



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**GELEŽIES ŠEIMOS METALŲ JUNGINIAIS
MODIFIKUOTO GRAFITO VELTINIO ELEKTRODAI IR
JŲ TAIKYMAS ELEKTROCHEMINEI VANDENS
OKSIDACIJAI**

Baigiamasis magistro projektas

Laimonas Dargis

Projekto autorius

Doc. Egidijus Griškonis

Vadovas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**GELEŽIES ŠEIMOS METALŲ JUNGINIAIS
MODIFIKUOTO GRAFITO VELTINIO ELEKTRODAI IR
JŲ TAIKYMAS ELEKTROCHEMINEI VANDENS
OKSIDACIJAI**

Baigiamasis magistro projektas

Taikomoji chemija (6211CX014)

Laimonas Dargis

Projekto autorius

Doc. Egidijus Griškonis

Vadovas

M. d. Ieva Barauskienė

Recenzentė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Laimonas Dargis

GELEŽIES ŠEIMOS METALŲ JUNGINIAIS MODIFIKUOTO GRAFITO VELTINIO ELEKTRODAI IR JŲ TAIKYMAS ELEKTROCHEMINEI VANDENS OKSIDACIJAI

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Laimono Dargio, baigiamasis projektas tema „Geležies šeimos metalų junginiais modifikuoto grafito veltinio elektrodai ir jų taikymas elektrocheminei vandens oksidacijai“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Dargis, Laimonas. Geležies šeimos metalų junginiais modifikuoto grafito veltinio elektrodai ir jų taikymas elektrocheminei vandens oksidacijai. Chemijos Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Egidijus Griškoniš.; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra.

Mokslo kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, chemija

Reikšminiai žodžiai: *vandenilis, anodinis deguonies išskyrimas, elektrokatalizė, grafito veltinis, geležies oksidas, nikelio oksidas, kobalto oksidas*

Kaunas, 2020. 55 p.

SANTRAUKA

Vandens elektrolizės būdu išgautas vandenilis yra perspektyvi švari alternatyva iškastiniam kurui. Pagrindinė limituojanti elektrolizės stadija yra deguonies išskyrimas, taip pat efektyviausių platinos šeimos katalizatorių naudojimą riboja jų kaina. Kaip alternatyva brangiems katalizatoriams yra perspektyvūs visuotinai prieinami 3d pogrūpio pereinamųjų metalų oksidiniai junginiai. Dideliu aktyviuoju paviršiumi pasižymintis grafito veltinis yra tinkamas pagrindas cheminiam ir elektrocheminiam modifikavimui gaminant kompozitinius elektrodus.

Šiame projekte grafito veltinis buvo modifikuojamas pavieniais Fe, Ni ir Co oksidais bei jų mišiniais. Modifikavimas buvo atliktas impregnavimo ir iškaitinimo metodais pasitelkiant Co(II), Ni(II) ir Fe(III) acetatų tirpalus. Masės prieaugis didžiojoje dalyje mėginių po trijų modifikavimo ciklų buvo apie 50 %. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija parodė, kad po modifikavimo grafito veltinio gijos pasidengusios atitinkamais metalų oksidais, išskyrus geležies oksidu modifikuotame bandinyje, kur metalo oksidas užpildė erdvę tarp gijų.

Tiesinio skleidimo voltamperometrijos metodu nustatyta, kad modifikavimas padidina grafito veltinio anodinę srovę apie 6 kartus esant 1,5 V įtampai ir apie 3 kartus esant 2 V įtampai. Kobalto oksidu modifikuotas elektrodas pasižymi didžiausiu srovės tankiu esant mažam potencialui, tačiau potencialui kylant virš 1,4 V didesniu srovės tankiu pasižymi kobalto oksido ir geležies oksido mišiniu modifikuotas elektrodas, kuris ties 2 V pasiekia 77 mA/cm² srovės tankį. Visi elektrodai pasižymi geru stabilumu, elektrodus išėmus iš elektrolito, išdžiovinus ir po kelių dienų pakartojus tyrimus, gaunami panašūs rezultatai.

Dargis, Laimonas. Graphite Felt Electrodes Modified with Compounds of the Iron Triad and their Application for Electrochemical Oxidation of Water. Master's thesis in Chemistry / supervisor assoc. prof. dr. Egidijus Griškonis. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area in: Physical Sciences, Chemistry.

Key words: *hydrogen, oxygen evolution reaction, electrocatalysis, graphite felt, iron oxide, nickel oxide, cobalt oxide.*

Kaunas, 2020. 55 p.

SUMMARY

Hydrogen produced by water electrolysis is a viable clean alternative to fossil fuels. The main limiting stage of electrolysis is the release of oxygen and the use of the most efficient platinum group catalysts is limited by their cost. As an alternative to expensive catalysts, universally available transition metal oxide compounds of subgroup 3d are promising. Graphite felt with a high active surface is a suitable basis for chemical and electrochemical modification in the production of composite electrodes.

In this project, graphite felt was modified with individual Fe, Ni and Co oxides and their mixtures. The modification was performed using impregnation and heating methods with Co(II), Ni(II) and Fe(III) acetate solutions. The weight gain in most samples after three modification cycles was about 50%. Scanning electron microscopy showed that the graphite felt filaments were coated with the appropriate metal oxides after modification, except in the iron oxide-modified specimen, where the metal oxide filled the space between the filaments.

Linear sweep voltammetry showed that the modification increased the anodic current of graphite felt by about 6 times at 1.5 V and by about 3 times at 2 V. The cobalt oxide-modified electrode had the highest current density at low potentials, but when the potential rose above 1.4 V, the cobalt oxide-iron oxide-modified electrode had a current density that reached 77 mA/cm² at 2 V. All electrodes had good stability and after removing the electrodes from the electrolyte, drying them and repeating the tests after a few days similar results are obtained.

TURINYS

SANTRUMPOS	7
IŽANGA.....	8
1. LITERATŪROS APŽVALGA	9
1.1. Vandens šaltiniai	9
1.2. Vandens elektrolizė.....	10
1.3. Deguonies išskyrimo reakcija (OER) ir jos katalizatoriai	13
1.3.1. Taurieji metalai	13
1.3.2. Oksidai	13
1.3.3. Anglies dariniai ir hibridinės struktūros.....	17
1.4. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	18
2. MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI	19
2.1. Naudoti reagentai	19
2.2. Sintezė.....	20
2.2.1. Geležies acetato sintezė.....	20
2.2.2. Grafito veltinio modifikavimui naudojamų tirpalų paruošimas.....	21
2.2.3. Grafito veltinio mėginių paruošimas.....	22
2.2.4. Grafito veltinio mėginių modifikavimas	22
2.2.5. Fosfatinio buferio gamyba	24
2.3. Analizės metodai.....	24
2.3.1. Gravimetrija	24
2.3.2. Vienalaikė terminė analizė (VTA).....	24
2.3.3. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM).....	24
2.3.4. Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija (EDS)	24
2.3.5. Rentgeno difrakcinė analizė (XRD).....	25
2.3.6. Elektrocheminiai tyrimai	25
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	27
3.1. Vienalaikė terminė analizė.....	28
3.2. Rentgeno difrakcinė analizė.....	32
3.3. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija	34
3.4. Bandinių EDS analizė	39
3.5. Bandinių elektrocheminė analizė.....	42
IŠVADOS.....	48
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	49

SANTRUMPOS

EPR - Electron paramagnetic resonance – Elektronų paramagnetinis rezonansas

GV – Grafito veltinis.

GV-Co – Kobalto oksidu modifikuotas grafito veltinis.

GV-CoFe – Kobalto oksido ir geležies oksido mišiniu modifikuotas grafito veltinis.

GV-CoNi – Kobalto oksido ir nikelio oksido mišiniu modifikuotas grafito veltinis.

GV-Fe – Geležies oksidu modifikuotas grafito veltinis.

GV-Ni – Nikelio oksidu modifikuotas grafito veltinis.

GV-NiFe – Nikelio oksido ir geležies oksido mišiniu modifikuotas grafito veltinis.

HER – Hydrogen evolution reaction – Vandenilio išskyrimo reakcija

NHE – Normal hydrogen electrode – Normalus vandenilio elektrodas

OER – Oxygen evolution reaction – Deguonies išskyrimo reakcija

TOF – Turnover Frequency – Kaitos dažnis

WOC – Water oxidation catalyst\catalysis – Vandens oksidacijos katalizatorius\katalizė

XAS - X-ray absorption spectroscopy – Rentgeno spindulių absorbcijos spektroskopija

IŽANGA

Vandeniliui yra būdingas didžiausias savitasis energijos tankis, todėl manoma, kad jis gali būti efektyvus pakaitalas iškastiniam kurui. Tačiau vandenilis negali būti pavadintas švaria alternatyva, nes pats ekonomiškiausias vandenilio išgavimo būdas vis dar reikalauja iškastinio kuro deginimo. Perspektyviausias metodas vandenilį paversti švariu kuru yra jo išgavimas vandens elektrolizės būdu pasitelkiant atsinaujinančius (saulės, vėjo, hidro) energijos šaltinius. Plačiai priimta, kad pagrindinė vandens elektrolizės limituojanti stadija yra deguonies išskyrimas [3]. Efektyviausių deguonies anodinių išskyrimo katalizatorių platų naudojimą riboja jų kaina, todėl dabartinis siekis yra susintetinti pigius, efektyvius deguonies išskyrimo katalizatorius. Yra teigiama, kad pastangos turėtų būti sutelktos į vandens oksidacijos katalizatorius, paremtų pigiais, plačiai prieinamais metalais, pavyzdžiui 3d pogrupio pereinamaisiais metalais (pvz.: Fe, Co, Ni) [14–19], kūrimą. Dėl gero elektrinio laidumo, mechaninio lankstumo ir patvarumo bei priimtinos kainos grafito veltnis yra puiki medžiaga 3-D elektrodams gaminti. GV dažnai yra modifikuojamas kitomis medžiagomis, kurios padidina jo paviršiuje vykstančių elektrocheminių procesų efektyvumą.

Darbo tikslas. Impregnavimo ir iškaitinimo būdu modifikuoti grafito veltinį geležies šeimos metalų oksidais ir jų mišiniais, tam panaudojant jų acetatus, ir ištirti modifikuotų grafito veltno elektrodų elektrokatalizinį aktyvumą vykdant vandens anodinę oksidaciją neutralioje terpėje.

Tam tikslui pasiekti buvo išsikelti šie **darbo uždaviniai**:

1. Modifikuoti grafito veltinį Co, Ni ir Fe oksidais bei jų mišiniais, taikant impregnavimo ir iškaitinimo metodus ir panaudojant vandeninius Co(II), Ni(II) ir Fe(III) acetatų tirpalus;
2. Nustatyti nusodintų oksidų masės dalį modifikuotuose bandiniuose, ištirti jų morfologiją, cheminę sudėtį ir struktūrą;
3. Ištirti modifikuotų grafito veltnio elektrodų efektyvumą vykdant vandens anodinę oksidaciją neutralioje terpėje.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Vandenilio šaltiniai

Didelio masto iškastinio kuro vartojimas kelia rimtą grėsmę aplinkai, pvz., gamtinių išteklių išsekimas, teršalų kaupimasis, atliekų susidarymas ir klimato kaita [1]. Dėl šių priežasčių didėja visuotinis supratimas, kad reikalinga nauja, švari, tvari ir atsinaujinančių išteklių energija pagrįsta sistema [1, 2]. Vandenilis gali patenkinti šį poreikį.

Vandenilis yra paprasčiausias ir lengviausias cheminis elementas periodinėje lentelėje. Jo tankis – $0,0899 \text{ kg/Nm}^3$, 15 kartų mažesnis nei oro. Vandenilis kaip degalai turi didelį degumo intervalą tiek ore, nuo 4 iki 75 % tūrio, tiek deguonyje, nuo 4 iki 95 % tūrio. Vandenilis taip pat turi didžiausią energijos kiekį viename masės vienete – $3,54 \text{ kWh/Nm}^3$ ($39,42 \text{ kWh/kg}$), 2,5 kartus didesnę nei metanas ir 3 kartus didesnę nei benziną.

Nors vandenilis ir yra gausiausias elementas visatoje, jis gamtoje grynas nerandamas. Beveik 96 % vandenilio yra gaminama iš iškastinio kuro ir tik likę 4 % iš vandens. Pagrindiniai vandenilio gamybos būdai yra klasifikuojami pagal naudojamą žaliavą. Iškastinio kuro atveju labiausiai išsiskiria garų riformingas, dalinis angliavandenilių, ypač gamtinių dujų (metano) oksidavimas ir anglies sudujinimas, kuris yra daugiausiai naudojamas tose šalyse, kuriose gausu reikalingų išteklių [1]. Vandenilis taip pat gali būti gaunamas iš atsinaujinančios biomasės naudojant tuos pačius termocheminius procesus, arba naudojant biologinius procesus, tokius kaip fermentacija.

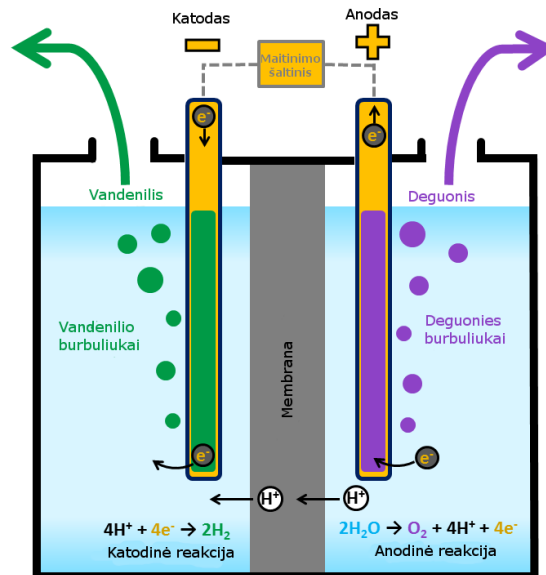
Nors biomasė yra aiškiai ekonomiškai tvari, jos kiekio neužtenka pasauliui reikalingam vandenilio kiekiui pagaminti. Taip pat dažnai iškylantis klausimas biomasei yra, kur ją geriausiai panaudoti, ar maistui, ar kaip cheminę žaliavą, ar kaip energijos šaltinį [6].

Paskutinis, bet vos ne svarbiausias aspektas yra tai, kad vanduo yra dar vienas atsinaujinantis šaltinis, labai svarbus vandenilio gamybai. Šiuo atveju pagrindinis gamybos metodas yra elektrolizė, nors šiluminė ir fotokatalitiniai dekompozicija taip pat pritraukia tam tikrą dėmesį.

Vandenilio ekonomikos kontekste, vandenilio gamybos metodai, pagrįsti iškastinio kuro vartojimu, laikomi pereinamojo laikotarpio technologijomis. Vanduo yra plačiai pripažintas kaip palankiausias ateities vandenilio šaltinis, daugiausia todėl, kad šis procesas lengvai sujungiamas su atsinaujinančiais energijos šaltiniais.

