu potencialas buvo skleidžiamas nuo 0 V iki +1,1 V, esant 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ skleidimo greičiui. Rezultatai pateikti 11 paveiksle. Šviežiai nusodintos dangos voltamperogramoje (11 pav., 1) matyti, kad potencialų intervale +0,25 ÷ +0,4 V susidaranti smailė susijusi su neišvengiamai vykstančia pačios dangos oksidacija,

susidarant nikelio ir kobalto oksidhidroksidams pagal (7) ir (8) lygtis [4,19]. Didinant iškaitinimo temperatūrą ši smailė mažėja, kol jos visai nebelieka.

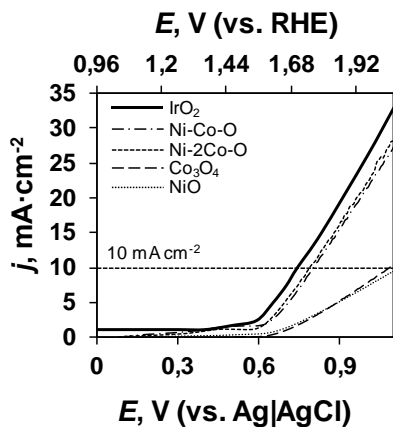


Iš 11 pav. matyti, kad didžiausias srovės tankio vertes generuoja šviežiai nusodintos nikelio–kobalto hidroksidų dangos, tačiau jų srovės vertes padidina vykstanti pačių dangų oksidacija. Vis dėlto iškaitintų dangų, esant 573 K ir 673 K temperatūrai, aktyvumas yra labai artimas šviežiai nusodintųjų. Remiantis literatūros duomenimis ir TG–DSK kreivėmis (9 pav.), šiame temperatūrų intervale susidaro špinelio tipo NiCo_2O_4 , kurio aktyvumas yra kur kas didesnis nei atskirų NiO bei Co_3O_4 , gautų esant 1073 K iškaitinimo temperatūrai. Lyginant Ni-Co-O ir Ni-2Co-O generuojamų srovės tankių vertes, matoma, kad jos yra labai artimos.



11 pav. Šviežiai nusodintų (I) ir iškaitintų Ni-Co-O (a) ir Ni-2Co-O (b) dangų ant AISI304 plokštelių tiesinio skleidimo voltamperogramos 0,1 mol/l NaOH tirpale, esant 20 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ skleidimo greičiui. Iškaitinimo temperatūra: 2 – 473 K, 3 – 573 K, 4 – 673 K, 5 – 773 K, 6 – 1073 K

Gautų nikelio–kobalto oksidų (iškaitinimo temperatūra – 673 K) aktyvumas palygintas su etalono – iridžio oksido [7] – aktyvumu 0,1 mol/l NaOH tirpale (12 pav.). Iš gautų rezultatų matyti, kad nikelio–kobalto oksidų viršįtampio vertė yra kiek didesnė nei IrO_2 (+1,60 V pagal RHE esant $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) ir išlieka tokia pati kaip atskirų Co_3O_4 ir NiO , tačiau aktyvumas yra artimas IrO_2 aktyvumui ir žymiai didesnis nei atskirų oksidų, nusodintų ant to paties padėklo – AISI304 plokštelių. Šie rezultatai leidžia daryti prielaidą, kad gauta špinelio tipo struktūra, pasižyminti kur kas didesniu aktyvumu ir yra gera alternatyva aktyviam, tačiau itin brangiam bei ribotų išteklių iridžio oksidui.

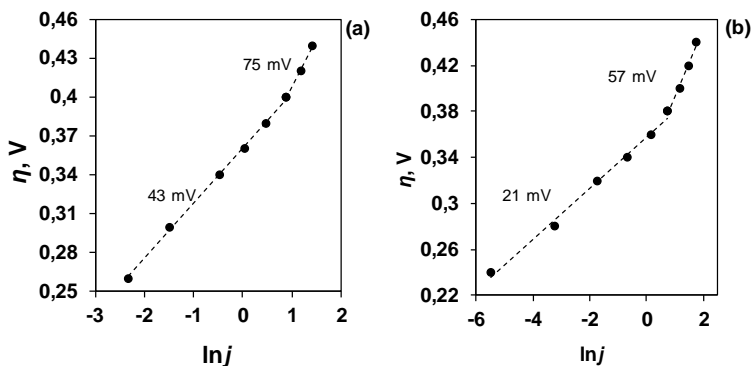


12 pav. Iškaitintų 673 K temperatūroje nikelio–kobalto oksidų, atskirų nikelio ir kobalto oksidų bei IrO_2 [7] tiesinio skleidimo voltamperogramos 0,1 mol/l NaOH tirpale

573 K temperatūroje iškaitintos Ni-Co-O ir Ni-2Co-O dangos buvo poliarizuojamos 0,1 mol/l NaOH tirpale, keičiant elektrolizės potencialą. Elektrolitas buvo nuolat maišomas, ir keičiant potencialą nuo +0,5 V iki +0,7 V 20 mV žingsniu buvo matuojama nuostovioji srovė. Po kiekvieno matavimo bent 5 minutes buvo leidžiama elektrodai pasiekti pusiausvirąją vertę. Nustatyta, kad kobalto kiekio padidėjimas Ni-2Co-O dangoje turi teigiamą įtaką dangų elektrokataliziniam aktyvumui.