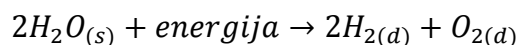
1.2. Vandens elektrolizė

Vienas iš didžiausių šio metodo pranašumų yra švaraus vandenilio, neturinčio anglies ar sieros priemaišų, gamyba. Tačiau elektrolizė turi ir trūkumų. Vienas iš jų yra didesnės kainos ir energijos sąnaudos palyginus su metodais kurių metu yra naudojamas iškastinis kuras. Nepaisant to, elektrolizės metodo kompaktiškumas ir galimybė taikyti nedideliu mastu, šis metodas vis dar yra laikomas potencialiai ekonomišku būdu išgauti vandenilį.

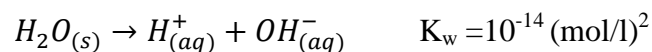


1.2 pav. Principinė vandens elektrolizės schema [5].

Vandens elektrolizė yra paremta elektronų judėjimu, kuris yra palaikomas išorinės grandinės. Šarminės, polimerinės membranos ir kietojo oksido elektrolizė yra pagrindinės elektrocheminės vandenilio gamybos technologijos. Elektrolizės elemento efektyvumas apskaičiuojamas remiantis idealia ir realia energija, reikalinga reakcijai valdyti.



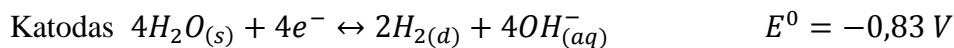
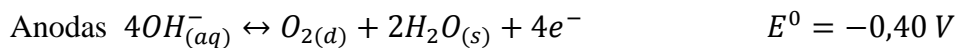
Elektrolizeryje energija yra elektros energija iš nuolatinio srovės šaltinio. Grynas vanduo yra blogas elektros laidininkas, nes kambario temperatūroje vanduo labai silpnai disocijuoja į vandenilio jonus H^+ ir hidroksido jonus OH^- .



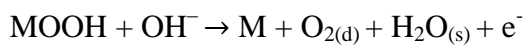
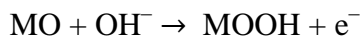
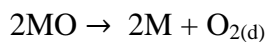
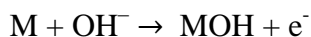
Kambario temperatūroje vandenilio ir hidroksido jonų koncentracija yra apytiksliai 10^{-7} mol/l. Vandeniame tirpale jonai yra įkrautos dalelės, kurios perneša elektros energiją, o metaliniuose

laidininkuose t.y. pirmos rūšies laidininkuose, elektros krūvio pernešėjai yra elektronai. Norint pagerinti vandens laidumą į jį pridedami junginiai – elektrolitai, kurie lengvai disocijuoja arba jonizuojasi sudarydami jonus. Paprastai pridedami junginiai yra rūgštys arba bazės.

Šarminiame tirpale vandens elektrolizė aprašoma šiomis lygtimis [3]:

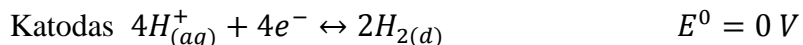
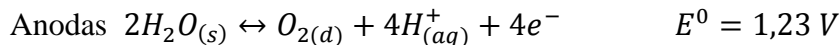


Siūloma deguonies išskyrimo reakcija šarminiame tirpale [3]:

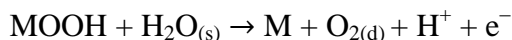
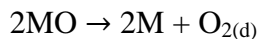


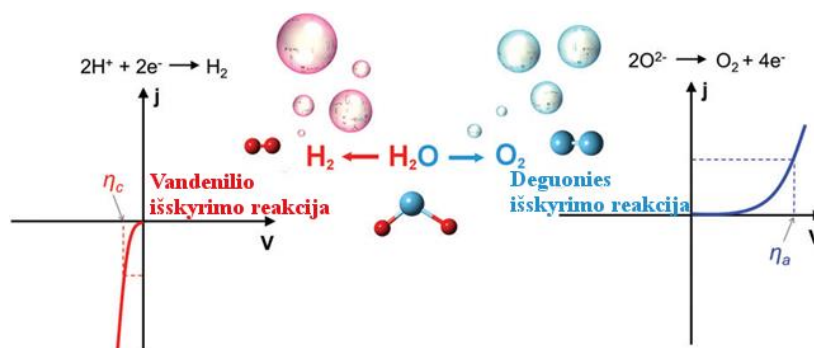
čia M – aktyvus centras.

Rūgštiniame tirpale vandens elektrolizė aprašoma šiomis lygtimis [3]:



Deguonies išskyrim reakcija rūgštiniame tirpale [3]:





1.3 pav. Poliarizacijos kreivės vandenilio ir deguonies išskyrimo reakcijoms. η_c ir η_a yra katodo ir anodo viršįtampiai esant tam pačiam srovės tankiui [3].

Vandens elektrolizės reakcijos kinetikos aprašymui yra naudojama Tafelio lygtis. Ji svarbi tuo, kad atlikus skaičiavimus pagal šią lygtį ir palyginus gautus rezultatus su eksperimentiniais matavimais galima daryti prielaidas apie vykstančių elektrocheminių procesų dėsningumą, Nustatyti, kuris elektrocheminis procesas – anodinis ar katodinis – yra limituojantis. [4]:

$$j = j_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT}\right) \right]$$

čia: j – srovės tankis, j_0 – mainų srovės tankis, α – pernašos koeficientas, η – perėjimo viršįtampis, z – pereinančių elektronų skaičius, F – Faradėjaus konstanta, R – universalioji dujų konstanta, T – temperatūra.

Ši bendroji lygtis sieja oksidacijos – redukcijos proceso perėjimo viršįtampį ir srovės tankį, kai viršįtampio vertės yra didesnės nei 50 mV. Viršįtampiu yra vadinamas papildomas potencialas, kuris yra reikalingas, kad ant elektrodo paviršiaus vyktų atitinkamos oksidacijos ar redukcijos reakcijos. Jis vandens elektrolizės reakcijų metu gali siekti iki 1 V. Viršįtampį dar galima apibūdinti kaip elektrodo potencialo nuokrypį nuo pusiausvyros potencialo:

$$\eta = E - E_p$$

Į logaritmuotą Tafelio lygtį įvedus Tafelio koeficientus a ir b , ji įgyja supaprastintą aritmetinį pavidalą:

$$\eta = a + b \cdot \ln j$$

Katodinei reakcijai koeficientai a ir b yra:

$$a = \frac{RT}{\alpha z F} \ln j_0 ; b = -\frac{RT}{\alpha z F}$$

Anodinei reakcijai koeficientai a ir b yra:

$$a = -\frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln j_0; \quad b = \frac{RT}{(1-\alpha)zF}$$

1.3. Deguonies išskyrimo reakcija (OER) ir jos katalizatoriai

O₂ molekulės sintezei iš H₂O molekulių reikalingas keturių elektronų perkėlimas, o kinetiškai palankus OER procesas vyksta per daugiapakopes reakcijas su vieno elektrono perdavimu kiekvienoje pakopoje [7]. Taigi, energijos kaupimasis kiekvienoje pakopoje daro OER kinetiką labai lėtą ir sukelia didelį viršįtampį. Todėl norint įveikti energijos barjerą [7, 8, 9], labai pageidautini elektrokatalizatoriai, turintys didelį aktyvumą. Idealiu atveju, OER katalizatorius turi turėti mažą viršįtampį ir aukštą stabilumą, taip pat būti pagaminamas iš gausių, visuotinai prieinamų ir pigių medžiagų, kad būtų galima jį pritaikyti pramoniniu mastu.

1.3.1. Taurieji metalai

Taurieji metalai, jų lydiniai, oksidai ir kompozitai yra labiausiai ištyrinėti katalizatoriai nes jie puikiai veikia deguonies išskyrimo reakcijoje. Eksperimentiškai įrodyta, kad iridžio (Ir) ir rutenio (Ru) junginiai yra aktyvesni OER atžvilgiu, lyginant su platina (Pt) ir paladžiu (Pd) (Pt < Pd < Ir < Ru) [7, 10, 11, 12]. Ir ir Ru vis dar laikomi geriausiais OER elektrokatalizatoriais, turinčiais santykinai mažą viršįtampį, Tafelio polinkį ir ypač aukštą stabilumą [7, 13]. Nors su šiais metalais pasiekiamas geras katalizinis aktyvumas, dėl riboto šių metalų kiekio ir didelių kainų, jie yra netinkami didelio masto taikymams. Todėl yra teigiama, kad pastangos turėtų būti sutelktos į vandens oksidacijos katalizatorius, paremtus pigiais, gausiais metalais, pavyzdžiui pirmos eilės pereinamaisiais d-lamentais (3d pogrupio pereinamaisiais metalais) [14–19], kūrimą.

1.3.2. Oksidai

Pirmos eilės pereinamųjų metalų oksidai pastaruoju metu susilaukė daug dėmesio dėl jų galimo pritaikymo energijos kaupime ar konversijoje, ypač domimasi galimu panaudojimu elektrokatalizės srityje (OER, ORR, HER), nes jie yra pigūs, gausūs ir atsparūs korozijai. Jie yra puikūs kandidatai OER dėl gebėjimo turėti kelis oksidacijos laipsnius, kadangi yra įrodyta, kad M(II), M(III), M(IV) metalų atomai yra aktyvūs OER centrai. Šių medžiagų OER veikla labai priklauso nuo jų morfologijos, sudėties, oksidacijos laipsnio, 3d elektronų skaičiaus, paviršiaus deguonies surišimo energijos [7]. Tolesniuose skyriuose bus trumpai aptariami geležies šeimos metalų oksidai (CoO_x, NiO_x, FeO_x).

1.3.2.1. Kobalto oksidai

Co_3O_4 galima laikyti tipiniu elektrokatalizatoriumi su daugeliu panaudojimo sričių. Kartu su kitais metalų oksidais, CoO_x buvo naudojamas kaip katodas elektrocheminiame vandens skaidyme jau nuo 1970-ųjų [20]. Šiuo metu kobaltas yra labiausiai tyrinėjamas elementas OER ir HER katalizėje.

Susidomėjimas metalų oksidais kaip perspektyviais WOC atsinaujino kai buvo atrastas savaime atsistatantis CoO_x katalizatorius. Šis efektas yra pastebimas neutraliame pH, kai CoO_x katodai yra naudojami fosfato (P_i) elektrolite. Tokie CoO_x katalizatoriai yra vadinami “ CoP_i ”, nepaisant to, kad P_i anijonų vaidmuo yra tik struktūrinis, t.y. jie stabilizuoja katalizines CoO_x sritis, taip apsaugodami Co nuo išplovimo. Nocera ir bendraautorai elektrochemiškai nusodino kobalto oksido plėvelės iš buferinių kobalto (II) druskos tirpalų, kurių potencialas viršija 1,1 V naudojant NHE. Plėvelės buvo amorfinės ir turėjo didelį kiekį anijonų iš fosfato arba borato buferio, naudojamo elektrolitiniams nusodinimui. Deguonies išskyrimo tyrimai parodė, kad tokios plėvelės leidžia pasiekti beveik 100% srovinę išeigą. pH buferis yra būtinas labai aktyvių plėvelių nusodinimui ir jų ilgalaikio katalizinio aktyvumo palaikymui. Yra manoma, kad buferis katalizės metu sumažina protonų kaupimąsi prie darbinio elektrodo ir taip užkerta kelią protonų sustiprintai katalizatoriaus disociacijai. Plėvelės paliktos elektrolite yra nestabilios. Pašalinus potencialą, plėvelės pradeda tirpti, tačiau plėvelės savaime atsistato vėl atsiradus potencialui.

CoO_x plėvelių struktūrai tirti naudojami įvairūs spektroskopiniai metodai. Dau ir bendraautorai pasiūlė Co^{III} -oxo kubano tipo struktūrą, kurioje kiekvienas Co jonas koordinuojasi su šešiais deguonies atomais, o du kubanai susijungia dalindamiesi vieną viršūnę [14, 21]. Nocera ir bendraautorai atliko *in situ* XAS tyrimus ir pasiūlė, kad aktyviosios plėvelės turi struktūrinių panašumų į bis- μ -okso/hidroksokobalto klasterį, kurio struktūra susideda iš briaunas besidalijančių CoO_6 oktaedrų [14, 19]. Dauguma kobalto buvo nustatyta, kad katalizės metu didžioji dalis kobalto yra aukštesnio nei +3 oksidacijos laipsnio būsenoje. Britt ir bendraautorai pademonstravo, kad O_2 išskyrimą lydi Co(IV) EPR signalo intensyvumo padidėjimas. Šis tyrimas aiškiai parėmė Co(IV) dalyvavimą vandens oksidacijos katalizėje [14, 22]. Kitame tyrime Britt ir Casey grupės tyrė CoO_x plėvelių vandens oksidacijos katalizę nuo 0 iki 14 pH, naudojant tokius metodus kaip ciklinė voltametriją, Tafelio analizę ir EPR spektroskopiją [14, 23]. Katalizės mechanizmas labai priklausė nuo elektrolito pH ir ištirpusio kobalto koncentracijos. Kai $\text{pH} < 3,5$ homogeninė katalizės metu gaunamas vandenilio peroksidas, o kai $\text{pH} > 3,5$, vandens oksidacija įvyksta dėl heterogeninės CoO_x plėvelės katalizės.

1.3.2.2. Nikelio oksidai

Nors nikelio oksidai yra naudojami komerciškai prieinamuose šarminiuose elektrolizatoriuose [20] mokslinių tyrimų kontekste, jų naudojimas yra daug mažesnis, palyginti su CoO_x . Tai gali būti paaiškinta stiprios bazinės terpės poreikiu ir sudėtinga katalizatoriaus raida jam senstant. Pradedant nuo stabilaus α -NiO(OH), jis dehidratuoja į β -NiO(OH). Oksiduojant šarminėje terpėje jis pasikeičia (bent iš dalies) į β ir γ -NiO(OH) mišinį [20, 26]. Prieštaringos ataskaitos rodo, kad dėl senėjimo NiO_x aktyvumas gali pagerėti arba sumažėti [20, 25, 27]. Pastarasis buvo plačiau priimtas, didelis aktyvumas priskiriamas β -NiO(OH) fazei, ir jo deaktyvavimas priskiriamas Ni(VI) junginių susidarymui OER metu šarminėje terpėse esant dideliame viršįtampiui [20, 28, 29]. Vienintelė akivaizdi išvada yra ta, kad NiO_x aktyvumas OER labai priklauso nuo subtilių paruošimo ir darbo sąlygų skirtumų [20, 30-32].

NiO_x Tafelio elgsena yra unikali, esant mažiems anodinės srovės tankiams Tafelio lygties koeficientas b , dažnai vadinamas tiesiog Tafelio koeficientu, lygus apie 60 mV/dec, o esant dideliame anodinės srovės tankiams - 120 mV/dec. Tai reiškia kad reakcijos mechanizmas pakinta padidėjus anodinės srovės tankiui. Šis Tafelio koeficientas gali būti sumažintas panaudojant nanostruktūras, kai jo vertė siekia tik iki 42 mV/dec net esant labai dideliems anodinės srovės tankiams.[20]. Vėlgi, skirtinga Tafelio koeficiento vertė nurodo kitokį mechanizmą, todėl jis negali būti susijęs tik su nanostruktūra.

Analogiškai CoP_i , NiO_x plėvelės gali būti nusodinamos elektrolitiniu būdu, naudojant borato elektrolitą [20, 36]. Šios plėvelės veikia esant aukštesniam pH (9.2) ir reikalauja apdorojimo prieš elektrolizę tam kad jų efektyvumas padidėtų dukart [20, 37].

Kitų metalų (pvz., Fe ir Co) įvedimas padidina NiO aktyvumą, pagerina elektrinį laidumą modifikuojant tarpines jungtis ir elektronines struktūras. Nardi ir bendraautorai pagamino plonas NiO plėvelės, pirma nusodinant atominį NiO sluoksnį, ir po to į elektrolitą pridėjo Fe priemaišų ir nustatė, kad priemaišos žymiai padidina OER aktyvumą.

NiO_x atmainos taip pat naudojamos kaip katalizatoriai fotoanoduose [38]. Monokristaliniuose TiO_2 elektroduose jie pasižymi geromis charakteristikomis veikdami kaip sandūra tarp katalizatoriaus ir puslaidininkio.. Plonos NiO_x plėvelės pasižymi elektrochrominėmis savybėmis, t.y. padidėjusiomis vandens oksidacijos srovėmis esant saulės spinduliuotei. Kombinuotas $\text{TiO}_2/\text{NiO}_x$ fotokatalizatorius buvo apdorotas ant WO_3 fotoelektrodo iš vieno Ti/Ni prekursoriaus. [20].

1.3.2.3. Geležies oksidai

Geležies oksido dangos yra labai patrauklios, nes jos gali būti vienos iš pigiausių katalizatorių, nes geležis yra ketvirtas gausiausias žemės plutos elementas, o geležies oksidas yra aplinkai palankus. Stabilus vandeniniuose tirpaluose, o bazinėse sąlygose, dažnai naudojamose vandens skaidymui. Be katalizinio aktyvumo, FeO_x dangos taip pat gali veikti kaip fotoelektriniai anodai, nes hematito draustinė juosta pakankama, kad būtų skatinamas vandens oksidavimas (2,1 eV). Tačiau nesutapimas tarp skylės difuzijos, lėtos sąveikos tarp elektronų ir optinio įsiskverbimo lemia prastą efektyvumą. Kaip WOC, FeO_x yra mažiau aktyvus nei Ni ar Co, nors Fe kiekis žymiai pagerina NiO_x ir galbūt ir CoO_x aktyvumą.

Ti padengtos Fe_2O_3 dangos pasižymi geresniu elektros laidumu, taip palengvinant krūvių atskyrimą, ir gali būti toliau optimizuojamos patobulinant heterosandūrą kuri liečiasi su elektrolitu [20, 42]. Kaip ir su kitais metalo oksidais, padidėjęs aktyvumas buvo pastebėtas, kai FeO_x buvo suderintas su kietomis „atraminėmis“ medžiagomis, pvz., Nafion, arba vienasieniais anglies nanovamzdelių kompozitais, taip sumažinant viršįtampį daugiau nei 50 mV. Pažymėtina, kad, kai hematitiniai fotoanodai yra padengti plona amorfine FeOOH plėvele, fotosrovė padvigubėja, taip sulygindami jų katalizinį aktyvumą ir ilgalaikį stabilumą su geriausiais CoO_x katalizatoriais.

1.3.2.4. Mišrieji metalų oksidai AB_xO_y .

Kitas svarbus elektrokatalizatorius OER yra mišriųjų metalų oksidų AB_xO_y tipo struktūra (A ir B - metalai). Pavyzdžiui, NiCo_2O_4 , turintis $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ir $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ redokso poras, yra labai įdomus OER katalizatorius dėl savo didelio elektros laidumo ir puikaus elektrocheminio aktyvumo. Naudojant įvairius ex-situ tyrimus, Li ir bendraautoriai ištyrė Ni priedo poveikį Co_3O_4 OER aktyvumui. Gautos $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanovielų (NV) matricos, kurios tiesiogiai auginamos ant laidžių substratų (Ti folijos), turi daug struktūrinių privalumų, pavyzdžiui: turi atvirą erdvę tarp NV, taip sudaromos sąlygos aktyvių dalelių sklaidai; ji turi didelį paviršiaus plotą su mezoporinėmis struktūromis, prijungtomis prie NV, kurios pagerina paviršiaus reakcijas; be to, tiesioginis kontaktas tarp NV ir laidžios Ti plėvelės leidžia kiekvienai NV dalyvauti reakcijoje, lyginant su grynu Co_3O_4 , todėl elektrokatalizatorius turi daug didesnę OER aktyvumą ir stabilumą [7, 44]. Chen ir bendraautoriai parodė puikų špinelio tipo oksido aktyvumą, suformuojant NiCo_2O_4 branduolio-apvaskalo nanovielas su trimatėmis struktūromis ant lankstaus laidaus anglies audinio. NiCo_2O_4 nanovielos buvo naudojamos kaip šerdys, o NiCo_2O_4 nanosluoksniai (angl. nanoflakes) kaip jų apvaskalai [45]. Šerdies-apvaskalo nanovieloms būdinga didelė anodinė srovė ir mažas pradinis

potencialas KOH tirpale vykdant OER dėl jų didelio paviršiaus ploto (dėl ultra-plonų ir porėtų struktūrų), 3D laidumo kelio ir didesnio masės bei krūvio pernašos greičio. Panašiai, Li ir bendraautorai parodė, kad homologinės Co-Ni nanovamzdelių ataugos ant elektrai laidžių pagrindų yra labai efektyvūs elektrokatalizatoriai OER, dėl didelės elektrochemiškai aktyvių centų paviršinės koncentracijos, greitos krūvio pernašos ir tiesioginio elektros kontakto su srovės surinkikliu [46].

Tuščiavidurės, akytos ir sudėtingos 3D struktūros taip pat turi labai teigiamą poveikį OER procesui. Gao ir bendraautorai pagamino NiCo_2O_4 tuščiaviduriai mikrokuboidus, sujungiant 1D nanovielos tinklelius ir 3D hierarchines tuščiavidurias struktūras [7, 47]. Ši struktūra pasižymi puikiu veikimu OER, užtikrindama sklandų elektrolito įsiskverbimo kelią ir pakankamą kontaktinę sritį tarp aktyvių centrų ir reagentų. Taip pat, Yang ir bendraautorai elektrochemiškai nusodino nanoporėtus dvisluoksnius Ni-Co oksidus [7, 48]. Akytoje struktūroje susidaro didelis aktyvus paviršiaus plotas ir struktūra pasižymi puikiu viršitampiu (325 mV) esant 10 mA/cm^2 .

Mišriūs Ni-Fe elektrokatalizatoriai taip pat plačiai tiriami kaip šarminėje terpėje veikiantys OER katalizatoriai [49]. Yra šaltinių, teigiančių, kad nepriklausomai nuo Ni ir Fe koncentracijos katalizatoriuje, suteikus potencialą, Ni oksidacijos laipsnis pasikeičia iš +2 į +4. Ni ir Fe taip pat gali būti oksiduojami ir įgyti oksidacijos laipsnį +4, transformuojant tarp jų esantį krūvį [7, 50, 51].

Fe buvimas gali stabilizuoti Ni centrus aukštesniame oksidacijos laipsnyje. Fominykh ir bendraautorai ištyrė FeO padengto NiO OER charakteristikas ir nustatė, kad apie 75 % Ni centrų oksidacijos laipsnis padidėjo nuo +2 iki +3, o apie 25% pasikeičia į +4, o Fe centrai yra stabilūs esant oksidacijos laipsniui +3. Trotochaud ir bendraautorai taip pat palygino kelių metalų oksidų, tokių kaip NiO_x , CoO_x , $\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_x$, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_x$, IrO_x , MnO_x ir FeO_x , katalizinį aktyvumą ir nustatė, kad $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_x$ pasižymi geriausiu aktyvumu (TOF), ty beveik 10 kartų didesniu už IrO_x [7, 52]. Be to, nustatyta, kad $\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_x$ aktyvumą yra mažesnis, lyginant su grynu NiO_x .

1.3.3. Anglies dariniai ir hibridinės struktūros

Įvairių anglies medžiagų naudojimas elektrodams plačiai tiriamas dėl jų savitos struktūros ir cheminių savybių, kas leidžia juos taikyti įvairių elektrocheminių procesų vykdymui. Anglies pagrindu pagamintos medžiagos, pvz., mezoporiniai angliavandeniliai, anglies nanovamzdeliai (CNT), grafenas, nanokarbonai, grafito veltinis gali būti labai elektroaktyvios OER procesuose. Jos pasižymi perspektyviu OER aktyvumu ir stabilumu dėl didelio specifinio paviršiaus ploto ir puikaus elektros laidumo. Be to, jų katalizinį veikimą galima dar labiau sustiprinti įvedant ir padengiant jas įvairiais junginiais, bei keičiant jų geometrines bei elektronines struktūras. Manoma, kad aktyvesnė

veikla yra glaudžiai susijusi su elektroninės struktūros valdymu, stipriais cheminiais sinergetiniais efektais ir anglies defektais, atsiradusiais dėl išorinių heteroatomų [7].

Hibridinės medžiagos ir kompozitai pasižymi puikiu OER aktyvumu, dideliu nešiklių judrumu ir ilgaamžiškumu. Hibridai apima anglies, grafeno, g-C₃N₄ ir kitų panašių medžiagų pagrindu pagamintus darinius. [7, 53]. Stipri sąveika tarp katalizatoriaus medžiagų ir substrato/darbo elektrodo yra svarbi norint pasiekti didelį našumą. Paprastai hibridai susideda iš elektrai laidžios dalies ir katalizatoriaus.

Dėl gero elektrinio laidumo, mechaninio lankstumo ir patvarumo bei priimtinos kainos GV yra puiki medžiaga 3-D elektrodams gaminti. GV pasižymi dideliu savituoju paviršiui, dideliu poringumu (aktyvumu), cheminiu ir terminiu inertiškumu, yra atsparus daugumai rūgščių ir šarmų bei esdinančioms dujoms. Savita GV struktūra leidžia lengvai tekėti pro ją skysčiams bei dujoms, taip pat užtikrina didelį tekančios fazės sąlyčio paviršių su elektrodu. Aktyvo GV elektrodo tūryje sukeliama pro ją tekančio elektrolito ir /arba dujų turbulencija turi teigiamos įtakos masės pernašai įvairiose elektrocheminėse sistemose (pvz. kuro elementuose, srautiniuose akumulatoriuose ir pan.). GV dažnai yra modifikuojamas kitomis medžiagomis, kurios pagerina jo paviršiuje vykstančių elektrocheminių procesų efektyvumą (pvz. dar labiau padidina savitąjį paviršių, suteikia elektrokatalizinių savybių ir pan.).

1.4. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Apibendrinant, vandenilis yra perspektyvi švari alternatyva iškastiniam kurui. Vandens elektrolizė yra potencialiai ekonomišką būdą išgauti vandenilį. Pagrindinis reakcijos limituojantis faktorius yra deguonies išskyrimas. Pirmos eilės pereinamųjų metalų oksidai yra pigūs, gausūs ir atsparūs korozijai. Jie yra puikūs kandidatai OER dėl savo galimybės turėti kelis oksidacijos laipsnius. Įvairių anglies medžiagų naudojimas elektrodams plačiai tiriamas dėl jų savitos struktūros ir cheminių savybių, kas leidžia juos taikyti įvairių elektrocheminių procesų vykdymui. Jų katalizinę veikimą galima dar labiau sustiprinti įvedant ir padengiant jas įvairiais junginiais, bei keičiant jų geometrines bei elektronines struktūras. Grafito veltinis yra puiki medžiaga elektrodams gaminti dėl gero elektrinio laidumo, mechaninio lankstumo, patvarumo, priimtinos kainos, cheminio ir terminio inertiškumo, didelio savitojo paviršiaus ir didelio poringumo. Dėl šių priežasčių buvo pasirinkta modifikuoti GV elektrodus Co, Ni ir Fe oksidais bei jų mišiniais ir ištirti jų elektrokatalizinę aktyvumą vandens anodinėje oksidacijoje neutralioje terpėje.

2. MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI

2.1. Naudoti reagentai

Darbe naudotos medžiagos buvo chemiškai arba analitiškai grynai prekybiniai reagentai. Tirpalų ruošimui naudotas distiliuotas vanduo, kurio savitoji elektrinė varža ne mažesnė kaip 6 MΩ·cm. Visi eksperimentai, išskyrus grafito veltinio bandinių džiovinimą ir iškaitinimą modifikavimo metu, buvo atliekami kambario temperatūroje (20±2 °C).

Geležies acetato sintezei naudotos šios medžiagos:

- Geležies (III) sulfatas ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Reachim, Rusija))
- Natrio hidrokarbonatas (NaHCO_3 (Sigma–Aldrich, JAV))
- Acto rūgštis (99,8 % CH_3COOH (Lach-Ner, Čekija))

Grafito veltinio impregnavimui naudotų tirpalų paruošimui buvo naudojamos šios druskos:

- Kobalto (II) acetatas ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Reachim, Rusija))
- Nikelio (II) acetatas ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Reachim, Rusija))

Izopropilo tirpalo paruošimui naudotas:

- Izopropilo spiritas (propan-2-olis (Eurochemicals))

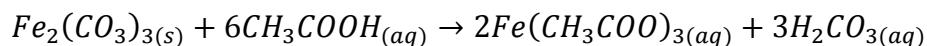
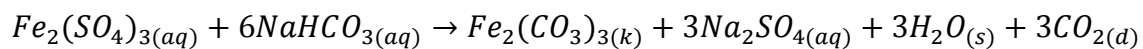
Fosfatinio buferio gamybai buvo naudojami:

- Kalio hidrofosfatas (K_2HPO_4 (Eurochemicals))
- Kalio dihidrofosfatas (KH_2PO_4 (Reachem, Slovakia))

2.2 Sintezė

2.2.1. Geležies acetato sintezė

Geležies acetatas ilgainiui hidrolizuoja, todėl buvo gaminamas šviežias jo tirpalas prieš grafito veltinio bandinių impregnavimą. Darbe naudota sintezės reakcija [69]:



28,1 g $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (562 g/mol) ištirpinami distiliuotame vandenyje. Gautas tirpalas tada lėtai lašinamas į sotų $NaHCO_3$ tirpalą. Gautos nuosėdos yra nufiltruojamos ir praplaunamos distiliuotu vandeniu siekiant pašalinti SO_4^{2-} jonus. Nuosėdos tada yra centrifuguojamos 30 min. 2000 rpm. Gautas geležies karbonatas tada yra sumaišomas su 3,435 ml 99,8 % CH_3COOH . Gaunamas tamsiai raudonas geležies acetato tirpalas. Tirpalą atskiedus iki 200 ml gaunamas 0,5 M, 200 ml $Fe(CH_3COO)_3$ tirpalas.