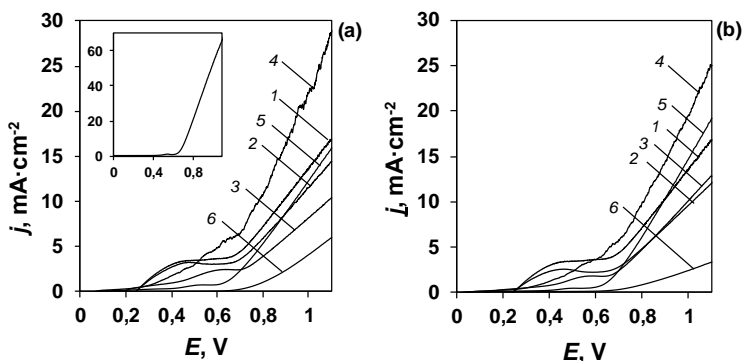
Eksperimentiškai nustatytos nuostoviosios srovės tankio vertės buvo panaudotos tolesniuose skaičiavimuose taikant Tafelio lygtį ir sudarant grafines priklausomybes (13 pav.). Viršįtampio vertė apskaičiuota taikant (5) lygtį.

13 paveiksle pateiktose kreivėse matomi lūžiai esant $+0,38 \div +0,4$ V viršįtampio vertėms, kurie siejami su deguonies išsiskyrimo reakcijos ribojančiosios stadijos pasikeitimu. Laikant, jog mažesnė konstantos b vertė reiškia, kad deguonies išsiskyrimą ribojanti stadija, tikėtina, yra viso mechanizmo vykimo pabaigoje, Ni-2Co-O danga yra kiek aktyvesnė katalizuojant deguonies išsiskyrimą, kadangi jos konstantos vertė yra mažesnė – 21 mV. Tačiau, lyginant su kitų autorių darbais, abi nikelio–kobalto oksidinės dangos gali būti laikomos aktyviais katalizatoriais deguonies išsiskyrimo reakcijoms.



13 pav. Tafelio lygties priklausomybės 0,1 mol/l tirpale polarizuojant Ni-Co-O (a) ir Ni-2Co-O (b) dangas, iškaitintas 573 K temperatūroje

Siekiant padidinti aktyvios medžiagos paviršiaus plotą, sluoksninės nikelio–kobalto dangos buvo suformuotos ant *Bekipor ST 20AL3* nerūdijančiojo plieno tinklelio, išlaikant tas pačias sintezės sąlygas kaip ir AISI304 plokštelių atveju. Elektrocheminiam aktyvumui katalizuojant deguonies išsiskyrimą įvertinti šviežiai nusodintos ir įvairiose temperatūrose iškaitintos dangos buvo polarizuojamos 0,1 mol/l NaOH tirpale, sklaidžiant potencialą nuo 0 V iki +1,1 V greičiu $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Iš 14 paveiksle pateiktų tiesinio sklaidimo voltamperogramų matyti, kad didžiausios srovės tankio vertės gaunamos naudojant nikelio–kobalto oksidų dangas, iškaitintas 673 K temperatūroje. Ant tinklelio nusodintų dangų vertės yra artimos ant AISI304 plokštelių gautoms vertėms, todėl tikėtina, kad sintezės metu neužtikrinamas tolygus sluoksninis padengimas, neužkemšant erdvės tarp tinklelio siūlelių, ir taip prarandami trimatės (3D) struktūros pranašumai [20,21].



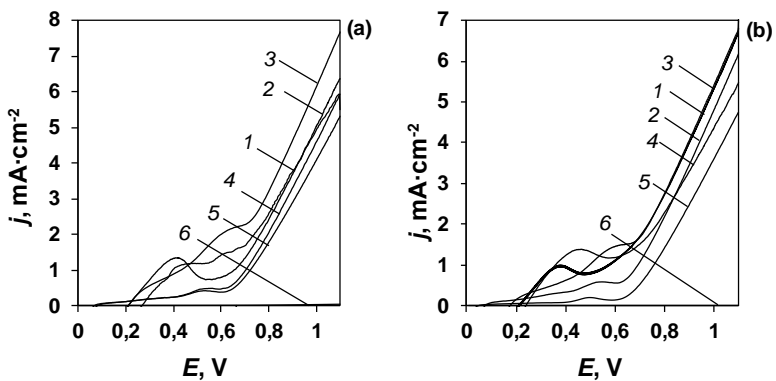
14 pav. Šviežiai nusodintų (1) ir iškaitintų Ni-Co-O (a) bei Ni-2Co-O (b) dangų ant *Bekipor ST 20AL3* tinklelio tiesinio sklaidimo voltamperogramos 0,1 mol/l NaOH

tirpale, esant $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ skleidimo greičiui. Iškaitinimo temperatūra: 2 – 473 K, 3 – 573 K, 4 – 673 K, 5 – 773 K, 6 – 1073 K. Vidinis paveikslas – Co_3O_4 ant *Bekipor ST 20AL3* tiesinio skleidimo voltamperograma 0,1 mol/l NaOH tirpale