2.1 pav. Geležies acetato tirpalas.

2.2.2. Grafito veltinio modifikavimui naudojamų tirpalų paruošimas

Grafito veltinio modifikavimui naudoti vandeniniai tirpalai:

- 0,2 M $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- 0,2 M $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- 0,2 M $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$
- 0,1 M $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ir 0,1 M $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ mišinys
- 0,1 M $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ir 0,1 M $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ mišinys
- 0,1 M $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ir 0,1 M $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ mišinys

Tirpalų paruošimas:

0,1 l, 0,2 M $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tirpalas paruoštas ištirpinant 4,98 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (249 g/mol) distiliuotame vandenyje.

0,1 l, 0,2 M $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tirpalas paruoštas ištirpinant 4,98 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (249 g/mol) distiliuotame vandenyje.

0,1 l, 0,2 M $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ tirpalas paruoštas atskiedžiant 20 ml 0,5 M anksčiau paruošto $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ tirpalo.

0,1 l, 0,1 M $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ir 0,1 M $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ mišinio tirpalas paruoštas ištirpinant 2,49 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (249 g/mol) ir 2,49 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (249 g/mol) distiliuotame vandenyje.

0,1 l, 0,1 M $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ir 0,1 M $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ mišinio tirpalas paruoštas ištirpinant 2,49 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (249 g/mol) ir atskiedžiant 10 ml 0,5M $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ tirpalo distiliuotame vandenyje.

0,1 l, 0,1 M $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ir 0,1 M $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ mišinio tirpalas paruoštas ištirpinant 2,49 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (249 g/mol) ir atskiedžiant 10 ml 0,5M $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ tirpalo distiliuotame vandenyje.

2.2.3. Grafito veltinio mėginių paruošimas

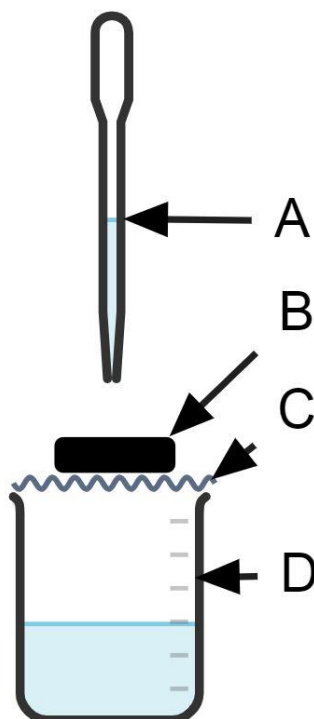
Modifikavimui naudoti iš $7 \pm 0,5$ mm storio GV lakšto (Rhongua, Kinija) iškirpti bandiniai, jų ilgis ir plotis: 50 ± 2 mm. Bandinio tūris $\sim 17500 \text{ mm}^3$. Mėginiai prieš modifikavimą pasverti.

Grafito veltinis pasižymi hidrofobinėmis savybėmis ir dėl to jo vilgumas yra mažas. Vilgumui pagerinti mėginiai yra pirma suvilgomi 20 % izopropilo tirpalu, kuris yra vėliau išplaunamas distiliuotu vandeniu.

2.2.4. Grafito veltinio mėginių modifikavimas

Impregnavimo metu bandinys yra padėtas ant plastikinio tinklelio, kuris yra uždėtas ant stiklinės. Stiklinės paskirtis – surinkti impregnavimo metu iš grafito veltinio ištekantį tirpalą ir praplovimui naudotą distiliuotą vandenį.

Bandiniai impregnuojami lašinant 25 ml atitinkamų metalų acetatų tirpalo pipete ant impregnavimui paruošto mėginio kol yra pilnai išstumiamas mėginio praplovimui naudotas distiliuotas vanduo.

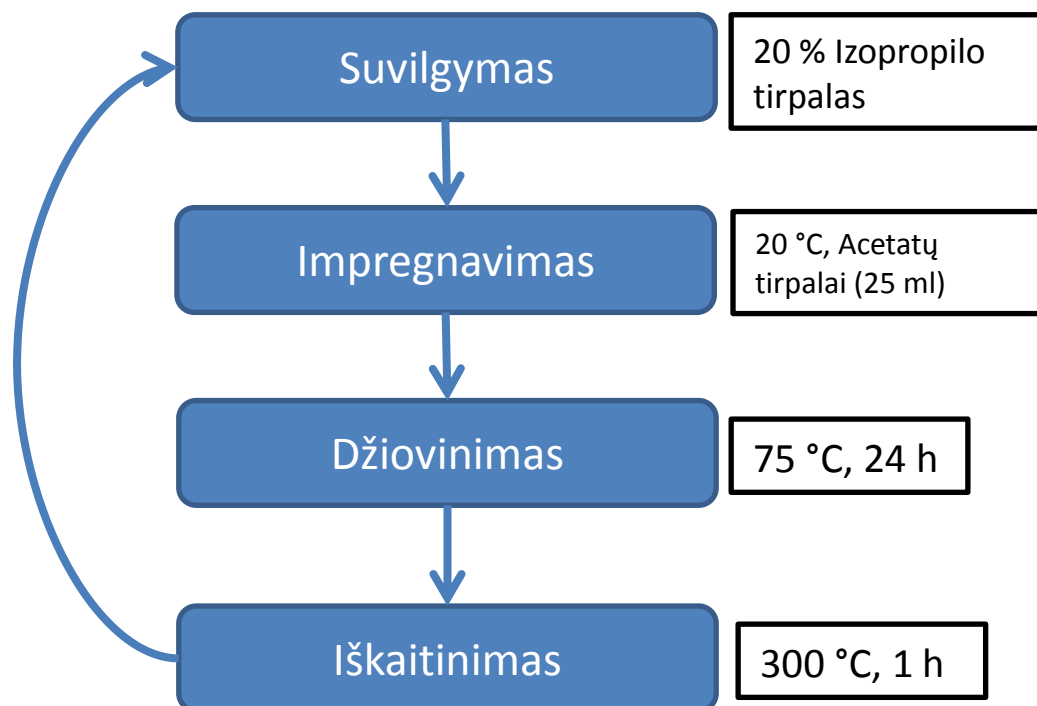


2.2 pav. Bandinio impregnavimo schema. A- pipetė su impregnavimui naudojamu tirpalu, B – impregnuojamas bandinys, C – plastikinis tinklelis, D – stiklinė.

Impregnuoti bandiniai yra džiovinami 75 °C temperatūroje 24h. Džiovinimui naudota džiovinimo ir kaitinimo krosnis „BINDER FD Series Classic Line“ (Vokietija)

Siekiant bandiniuose esančius metalų acetatus paversti oksidais, podžiovinimo bandiniai yra iškaitinami. Bandiniai kaitinami 300 °C temperatūroje 1h. Temperatūros kitimo greitis: 2 °C/min. Kaitinimui naudota mufelinė krosnis „SNOL 67/1300“ (Vokietija) su integruotu „Omron®-E5CC“ (Japonija) temperatūros valdikliu.

Vilgymo, impregnavimo, džiovinimo ir kaitinimo ciklas kartojamas tris kartus. Bandiniai yra pasveriami po kiekvieno džiovinimo ir iškaitinimo.



2.3 pav. Grafito veltinio bandinių modifikavimo proceso schema.

2.2.5. Fosfatinio buferio gamyba

0,5 l, 1M K_2HPO_4 ir KH_2PO_4 tirpalai paruošiami atitinkamus jų kiekius ištirpinant distiliuotame vandenyje, 0,5 l talpos apvaliadugnėse kolbose.

0,5 l, 1M K_2HPO_4 (174,18 g/mol) = 87,09 g

0,5 l, 1M KH_2PO_4 (136,09 g/mol) = 68,045 g

Elektrocheminiams tyrimams naudota po 100 ml 0,1 M pH7 šviežiai paruošto fosfatinio buferinio tirpalo. Fosfatinis buferinis tirpalas buvo keičiamas kiekvieną kartą kai buvo keičiamas tyrinėjamas elektrodas. 100 ml 0,1 M fosfatinis buferinis tirpalas buvo gaunamas sumaišant 6,15 ml 1M K_2HPO_4 ir 3,85 ml 1M KH_2PO_4 ir praskiedžiant iki 100 ml.

2.3. Analizės metodai

2.3.1. Gravimetrija

Gravimetrinė analizė atlikta naudojant analitines svarstyklės „Kern & Sohn ABJ 120–4M“ (Vokietija). Modifikuojami bandiniai buvo sveriami po kiekvieno džiovavimo ir iškaitinimo

2.3.2. Vienalaikė terminė analizė (VTA)

VTA atlikta „LINSEIS STA PT-1600“ (Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK–TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis – 10 °C/min, temperatūros intervalas – 25–300 °C, aliuminio tigliai, etalonas – tuščias tiglio, atmosfera krosnyje – azotas N_2 , bandinio masė – 5 mg. Matavimų tikslumas ± 3 °C.

2.3.3. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM)

Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM) atlikta naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą „Hitachi S–3400N“ (Hitachi, Japonija) Naudotas didinimas nuo 100 iki 5000 kartų esant 15kV greitinančiai įtampai.

2.3.4. Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija (EDS)

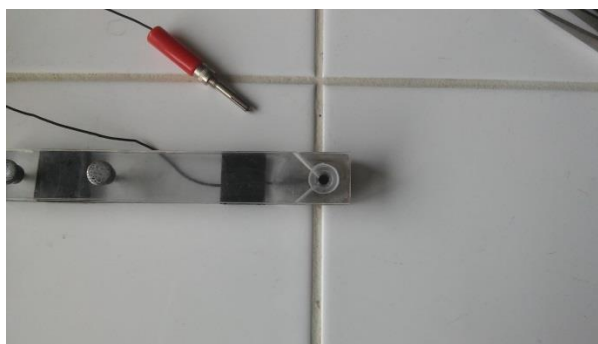
Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija (EDS) atlikta panaudojant prie skenuojančio elektroninio mikroskopo „Hitachi S–3400N“ prijungtą EDS spektrometrą „Bruker Quad 5040 EDS“ (Bruker, JAV)

2.3.5. Rentgeno difrakcinė analizė (XRD)

Rentgeno difrakcinė analizė (XRD) atlikta naudojant difraktometrą „Bruker D8 Advance“ (Bruker AXS, Vokietija). Naudota CuK_α spinduliuote, Ni filtras. Analizės parametrai: detektoriaus judėjimo žingsnis – $0,02^\circ$, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – $0,5$ s, anodinė įtampa $U_\alpha = 40$ kV, srovės stipris $I = 40$ mA.

2.3.6. Elektrocheminiai tyrimai

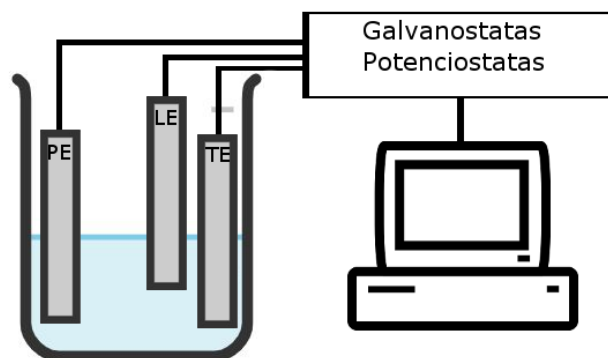
Visi tyrimai buvo atliekami $0,1$ mol/l pH 7 fosfatinio buferio tirpale. Tyrimams atlikti buvo naudojamas galvanostatas-potenciostatas „BioLogic SAS SP-150“ (Prancūzija). Tyrimo procesai buvo valdomi programine įranga „EC-LAB v10.39“. Tyrimai buvo atliekami naudojant trijų elektrodų elektrocheminę celę, kuri buvo sudaryta iš: pagalbinio elektrodo – platinos, lyginamojo elektrodo – sočiuoju KCl tirpalu užpildyto Ag/AgCl (0.201 V vs. SHE) ir $12,5$ mm² ploto tiriamojo modifikuoto GV elektrodo. Tiriamasis elektrodas gautas jį iškertant iš modifikuoto GV bandinio cilindrinio kirstuku.



2.4 pav. Tiriamamojo grafito veltinio elektrodo laikiklis

Tiesinio skleidimo voltamperometrija buvo atliekama skirtingais greičiais. Pirmą buvo naudojamas 100 mV/s potencialo skleidimo greitis, vėliau 50 mV/s, 25 mV/s, 10 mV/s ir 5 mV/s. Tiesinis skleidimas vyko nuo elektrodo atviros grandinės potencialo (OEC) iki 2 V. Po kiekvieno skleidimo prieš pradėdant sekantį, lėtesnį skleidimą, grandinė buvo paliekama atvira 10 min. Potencialo pokytis esant atvirai grandinei buvo matuojamas. Matavimai atlikti kas $0,5$ s.

Chronoamperometriniai tyrimai buvo atliekami po 5 min. periodiškai keliant potencialą. Potencialas buvo keliamas po $0,05$ V nuo 1 V iki 2 V.



2.5 pav. Eksperimente naudotų trijų elektrodų elektrocheminės celės schema. PE – pagalbinis elektrodas, LE – lyginamasis elektrodas, TE – tiriamasis elektrodas.

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Siekiant pagerinti grafito veltinio bandinių elektrokatalizinę efektyvumą anodinėje vandens oksidacijoje jie buvo impregnuojami geležies šeimos metalų acetatais ir iškaitinami siekiant gauti metalų oksidais modifikuotą grafito veltinį. Buvo tiriami šeši modifikuoti grafito veltinio (GV) bandiniai:

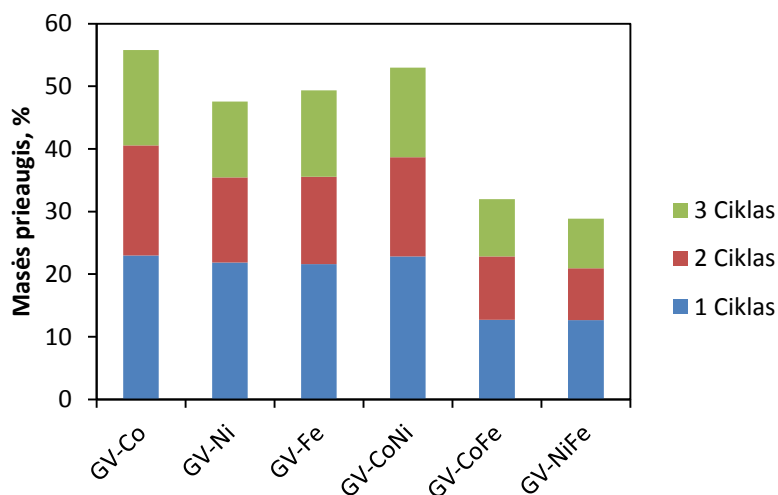
1. Kobalto oksidu modifikuotas grafito veltinis (GV-Co).
2. Nikelio oksidu modifikuotas grafito veltinis (GV-Ni).
3. Geležies oksidu modifikuotas grafito veltinis (GV-Fe).
4. Kobalto oksido ir nikelio oksido mišiniu modifikuotas grafito veltinis (GV-CoNi).
5. Kobalto oksido ir geležies oksido mišiniu modifikuotas grafito veltinis (GV-CoFe).
6. Nikelio oksido ir geležies oksido mišiniu modifikuotas grafito veltinis (GV-NiFe).

Kiekvienas mėginys buvo impregnuojamas, džiovinamas ir kaitinamas tris kartus. Šių modifikuojamų mėginių masės prieaugis procentais po kiekvieno ciklo, taip pat ir bendras prieaugis po visų trijų ciklų pateiktas 3.1 lentelėje. Šie duomenys buvo panaudoti sudaryti 3.1 paveiksle pavaizduotą grafiką.

3.1 lentelė. Modifikuoto GV procentinis prieaugis eksperimento metu.

	Masės prieaugis, %			
	1 Ciklas	2 Ciklas	3 Ciklas	Bendras
GV-Co	23,0	17,6	15,2	55,8
GV-Ni	21,9	13,6	12,2	47,6
GV-Fe	21,6	14,0	13,8	49,3
GV-CoNi	22,8	15,8	14,3	53,0
GV-CoFe	12,7	10,2	9,1	32,0
GV-NiFe	12,6	8,3	7,9	28,8

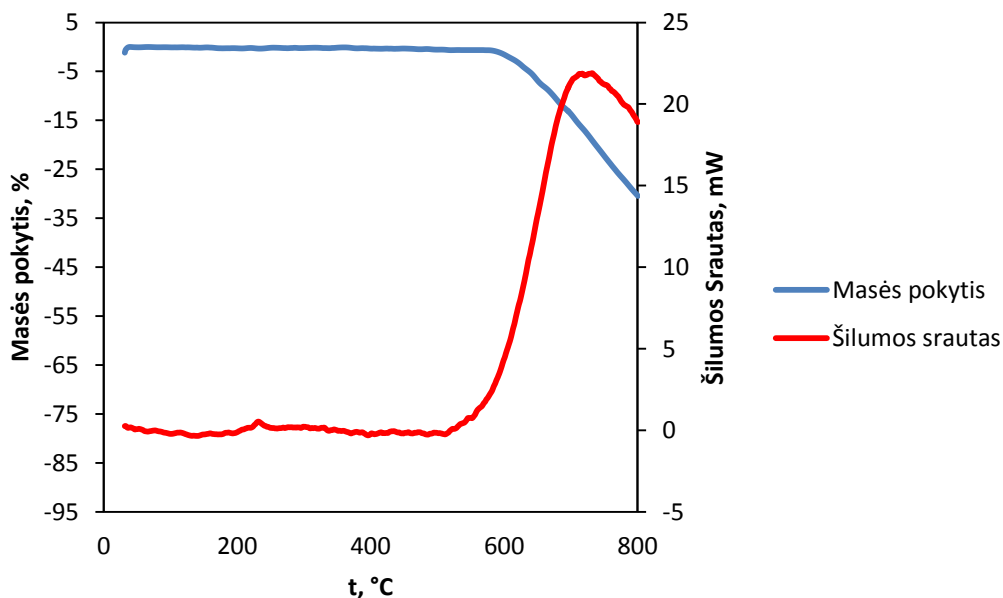
Iš gautų duomenų matoma kad masė padidėjo po kiekvieno ciklo ir kad masės prieaugis menkėja didėjant ciklų skaičiui. Taip pat pastebima kad geležies oksido ir kito metalo oksido mišiniu modifikuoti bandiniai GV-CoFe ir GV-NiFe nuo kitų bandinių išsiskiria mažesniu bendru masės prieaugiu, t.y. jų procentinis masės prieaugis $\approx 30\%$, o likusių artimesnis 50% .



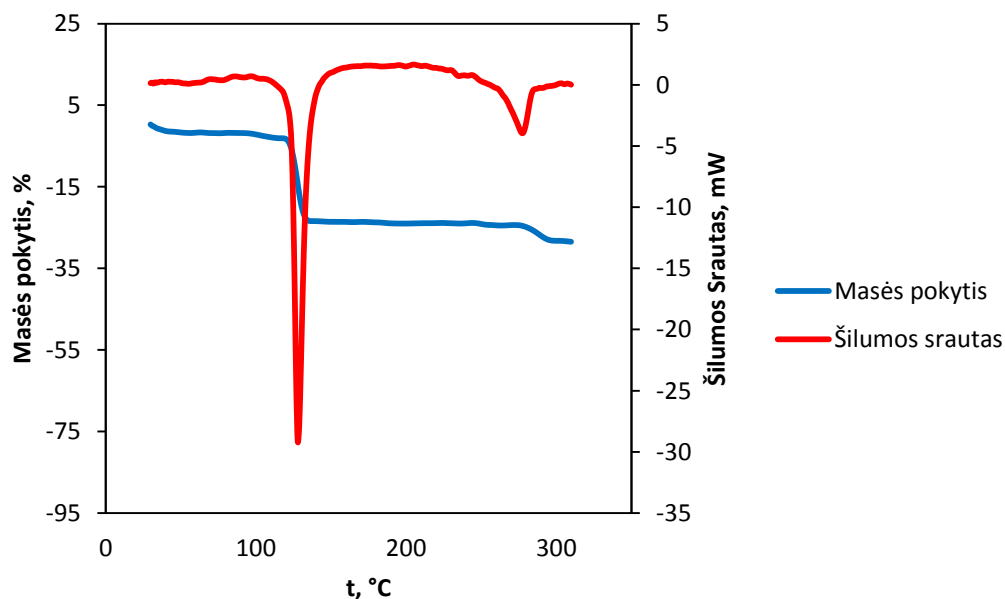
3.1 pav. Modifikuoto GV procentinis prieaugis eksperimento metu.

3.1. Vienalaikė terminė analizė

Kadangi metalų acetatais impregnuoti mėginiai buvo modifikuojami kaitinant, modifikavimui naudoto grafito veltinio bei pradinių acetatų analizei buvo panaudota vienalaikė terminė analizė (VTA). Iš 3.2 paveiksle pateikto grafiko matome kad grafito veltinis yra termiškai stabilus iki 575 °C. Kadangi žemiau pavaizduoti acetatų terminiai skilimo procesai vyksta žemesnėje temperatūroje ir kaitinimo temperatūra nepasiekia grafito veltinio terminio skilimo temperatūros, pats grafito veltinis išlieka nepakitęs.

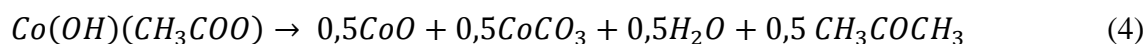
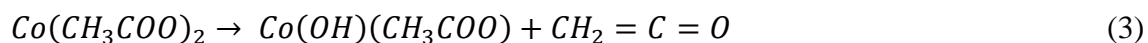
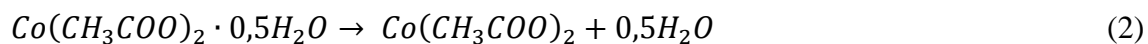
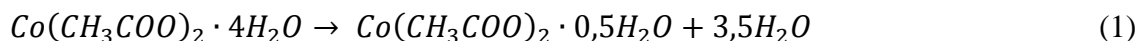


3.2 pav. Nemodifikuoto grafito veltinio VTA grafikas.

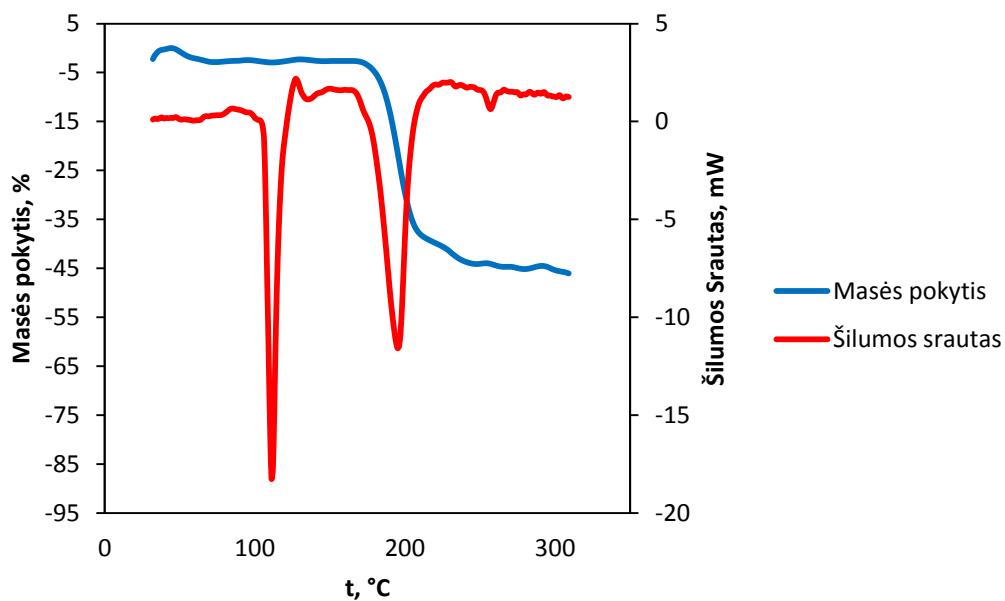


3.3 pav. $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ VTA grafikas.

Literatūroje [61] randama kad kobalto acetato skilimas vyksta pagal šias lygtis:

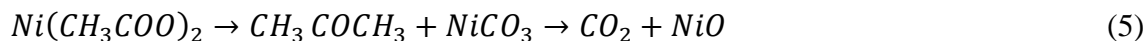
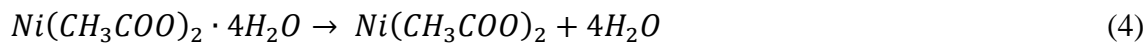


Pirmosios dvi reakcijos kuomet prarandamas vanduo turėtų vykti ties 110 °C temperatūra, tai sutampa 3.3 paveiksle matomu ties 123 °C prasidedančiu masės pokyčiu. Ties 265 °C prasidedantis masės pokytis tikėtina priklauso (4) reakcijai.

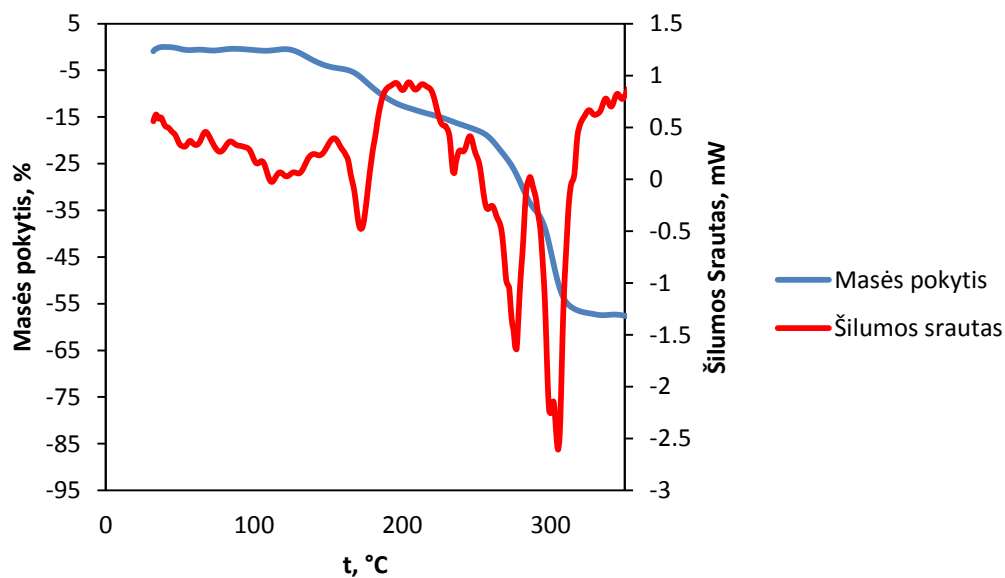


3.4 pav. $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ VTA grafikas.

Literatūroje [62] pateikiamos nikelio acetato skilimo lygtys:

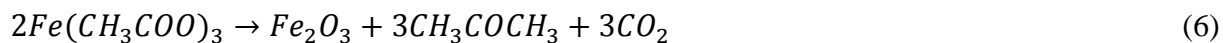


3.4 paveiksle pateiktas grafikas atitinka Baraldžio [62,68] pateikiamus nikelio acetato skilimo parametrus, kai vanduo pradeda atsiskirti nuo 85 °C ir tolimesnis skilimas į NiO vyksta 162-230 °C intervale.



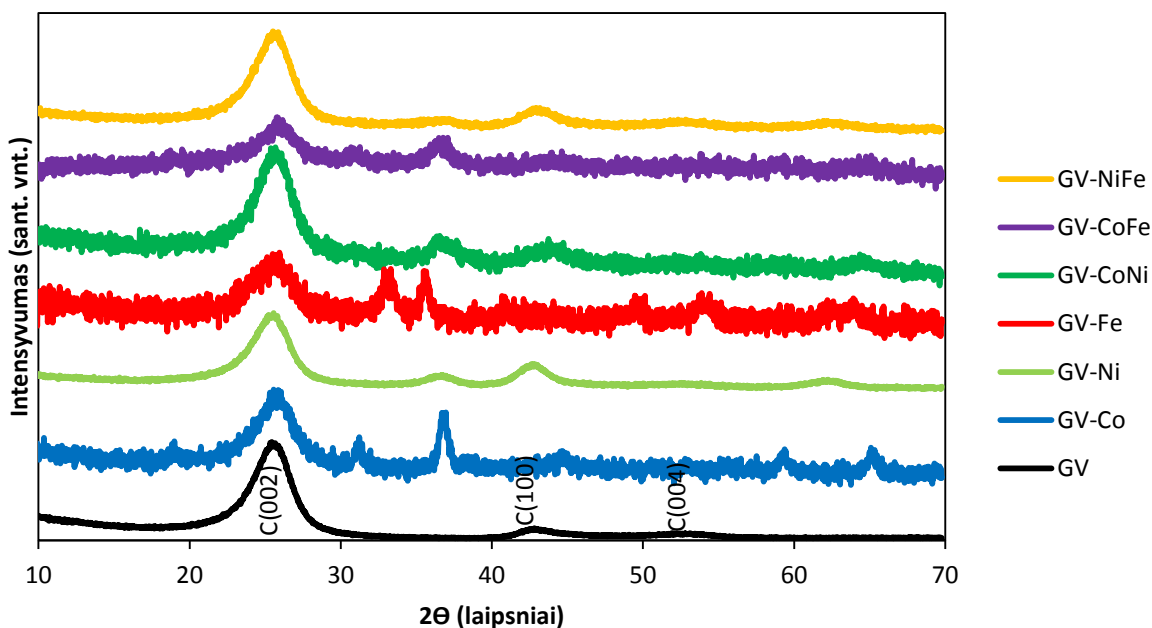
3.5 pav. $Fe(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ VTA grafikas.