673 K temperatūroje iškaitintos nikelio–kobalto oksidų dangos poliarizuojamos 0,1 mol/l tirpale ir matuota jų nuostovioji srovė, esant tam tikrai potencialai. Elektrolizės potencialai buvo keičiami 20 mV žingsniu nuo $+0,5 \text{ V}$ iki $+0,7 \text{ V}$. Iš gautų rezultatų sudarytos grafinės priklausomybės pagal Tafelio lygtį ir apskaičiuotos lygties konstantos b vertės. Abiejų dangų (Ni-Co-O bei Ni-2Co-O) kreivėse gautas lūžis ties $+0,38 \text{ V}$ viršįtampio verte siejamas su deguonies išsiskyrimo reakcijos ribojančiosios stadijos pasikeitimu. Nikelio–kobalto oksidų ant *Bekipor ST 20AL3* atveju abiejų dangų b konstantos vertės yra beveik identiškos: 32 mV ir 60 mV Ni-Co-O dangai bei 33 mV ir 68 mV Ni-2Co-O dangai. Pagal gautas vertes, abi dangos gali būti laikomos efektyviais katalizatoriais deguonies išsiskyrimo procese.

Yra žinoma, kad nikelis, esantis nerūdijančiojo plieno sudėtyje, katalizuoja hidroksido jonų susidarymą [22], o tai sąlygoja greitesnį nikelio–kobalto hidroksidų dangos augimą. Siekiant pašalinti padėklo įtaką dangos susidarymo greičiui, sluoksniniai nikelio–kobalto hidroksidai nusodinti ant inertiško ir atsparaus FTO stiklo. Sintezės sąlygos išlaikytos tos pačios, kaip ir nerūdijančiojo plieno atveju, tačiau dėl lėtesnio dangų augimo nusodinimas vykdytas 300 s.

Siekiant įvertinti nusodintų ir įvairiose temperatūrose iškaitintų dangų ant FTO stiklo aktyvumą O_2 išsiskyrimo reakcijoje, užrašytos tiesinio skleidimo voltamperogramos 0,1 mol/l NaOH tirpale. Potencialas buvo skleidžiamas $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ greičiu nuo 0 V iki $+1,1 \text{ V}$. Iš 15 paveiksle pateiktų kreivių matyti, kad nikelio–kobalto dangų ant FTO stiklo generuojamų srovės tankių vertės yra kelis kartus mažesnės nei dangų, nusodintų ant nerūdijančiojo plieno. Toks sumažėjimas, tikėtina, gautas dėl itin mažo dangos ant FTO sluoksnio storio.



15 pav. Šviežiai nusodintų (1) ir iškaitintų Ni-Co-O (a) bei Ni-2Co-O (b) dangų ant FTO stiklo tiesinio skleidimo voltamperogramos 0,1 mol/l NaOH tirpale, esant 20

$\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ skleidimo greičiui. Iškaitinimo temperatūra: 2 – 473 K, 3 – 573 K, 4 – 673 K, 5 – 773 K, 6 – 1073 K

Užrašius Ni-Co-O ir Ni-2Co-O dangų, iškaitintų 573 K temperatūroje, elektrolizės kreives, gauti rezultatai panaudoti sudarant grafines priklausomybes pagal Tafelio lygtį. Apskaičiuotos lygties konstantos b savo vertėmis artimos dangų ant nerūdijančio plieno vertėms: 41 mV ir 88 mV Ni-Co-O dangai bei 34 mV ir 73 mV Ni-2Co-O dangai.

2.2.3. Nikelio–kobalto oksidinių dangų talpinės savybės

Nikelio–kobalto oksidinių dangų, nusodintų ant AISI304 plokštelių, talpinės savybės įvertintos galvanostatinio įkrovimo/iškrovimo metodu 0,1 mol/l NaOH tirpale potencialų intervale nuo $-0,1$ V iki $+0,6$ V esant srovės tankiui $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. Dangų talpinės charakteristikos – savitoji talpa (C), savitoji energija (SE) ir savitoji galia (SP) – apskaičiuotos pagal formules [23]:

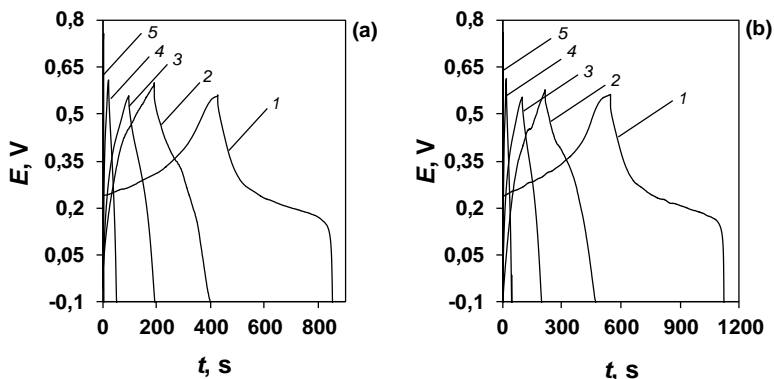
$$C = \frac{I \cdot t_{\text{iskr}}}{\Delta V \cdot m}; \quad (9)$$

$$SE = \frac{1/2C \cdot \Delta V^2}{3,6}; \quad (10)$$

$$SP = \frac{3600 \cdot SE}{t_{\text{iskr}}}; \quad (11)$$

čia I – srovė įkrovimo/iškrovimo metu, A; t_{iskr} – iškrovimo trukmė, s; ΔV – potencialų intervalas, V; m – aktyvios medžiagos masė, g.

16 paveiksle pateiktos įvairiose temperatūrose iškaitintų Ni-Co-O (a) ir Ni-2Co-O (b) dangų įkrovimo/iškrovimo kreivės. Iš jų matyti, kad geriausiomis talpinėmis savybėmis turėtų pasižymėti dangos, kurių iškaitinimo temperatūra yra 573 K, o toliau kaitinant dangas, jų išsikrovimo laikas trumpėja. Pagal (9), (10) ir (11) formules apskaičiuotos dangų talpinės charakteristikos pateiktos 8 lent. Iš jų matyti, kad didžiausia savitoji talpa gaunama nikelio–kobalto oksidinėms dangoms, iškaitintoms 473–573 K temperatūroje.

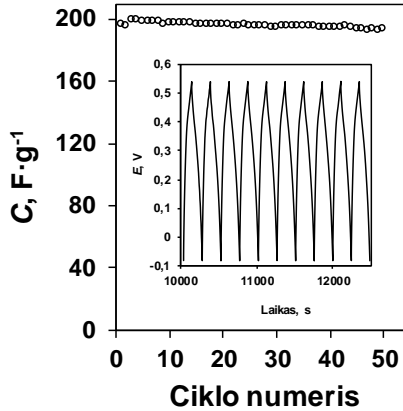


16 pav. Ni-Co-O (a) ir Ni-2Co-O (b) dangų, nusodintų ant AISI304 plokštelių, įkrovimo/iškrovimo kreivės, esant skirtingoms iškaitinimo temperatūroms: 1 – 473 K; 2 – 573 K; 3 – 673 K; 4 – 773 K; 5 – 1073 K. Srovės tankis $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

8 lentelė. Nikelio–kobalto oksidinių dangų, nusodintų ant AISI304 plokštelių, talpinės charakteristikos

Danga	Iškaitinimo temperatūra K	Savitoji talpa $C, \text{F} \cdot \text{g}^{-1}$	Savitoji energija $E, \text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$	Savitoji galia $P, \text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$
Ni-Co-O	nekaitinta	3,3	1,1	760
	473	400	125	750
	573	406	52	480
	673	203	26	480
	773	40	2,9	128
	1073	1,8	0,6	312
Ni-2Co-O	nekaitinta	6,8	2,1	740
	473	402	126	750
	573	396	53	490
	673	267	25	410
	773	15	1,12	130
	1073	0,64	0,22	312

Su nikelio–kobalto oksido danga, iškaitinta 673 K temperatūroje, atlikti ilgalaikio poveikio ją įkraunant/iškraunant eksperimentai (17 pav.). Matavimo metu srovės tankis buvo $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, ciklų skaičius – 50. Gauti rezultatai leidžia prognozuoti dangos ilgalaikį stabilumą ir rezultatų atsikartojamumą, nes po 50 ciklų savitoji talpa yra 96,6 % pradinės jos vertės.



17 pav. Ni-Co-O dangos ant AISI304, iškaitintos 673 K temperatūroje, savitosios talpos priklausomybė nuo ciklų skaičiaus. Vidinis paveikslas: Ni-Co-O dangos ant AISI304 plokštelės, iškaitintos 673 K temperatūroje, paskutinių 10 ciklų įkrovimo/iškrovimo kreivės

Nikelio–kobalto oksidinių dangų, nusodintų ant *Bekipor ST 20AL3* tinklelio ir iškaitintų esant įvairioms temperatūroms, talpinės savybės tirtos įkrovimo/iškrovimo metodu 0,1 mol/l NaOH tirpale, esant 1 A·g⁻¹ srovės tankiui. Gautos grafinės priklausomybės savo parametrais yra artimos dangoms, nusodintoms ant AISI304 plokštelių. Tačiau apskaičiavus savitosios talpos vertes (9 lent.), matyti *Bekipor ST 20AL3* pranašumas, nes didžiausia talpos vertė siekia 769 F·g⁻¹.