Pagal literatūroje pateiktus duomenis [63] geležies acetato terminis skilimas prasideda ties 180°C ir greitai netenka vandens iki pasiekiant 242 °C temperatūrą. Ties 278 °C skyla druska ir ties 328 °C vyksta acetono ir anglies dioksido desorbcija. 3.5 paveiksle matomi endoterminės smailės sutampa su šiais duomenimis. Literatūroje pateikta geležies acetato skilimo lygtis:



3.2. Rentgeno difrakcinė analizė

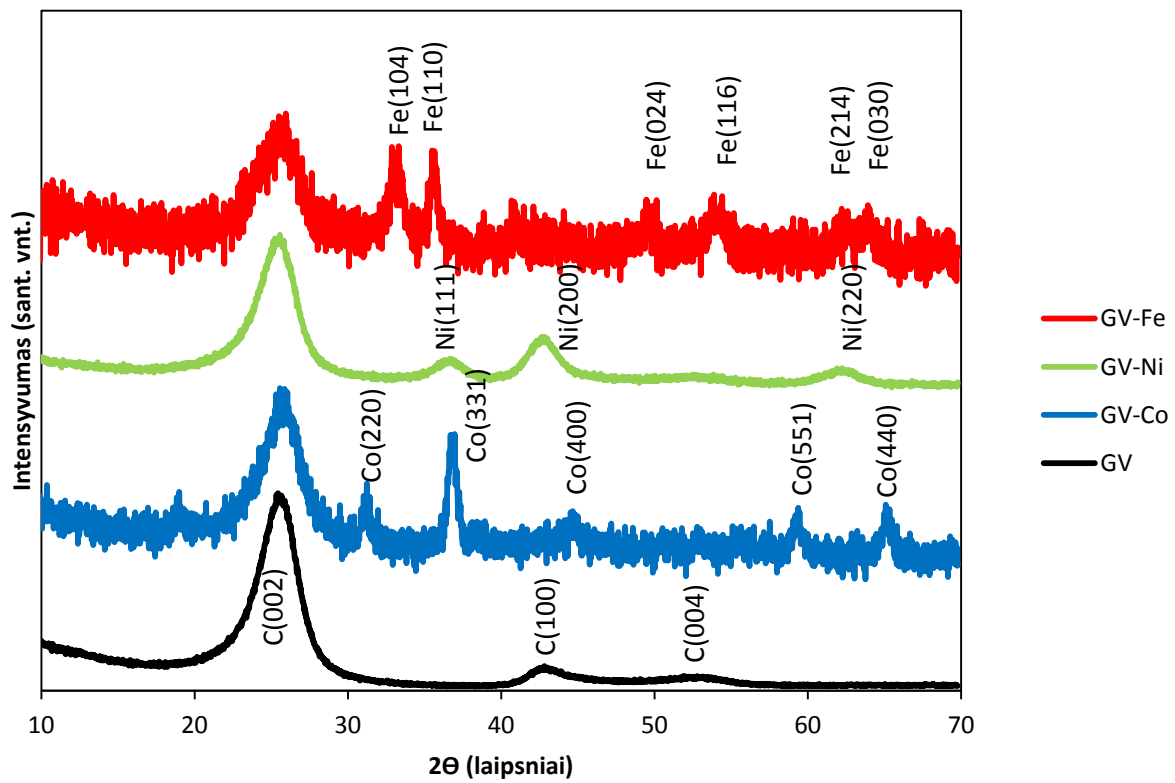
Nemodifikuoto GV rentgeno spindulių difraktogramoje gerai matoma grafitinei angliai priklausančios smailės esant $26,4^\circ$, $43,5^\circ$, $54,3^\circ$ difrakcijos kampams atitinkančios C(002), C(100) ir C(004) [64]. Modifikuotose GV bandiniuose smailė esanti $26,4^\circ$ difrakcijos kampui išlieka gerai matoma.



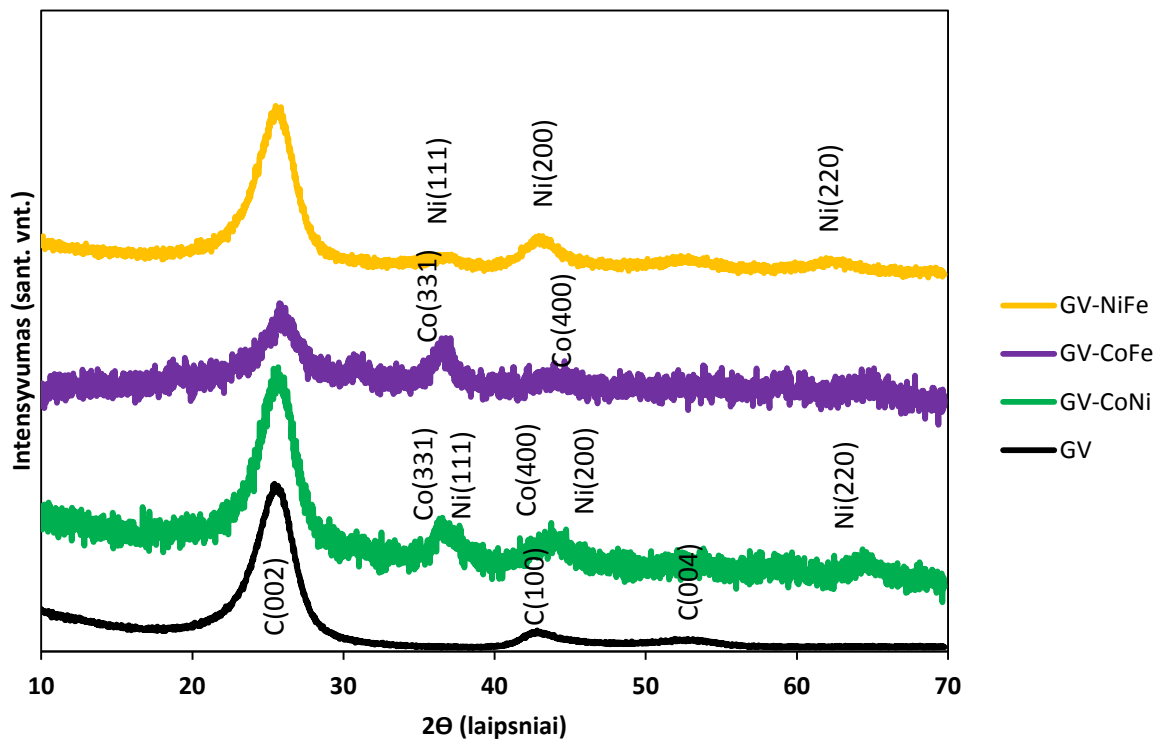
3.6 pav. Nemodifikuoto ir modifikuotų GV bandinių difraktogramos.

3.7 paveiksle atskirai pavaizduotos GV-Co, GV-Ni ir GV-Fe difraktogramos. Čia stebimos monoklininei Co_3O_4 struktūrai priklausančios Co(220), Co(311), Co(400), Co(511), ir Co(440) smailės [65] atitinkamai esančios $31,2^\circ$, $36,7^\circ$, $44,5^\circ$, $59,4^\circ$ ir $65,1^\circ$ difrakcijos kampams. NiO priklausančios smailės Ni(111), Ni(200), Ni(220) atitinkamai esančios $37,2^\circ$, $43,2^\circ$, $62,9^\circ$ difrakcijos kampams [66]. Stebimos $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (hematitui) priklausančios smailės Fe(104), Fe(110), Fe(024) Fe(116) Fe(214) Fe(030) atitinkamai esančios $33,3^\circ$, $35,4^\circ$, $49,5^\circ$, $53,7^\circ$, $61,9^\circ$, $63,7^\circ$ difrakcijos kampams [67].

3.8 paveiksle atskirai pavaizduotos GV-CoNi, GV-CoFe ir GV-NiFe difraktogramos. Mišriuose bandiniuose ryškiausios išlieka Co(331), Co(400), Ni(111), Ni(200) ir Ni(220) atitinkamai esančios $36,7^\circ$, $44,5^\circ$, $37,2^\circ$, $43,2^\circ$ ir $62,9^\circ$ difrakcijos kampams. Taip pat aiškiai išskiriama visuose bandiniuose esanti intensyviausia smailė priklausanti C(200) esant $26,4^\circ$ difrakcijos kampui.

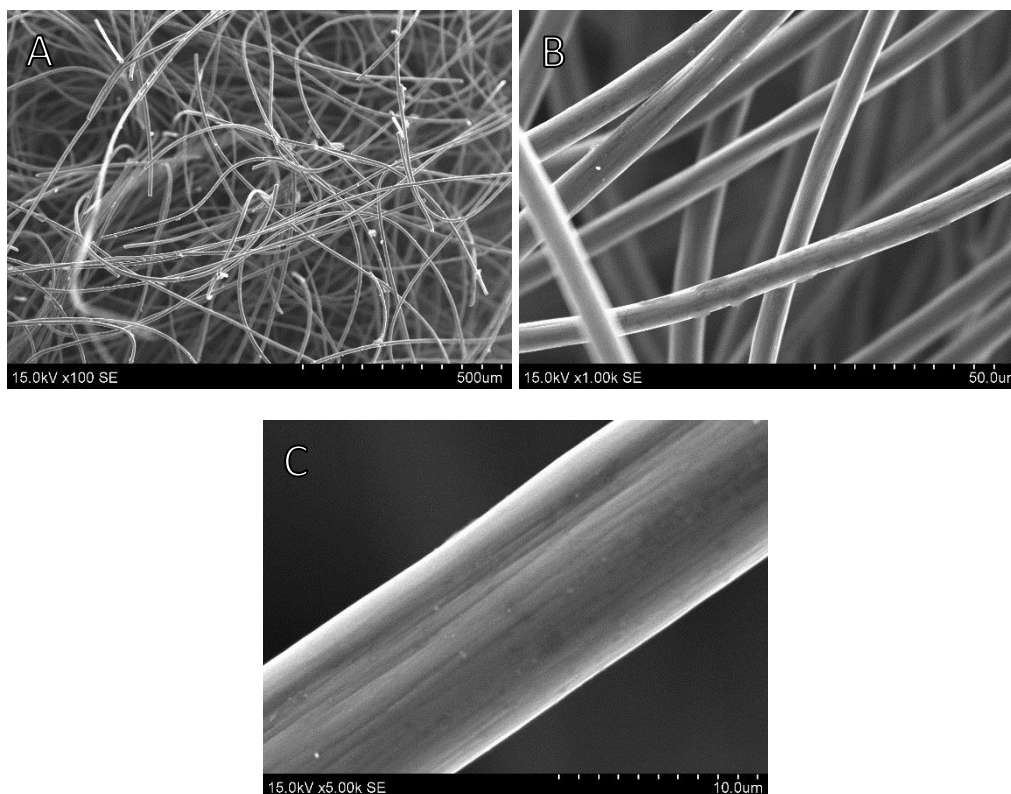


3.7 pav. GV-Co, GV-Ni ir GV-Fe bandinių difraktogramos.



3.8 pav. GV-CoNi, GV-CoFe ir GV-NiFe bandinių difraktogramos.

3.3. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija

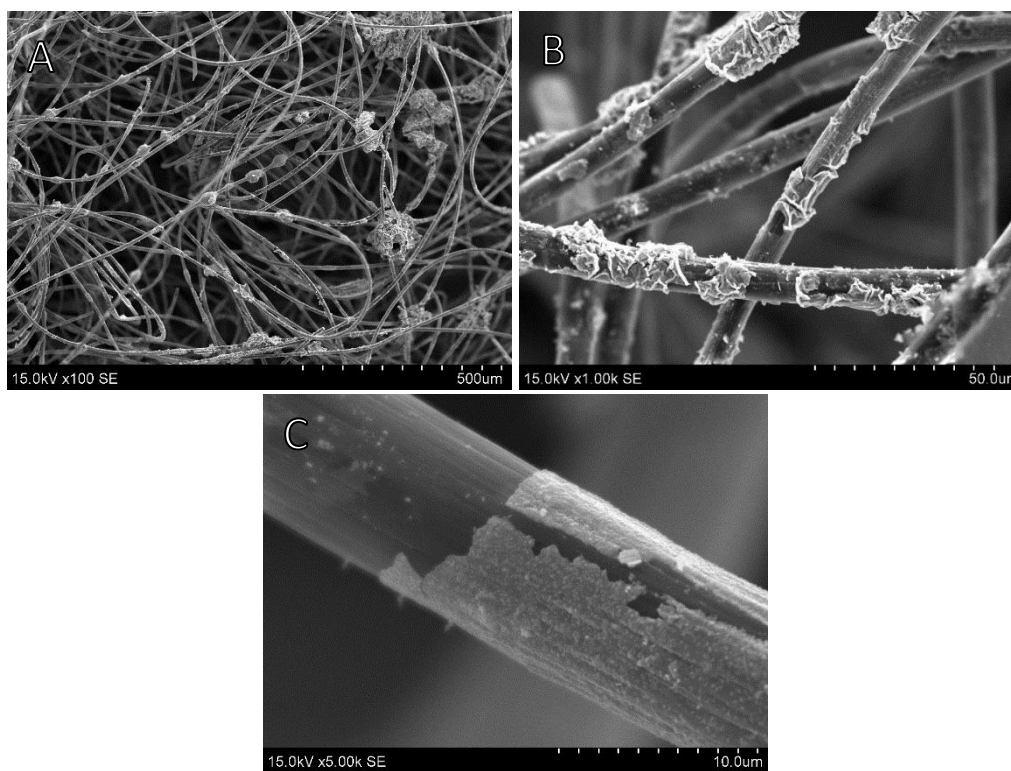


3.9 pav. Nemodifikuoto grafito veltinio paviršinės struktūros SEM nuotraukos esant 100 (A), 1000 (B) ir 5000 (C) kartų didinimui.