9 lentelė. Nikelio–kobalto oksidinių dangų, nusodintų ant *Bekipor ST 20AL3* tinklelio, talpinės charakteristikos

Danga	Iškaitinimo temperatūra, K	Savitoji talpa C, F·g ⁻¹	Savitoji energija E, Wh·kg ⁻¹	Savitoji galia P, W·kg ⁻¹
Ni-Co-O	nekaitinta	4,5	0,625	500
	473	539	168	750
	573	349	37	437
	673	140	9,5	350
	773	138	31	635
	1073	5	1	575
Ni-2Co-O	nekaitinta	7,8	0,9	450
	473	769	312	855
	573	450	27	330
	673	135	8,7	340
	773	122	24	600
	1073	8	1,2	520

Sluoksnių nikelio–kobalto oksidinių dangų, suformuotų ant FTO stiklo, talpinių savybių tyrimai atlikti tomis pačiomis sąlygomis, kaip nerūdijančio plieno padėklų atveju. Galvanostatinio įkrovimo/iškrovimo kiekybiniai rezultatai pateikti 10 lentelėje. Tiek Ni-Co-O, tiek Ni-2Co-O dangų savitoji talpa yra žymiai didesnė nei dangų ant nerūdijančio plieno, o didžiausios vertės gaunamos dangoms, kurių iškaitinimo temperatūra 473 K ir 573 K. Ta pati tendencija buvo stebima ir AISI304 bei *Bekipor ST 20AL3* atveju. Vis dėlto dangos ant FTO stiklo pasižymi mažesne savitąja galia.

10 lentelė. Nikelio–kobalto oksidinių dangų, nusodintų ant FTO stiklo, talpinės charakteristikos

Danga	Iškaitinimo temperatūra, K	Savitoji talpa $C, F \cdot g^{-1}$	Savitoji energija $E, Wh \cdot kg^{-1}$	Savitoji galia $P, W \cdot kg^{-1}$
Ni-Co-O	nekaitinta	343	21	335
	473	613	162	690
	573	1142	75,5	345
	673	787	50,5	340
	773	73	14	1017
Ni-2Co-O	nekaitinta	488	30	335
	473	1332	25	147
	573	1115	71	337
	673	758	50	493
	773	86	17	1017

IŠVADOS

1. Kobalto oksidinės dangos ant *Bekipor ST 20AL3* nerūdijančio plieno tinklelio gautos galvanostatinio elektrocheminio nusodinimo metu, naudojant tris skirtingus kobalto(II) jonų šaltinius (nitratinį, chloridinį ir acetatinį). Atlikus struktūrinę analizę nustatyta, kad šviežiai nusodintos dangos sudarytos iš α -Co(OH)₂ plokštelių, į kurių struktūrą įsiterpę naudojamo elektrolito anijonai. Nustatyta, kad tolygiausios dangos, turinčios didžiausią paviršiaus plotą, gaunamos, kai sintezės trukmė yra 240 s, o srovės tankis 0,5 mA·cm⁻².
2. Nustatyta, kad kobalto(II) hidroksido dangos, suformuotos iš nitratinio elektrolito, pasižymi didžiausiu kataliziniu aktyvumu elektrocheminio deguonies išsiskyrimo reakcijų metu bei geriausiomis talpinėmis charakteristikomis. Iškaitinus dangas 673 K temperatūroje, gaunamas elektrokataliziškai aktyvesnis špinelio tipo Co₃O₄, tačiau iškaitinimas lemia jo talpinių charakteristikų sumažėjimą.
3. Sluoksnišs nikelio–kobalto oksidinės dangos nusodintos potenciostatiškai ant AISI304 plokštelių, *Bekipor ST 20AL3* tinklelio bei elektrai laidaus FTO stiklo. Atlikus struktūros analizę nustatyta, kad šviežiai nusodintų dangų struktūroje vyrauja α -Co(OH)₂ bei α -Ni(OH)₂, o

jas kaitinant 473–673 K temperatūroje susidaro špinelio tipo NiCo_2O_4 . Esant vienodoms sintezės sąlygoms, dangos augimo greitis priklauso nuo naudojamo padėklo pagal eilę: $\text{AISI304} > \text{Bekipor ST 20AL3} > \text{FTO}$.

4. Nustatyta, kad suformavus špinelio struktūros NiCo_2O_4 gaunamas kur kas didesnis dangų aktyvumas katalizuojant O_2 išsiskyrimo reakciją nei atskirų Co_3O_4 bei NiO fazių. Apskaičiuotas NiCo_2O_4 dangų viršitampis 0,52–0,53 V 0,1 mol/l NaOH tirpale esant 10 mA/cm² srovės tankiui. Dangų elektrokatalizinis aktyvumas yra sąlygojamas padėklo tipo bei iškaitinimo temperatūros: didžiausias elektrokatalizinis aktyvumas gautas naudojant AISI304 plokšteles, kai iškaitinimo temperatūra yra 573–673 K.
5. Galvanostatinio įkrovimo/iškrovimo matavimais nustatyta, kad didžiausia savitąja talpa (1332 F/g) pasižymi nikelio–kobalto oksidai, suformuoti ant FTO stiklo ir iškaitinti 473 K temperatūroje.

LITERATŪRA

1. **Trasatti, S., Petrii, O.A.** Real Surface Area Measurements in Electrochemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 1991, **63**(5), 711-734.
2. **Baciu, A., Remes, A., Ilinoiu, E., Manea, F., Picken, S. J. Schoonman, J.** Carbon Nanotubes Composite for Environmentally Friendly Sensing. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2012, **11**(2), 239-246.
3. **Fotouhi, L., Fatollahzadeh, M. Heravi, M.M.** Electrochemical behavior and voltammetric determination of sulfaguanidine at a glassy carbon electrode modified with a multi-walled carbon nanotube. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, **7**(5), 3919-3928.
4. **Kelpsaite, I., Baltrusaitis, J. Valatka, E.** Electrochemical deposition of porous cobalt oxide films on AISI 304 type steel. *Materials Science-Medziagotyra*, 2011, **17**(3), 236-243.
5. **Ghanem, M.A., Al-Mayouf, A.M., Arunachalam, P. Abiti, T.:** Mesoporous cobalt hydroxide prepared using liquid crystal template for efficient oxygen evolution in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 2016, **207**, 177-186.
6. **Suen, N.T., Hung, S.F., Quan, Q., Zhang, N., Xu, Y.J. Chen, H. M.** Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**, 337-365.
7. **Zhu, Q., Lin, L., Jiang, Y.F., Xie, X., Yuan, C.Z. Xu, A.W.** Carbon nanotube/S-N-C nanohybrids as high performance bifunctional electrocatalysts for both oxygen reduction and evolution reactions. *New Journal of Chemistry*, 2015, **39**(8), 6289-6296.
8. **Chen, H., Cong, T.N., Yang, W., Tan, C., Li, Y. Ding, Y.:** Progress in electrical energy storage system: a critical review. *Progress in Natural Science*, 2009, **19**, 291-312.
9. **Gupta, V., Kusahara, T., Toyama, H., Gupta, S. Miura, N.** Potentiostatically deposited nanostructured α -Co(OH)₂: A high performance electrode material for redox-capacitors. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**(9), 2315-2319.
10. **Chen, Z., Cai, L., Yang, X., Kronawitter, C., Guo, L., Shen, S. Koel, B. E.** Reversible structural evolution of NiCoO_xH_y during the oxygen evolution reaction and identification of the catalytically active phase. *ACS Catalysis*, 2018, **8**(2), 1238-1247.
11. **Raveau, B. and Seikh, M.** *Cobalt oxides: from crystal chemistry to physics*. Heidelberg, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
12. **Yang, J., Liu, H., Martens, W.N. Frost, R.L.** Synthesis and characterization of cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 111-119.
13. **Hall, D.S., Lockwood, D.J., Bock, C. MacDougall, B.R.** Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proceedings of the Royal Society A*, 2014, **471**, Article No. 20140792.

14. Li, Y., Qiu, W., Qin, F., Fang, H., Hadjiev, V.G., Litvinov, D. Bao, J., Identification of cobalt oxides with Raman scattering and Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**, 4511-4516.
15. Hadjiev, V.G., Iliev, M.N. Vergilov, I.V. The Raman spectra of Co_3O_4 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1988, **21**, p. L199-L201.
16. Chuminjak, Y., Daothong, S., Kuntarug, A., Phokharatkul, D., Horprathum, M., Wisitsoraat, A., Tuantranont, A., Jakmunee, J. Singjai, P. High-performance electrochemical energy storage electrodes based on nickel oxide-coated nickel foam prepared by sparking method. *Electrochimica Acta*, 2017, **238**, 298-309.
17. Windish Jr., C.F., Exarhos, G.J., Ferris, K.F., Engelhard, M.H. Stewart, D.C. Infrared transparent spinel films with p-type conductivity. *Thin Solid Films*, 2001, **398-399**, 45-52.
18. Umeshbabu, E., Rajeshkhanna, G., Justin, P.J., Ranga Rao, G., Magnetic, optical and electrocatalytic properties of urchin and sheaf-like NiCo_2O_4 nanostructures. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, **165**, 235-244.
19. Jayashree, R.S., Vishnu Kamath, P., Nickel hydroxide electrodeposition from nickel nitrate solutions: mechanistic studies. *Journal of Power Sources*, 2001, **93**, 273-278.
20. Barauskiene, I., Valatka, E. Electrocatalytic and pseudocapacitive properties of cobalt (hydro)oxide films on sintered metal fiber filter. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 2018, **7**(1), 1-10.
21. Barauskiene, I., Valatka, E. Synthesis, structure and capacitive properties of cobalt hydroxide films on stainless steel substrates. *Central European Journal of Chemistry*, 2014, **12**(11), 1206-1211.
22. Gualdron-Reyes, A.F., Dominguez-Velez, V., Morales-Morales, J.A., Cabanzo, R. Melendez, A.M. Effect of substrate nature on the electrochemical deposition of calcium-deficient hydroxyapatites. *Journal of Physics:Conference series*, 2017, **786**, Article No. 012030.
23. Conway, B. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. New York: Kluwer-Plenum, 1999.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