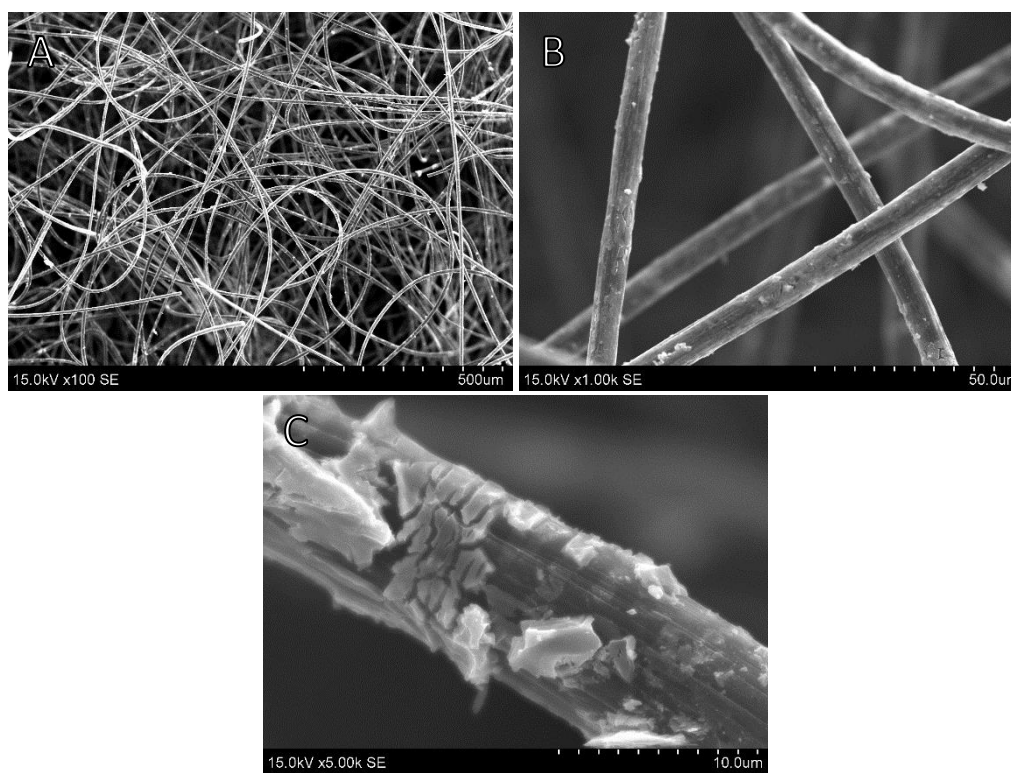
3.9 paveiksle pateiktos nemodifikuoto grafito veltinio paviršinės struktūros skenuojančios elektroninės mikroskopijos nuotraukos. Juose matoma grafito veltinio gijų struktūra, įtrūkimai, defektai bei ant gijų esantys nešvarumai.

3.10 paveiksle pateiktos kobalto oksidu modifikuoto grafito veltinio paviršinės struktūros skenuojančios elektroninės mikroskopijos nuotraukos. Lyginant su 3.9 paveikslu iš karto galima matyti pokytį. Grafito veltinio gijos yra netolygiai pasidengusios kobalto oksidu. Danga yra sutrūkinėjusi, suskilinėjusi, nevienodo storio ir vietomis matomos įvairaus dydžio kobalto oksido sankaupos. Ant GV gijų susidarę kobalto oksido kristalai yra sferinio pavidalo.

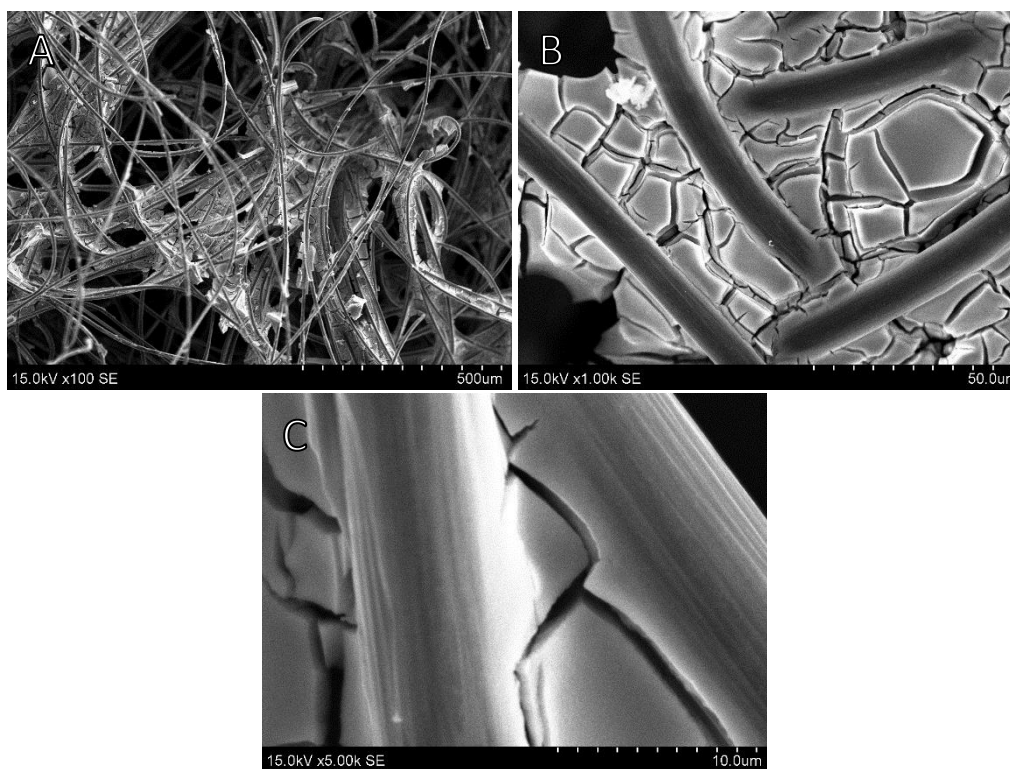
Nikelio oksidu modifikuoto grafito veltinio paviršinės struktūros SEM nuotraukos pateiktos 3.11 paveiksle. Lyginant su kobalto oksidu modifikuotu bandiniu, danga yra tolygesnė, nėra įvairaus dydžio metalo oksido sankaupų ir panaši tuo kad danga yra suskilinėjusi, nėra vientisa.



3.10 pav. Kobalto oksidu modifikuoto grafito veltinio paviršinės struktūros SEM nuotraukos esant 100 (A), 1000 (B) ir 5000 (C) kartų didinimui.



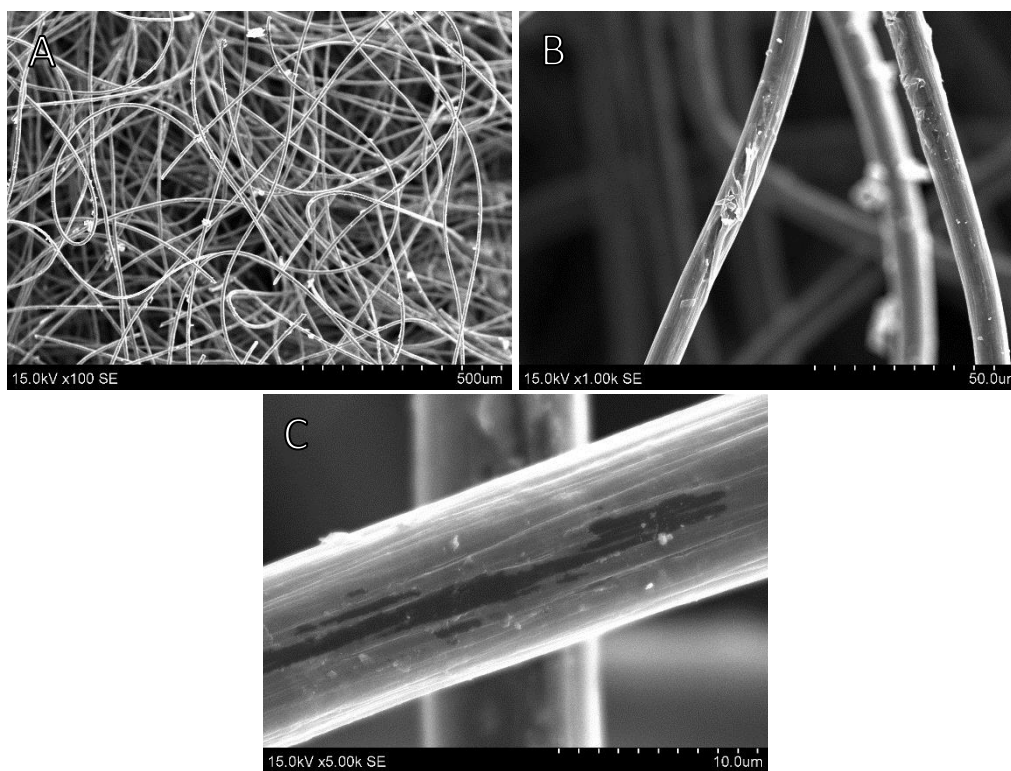
3.11 pav. Nikelio oksidu modifikuoto grafito veltinio paviršinės struktūros SEM nuotraukos esant 100 (A), 1000 (B) ir 5000 (C) kartų didinimui.



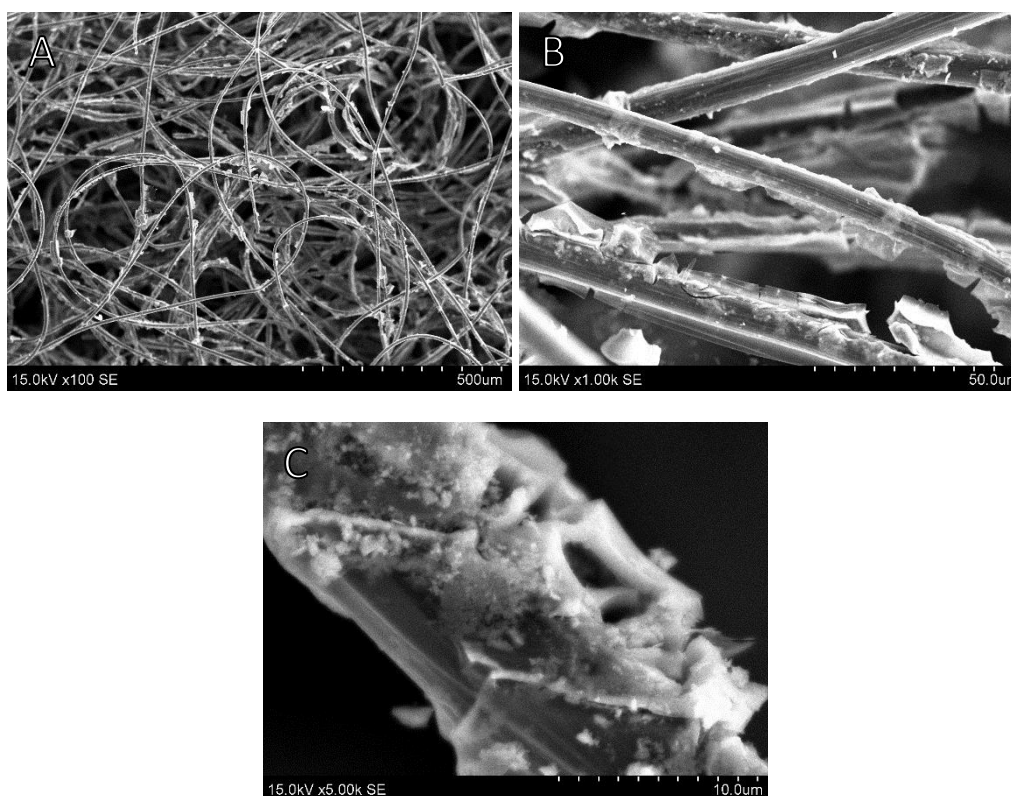
3.12 pav. Geležies oksidu modifikuoto grafito veltinio paviršinės struktūros SEM nuotraukos esant 100 (A), 1000 (B) ir 5000 (C) kartų didinimui.

Iš visų šešių modifikuotų mėginių unikaliausia struktūra pasižymi geležies oksidu modifikuotas bandinys. 3.12 paveiksle pateiktose jo SEM nuotraukose matosi tarp gijų susidarę geležies oksido sluoksniai. Atrodytų, kad geležies oksidas egzistuoja tik kaip sluoksnis tarp gijų, o pačios GV gijos yra nepasidengusios, tačiau, kadangi nuotraukose su didesniu didinimu matoma kad perėjimas iš geležies oksido į GV giją yra tolygus, o ne griežta riba, galima teigti kad GV gijos yra pilnai arba bent dalinai pasidengusios tolygiu geležies oksido sluoksniu.

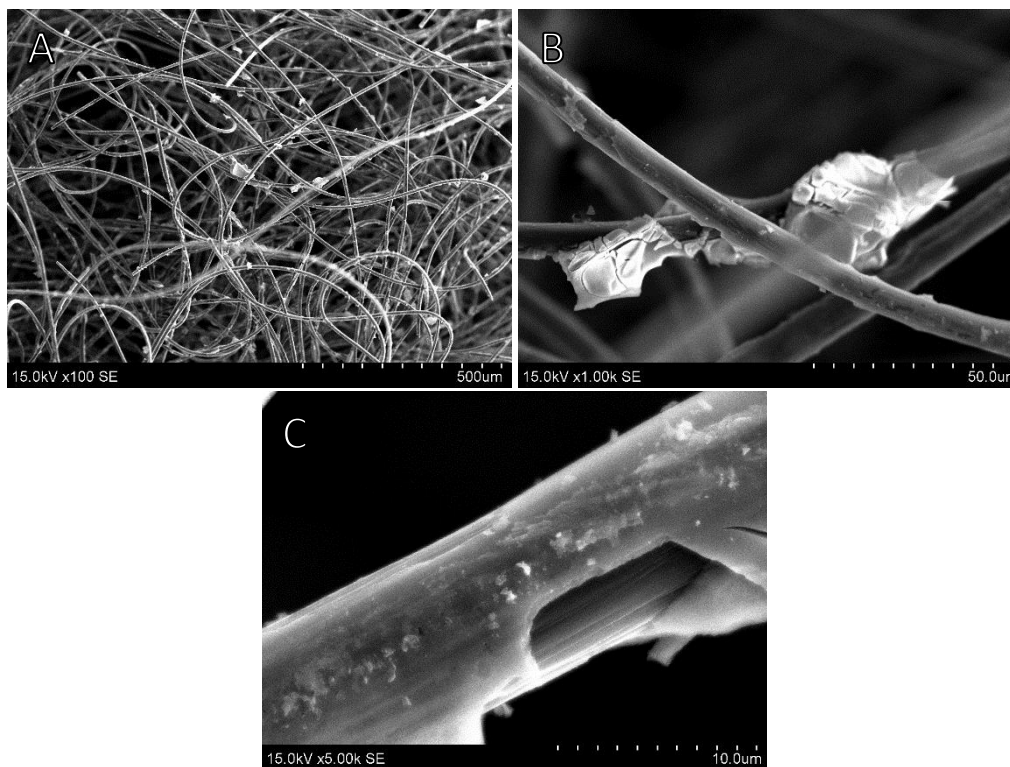
Kobalto oksido ir nikelio oksido mišiniu modifikuoto grafito veltinio paviršinės struktūros SEM nuotraukos pateiktos 3.13 paveiksle. Vizualiai šis bandinys panašiausias į pavieniu nikeliu modifikuotą bandinį: nėra didelių metalo oksido sankaujų kaip kobaltu modifikuotame bandinyje ar sluoksnių kaip geležies oksidu modifikuotame bandinyje. Kobalto ir nikelio oksidų mišinio danga pasižymi geresniu vientisumu nei pavienės šių metalo oksidų dangos, defektai ir įtrūkimai retesni.