STRAIPSNIAI

***Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazės leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą:**

1. [S2; DE] Barauskienė, Ieva; Valatka, Eugenijus. Electrocatalytic and pseudocapacitive properties of cobalt (hydro)oxide films on sintered metal fiber filter // *Materials for Renewable and Sustainable Energy*. Berlin: Springer. ISSN 2194-1459. eISSN 2194-1467. 2018, Vol. 7, iss. 1, article 1, p. 1–10. DOI: 10.1007/s40243-017-0108-2. [Emerging Sources Citation Index (Web of Science); Scopus] [CiteScore: 1.93, SNIP: 0.740, SJR: 0.535 (2016, Scopus JM)] [FOR: 03P] [Indėlis: 0.500]
2. [S1; PL] Barauskienė, Ieva; Valatka, Eugenijus. Synthesis, structure and capacitive properties of cobalt hydroxide films on stainless steel substrates // *Central European journal of chemistry*. Warsaw: De Gruyter Open. ISSN 1895-1066. 2014, vol. 12, iss. 11, p. 1206–1211. DOI: 10.2478/s11532-014-0570-y. [SpringerLink; Science Citation Index Expanded (Web of Science)] [CiteScore: 1.13, SNIP: 0.643, SJR: 0.348 (2014, Scopus JM)] [FOR: 03P] [Indėlis: 0.500]

Pranešimų mokslinėse konferencijose medžiaga

1. [P1e; LT] Barauskienė, Ieva; Valatka, Eugenijus. Comparison of structure and capacitive behavior of cobalt(II) hydroxide films on stainless steel substrates from different electrolytes // *Chemistry and chemical technology: proceedings of the international conference, 25 April, 2014 / Kaunas University of Technology*. Kaunas: Technologija. ISSN 2351-5643. 2014, p. 159–162. [FOR: 03P] [Indėlis: 0.500]
2. [T1e; LT] Barauskienė, Ieva; Valatka, Eugenijus. Synthesis and pseudocapacitive behaviour of porous cobalt hydroxide films on stainless steel mesh // *EcoBalt 2013: 18th international scientific conference, October 25-27, 2013 Vilnius, Lithuania : book of abstracts*. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla, 2013. ISBN 9786094592416, p. 75. [M.kr.: 03P] [Indėlis: 0,500]
3. [P1e; LT] Barauskienė, Ieva; Valatka, Eugenijus. Structure and capacitive characteristics of cobalt hydroxide films on stainless steel substrates // *Chemistry and chemical technology of inorganic materials: proceedings of scientific conference chemistry and chemical technology / Kaunas University of Technology*. Kaunas: Technologija. ISSN 2029-9222. 2012, p. 85-89. [Indėlis: 0,500]

CURRICULUM VITAE

Pavardė, vardas	Barauskienė, Ieva
Tautybė	Lietuvė
El. paštas	ieva.barauskiene@ktu.lt
Įsilavinimas	2006–2010 Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas: taikomosios chemijos bakalauras 2010–2012 Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas: taikomosios chemijos magistras 2012–2018 Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas: chemijos doktorantūros studijos
Mokslinių interesų sritis	Elektrochemija, fizikinė chemija, elektrocheminė katalizė

SUMMARY

Relevance of the work. The ever increasing energy demands along with sustainable consumption and environmental concerns require searching for alternative energy sources. Hydrogen, as a clean fuel, is one of the most promising materials to fulfill all of these requirements, especially if synthesized during water electrolysis while using renewable energy. The oxygen evolution reaction (OER) is a half reaction of electrochemical water splitting coupled with hydrogen production. However, these reactions are kinetically sluggish in nature and typically require overpotential of thermodynamically calculated potential for water splitting (1.23 eV), therefore, an effective electrocatalyst is needed. So far, RuO₂ and IrO₂ are the most effective catalysts for OER, but the high price and limited natural sources lead to the search for alternative materials. The transition metal-based OER catalysts, especially cobalt and nickel containing spinel-type oxide, hydroxide and oxyhydroxide, are a reasonable choice due to their photo- and electrocatalytic activity in OER, good stability and relative abundance. α -cobalt and nickel oxide compounds having a layered structure with large interlayer spacing show not only significant catalytic activity in OER but are also distinguished with good pseudocapacitive properties. The ability to store energy by charge transfer between the electrode and the electrolyte arises from the Faradaic reactions occurring on the surface of the active material. As surface area is one of the most important parameters in the design of electrocatalytic cells or supercapacitors, the formation of a 3D structure of the active substance on different conductive supports increases the activity in the oxygen evolution

reaction as well as the specific capacitance. Electrodeposition, as an easy, environmentally friendly and relatively cheap synthesis technique, enables to form thin and evenly distributed layers of active materials having a large surface area.

The **aim of the work** was to synthesize cobalt oxide and nickel-cobalt oxide coatings on stainless steel and electroconductive glass substrates and to investigate their structure, morphology and electrochemical properties in aqueous solutions.

In order to achieve the aim, the following tasks had to be implemented:

1. To prepare nanostructured cobalt (hydro)oxide coatings on *Bekipor ST 20AL3* stainless steel mesh by electrochemical deposition and to investigate their structure and morphology;
2. To study the effects of electrodeposition time and cobalt(II) precursor on the electrocatalytic activity in the oxygen evolution reaction and capacitive behavior of the prepared cobalt (hydro)oxide coatings;
3. To form layered nickel-cobalt (hydro)oxide films on AISI304 stainless steel plates, *Bekipor ST 20AL3* stainless steel mesh and fluorine-doped tin oxide (FTO) glass by electrodeposition and to analyze their structure and composition;
4. To determine the influence of the synthesis conditions on the electrocatalytic activity and pseudocapacitive performance of the nickel-cobalt (hydro)oxide films.

Scientific novelty of the dissertation

Cobalt (hydro)oxide and cobalt-nickel (hydro)oxide coatings on various substrates (3D stainless steel mesh, steel plates electroconductive glass) were formed via electrodeposition and characterized in a systematic way. The influence of synthesis parameters, such as the electrodeposition time, electrolysis bath composition and annealing temperature on the structure, composition, electrocatalytic activity and pseudocapacitive properties was investigated.

Practical significance of the dissertation

The presented results are relevant for the practical application of earth-abundant metal (hydro)oxides in water anodic oxidation and charge storage devices. The prepared oxide materials were found to be promising candidates for the replacement of the most active but high-cost and relatively rare ruthenium and iridium compounds. It was demonstrated that Co_3O_4 on SS mesh and layered nickel-cobalt oxide films on AISI304 act as effective and stable electrocatalysts in OER, whereas nickel-cobalt oxide coatings on FTO glass demonstrate significant pseudocapacitive performance.

Approval and publication of research results

The results of the research work are presented in 5 publications: 2 of them have been in journals included in the *Clarivate Analytics Web of Science* database, 3 have been delivered in the proceedings of international and national conferences.

Structure and content of the dissertation

The dissertation consists of the introduction, literature review, experimental part, results and discussion, conclusions, a list of references and a list of publications on the dissertation topic. The list of references includes 284 bibliographic sources. The main results are discussed on 117 pages, illustrated in 16 tables and 56 figures.

Statements presented for the defense:

1. The electrochemical properties of cobalt (hydro)oxide coatings on *Bekipor ST 20AL3* depend on cobalt(II) precursor used during electrodeposition.
2. The electrochemical activity of layered nickel-cobalt oxide coatings depends on the nature of the supporting substrate and their annealing temperature.
3. Annealed layered nickel-cobalt oxide coatings are more active in catalyzing the OER and storing charge than separate Co_3O_4 and NiO .

CONCLUSIONS

1. Cobalt (hydro)oxide coatings on *Bekipor ST 20AL3* stainless steel mesh were formed by galvanostatic electrodeposition while using three different cobalt(II) precursors (nitrate, chloride and acetate). The structural analysis revealed that the as-deposited coatings are mainly composed of lamellar $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ layers with intercalated impurities depending on the electrolyte in use. It was discovered that the most uniform coating formation in 3D structure is achieved when the deposition time is approximately 240 s, and the current density is $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.
2. The highest electrocatalytic activity in water anodic oxidation and specific capacitance were obtained for cobalt (hydro)oxide coatings electrodeposited when using a cobalt(II) nitrate bath. The formation of the spinel-type Co_3O_4 after the annealing at 673 K leads to superior electrocatalytic performance but it has a detrimental effect on the pseudocapacitive properties.
3. Layered nickel-cobalt oxide coatings were potentiostatically electrodeposited on AISI304 plates, *Bekipor ST 20AL3* mesh and FTO glass. Structure analysis revealed that as-deposited coatings consist predominantly of $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ and $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ phases which forms a spinel-type NiCo_2O_4 structure after annealing at 473–673 K. Under similar electrodeposition conditions, the growth rate of nickel-cobalt hydroxide depends on the substrate in use, and it decreases in the following order: $\text{AISI304} > \text{Bekipor ST 20AL3} > \text{FTO}$.
4. It was established that the presence of a spinel-type NiCo_2O_4 phase results in the high activity of coatings in the oxygen evolution reaction: the anodic current density of $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ in 0.1 M NaOH is achieved at 0.45 V overpotential. The electrocatalytic activity of nickel-cobalt oxides is

higher than the one of separate Co_3O_4 and NiO phases. The overall electrocatalytic efficiency depends on the substrate and the annealing temperature: the highest values of the anodic current were obtained for coatings annealed at 573–673 K on AISI304 stainless steel plates.

5. The galvanostatic charge-discharge measurements revealed that the best pseudocapacitive performance is characteristic of nickel-cobalt oxide coatings on FTO glass: the maximum specific capacitance of $1332 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ was obtained for coatings annealed at 473 K.

UDK 546.73-31 + 544.018.2](043.3)

SL344. 2018-12-03, 2,25 leidyb. apsk. I. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249

Kaunas

Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424

Kaunas