3.13 pav. Kobalto oksido ir nikelio oksido mišiniu modifikuoto grafito veltinio paviršinės struktūros SEM nuotraukos esant 100 (A), 1000 (B) ir 5000 (C) kartų didinimui.



3.14 pav. Kobalto oksido ir geležies oksido mišiniu modifikuoto grafito veltinio paviršinės struktūros SEM nuotraukos esant 100 (A), 1000 (B) ir 5000 (C) kartų didinimui.



3.15 pav. Nikelio oksido ir geležies oksido mišiniu modifikuoto grafito veltinio paviršinės struktūros SEM nuotraukos esant 100 (A), 1000 (B) ir 5000 (C) kartų didinimui.

3.14 paveiksle pateiktos kobalto oksido ir geležies oksido mišiniu modifikuoto grafito veltinio paviršinės struktūros SEM nuotraukos. Paviršinė bandinio struktūra primena pavieniu kobalto oksidu modifikuoto bandinio paviršinę struktūrą – gijos pasidengusios metalų oksidais su vietomis pasitaikančiomis didesnėmis sankaupomis. Šios sankaupos vizualiai primena atplaišas ir gali pasirodyti kaip tarpinis variantas tarp pavieniais kobalto ir geležies oksidais modifikuotų bandinių paviršinių struktūrų.

3.15 paveiksle pateiktos nikelio oksido ir geležies oksido mišiniu modifikuoto grafito veltinio paviršinės struktūros SEM nuotraukos. Paviršinė bandinio struktūra panašiausia į kobalto oksido ir nikelio oksido mišiniu modifikuoto bandinio paviršinę struktūrą, t.y. gijos pasidengusios beveik vientisu metalų oksidų sluoksniu, tik šio bandinio danga turi daugiau defektų ir didesnės metalų oksidų sankaupos yra dažnesnės.

3.4. Bandinių EDS analizė

Modifikuotų GV bandinių elementinei sudėčiai nustatyti buvo pasitelkta EDS analizė. Nustatyta kad metalų koncentracija bandinių išorinėje ir vidinėje dalyje skiriasi. Daugumoje atvejų koncentracija didesnė išorėje, o viduje – mažesnė. Atvirkščiai yra GV-Ni bei GV-CoNi bandiniuose, kur koncentracija didesnė bandinio vidinėje dalyje. Šių bandinių SEM nuotraukose matoma kad metalo oksido sluoksnis yra lygesnis ir tvarkingesnis nei kitų, jei didesnės šių metalų oksidų sankaupos yra silpniau prisitvirtinusios prie GV gijų, jos gali lengviau atitrūkti ir kauptis bandinio vidinėje dalyje, taip sumažinant koncentracija išorėje ir ją padidinant viduje.

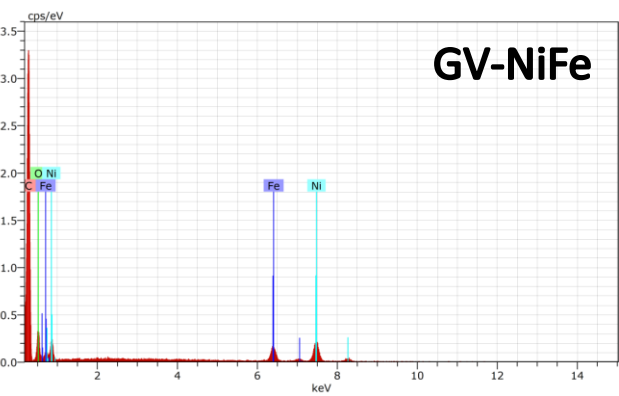
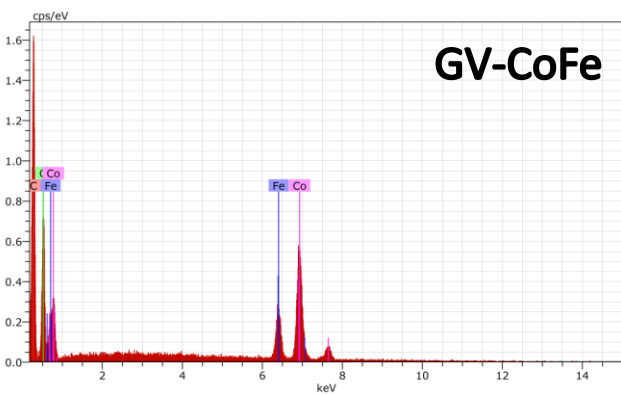
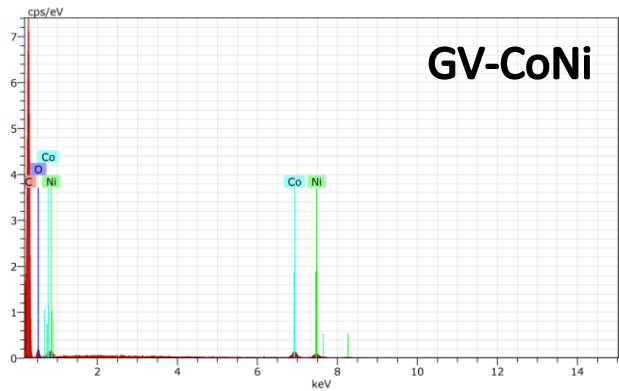
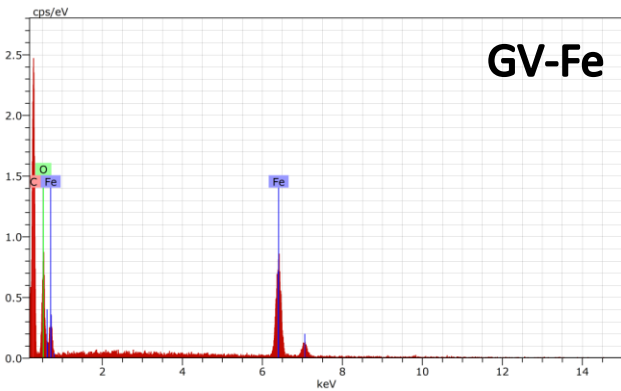
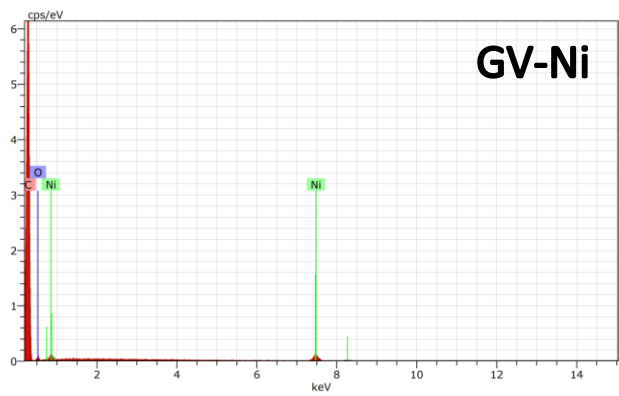
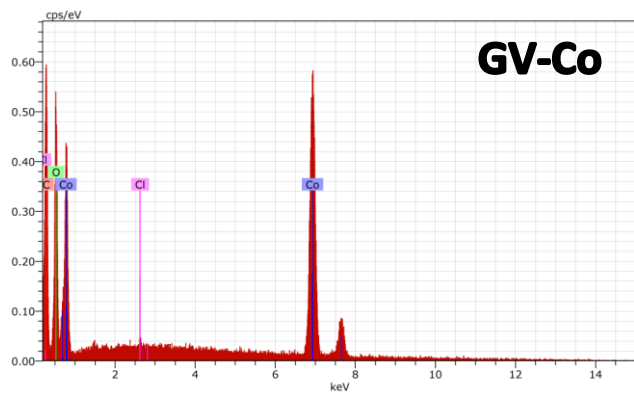
Pagal 3.2 ir 3.3 lentelėse pateiktus duomenis nustatyta, kad didžiausia metalų koncentracija yra kobalto oksidu modifikuotame bandinyje, o mažiausia – nikelio oksido ir geležies oksido mišiniu modifikuotame bandinyje.

3.2 lentelė. Nemodifikuoto GV ir modifikuoto GV bandinių išorės dalies elementinė sudėtis (atom. %), nustatyta EDS metodu.

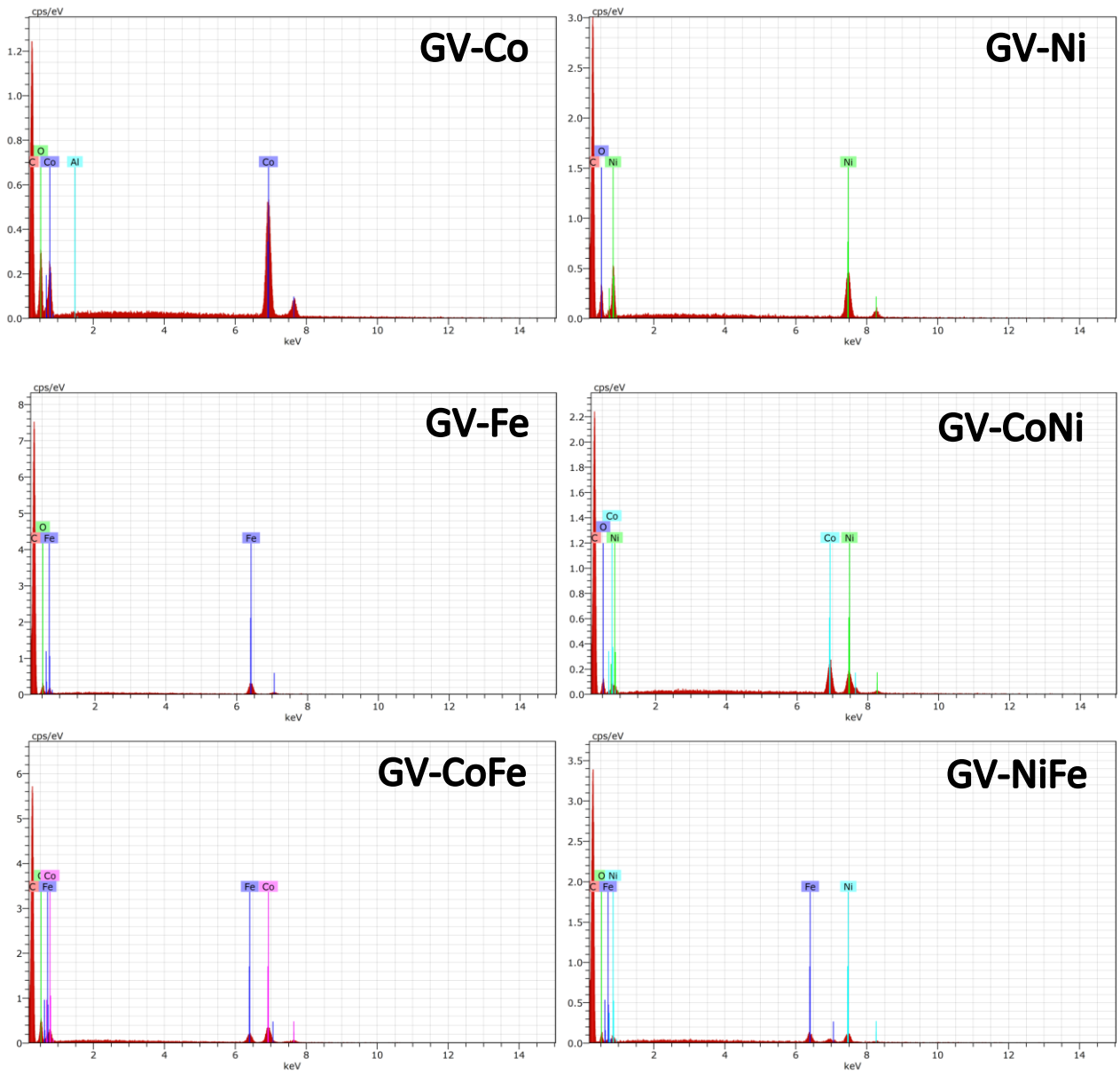
	Atom. %				
	C	O	Co	Ni	Fe
GV	96,27	3,73	-	-	-
GV-Co	21,03	20,21	58,24	-	-
GV-Ni	91,75	3,83	-	4,42	-
GV-Fe	51,28	20,54	-	-	28,18
GV-CoNi	86,16	9,92	2	1,91	-
GV-CoFe	42,49	19,23	28,55	-	9,73
GV-NiFe	71,02	16,24	-	9,63	3,11

3.3 lentelė. Nemodifikuoto GV ir modifikuoto GV bandinių vidinės dalies elementinė sudėtis (atom. %), nustatyta EDS metodu.

	Atom. %				
	C	O	Co	Ni	Fe
GV-Co	51,54	11,22	36,55	-	-
GV-Ni	66,25	11,53	-	22,22	-
GV-Fe	83,44	13,09	-	-	3,47
GV-CoNi	67,24	4,79	15,02	12,92	-
GV-CoFe	72,04	15,7	8,78	-	3,48
GV-NiFe	84,62	11,31	-	2,22	1,29



3.16 pav. Modifikuotų GV bandinių išorinės dalies EDS spektrai.



3.17 pav. Modifikuotų GV bandinių vidinės dalies EDS spektrai.

3.5. Bandinių elektrocheminė analizė

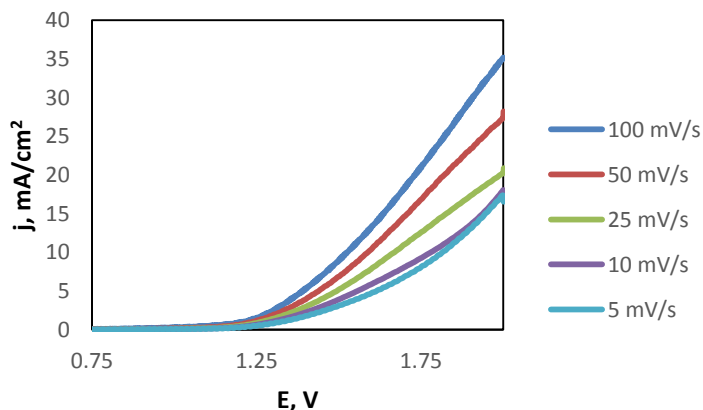
Kadangi GV modifikuojamas su tikslu jį pritaikyti vandenilio gamybai naudojant vandens elektrolizę, modifikuotų GV bandinių elektrocheminės savybės buvo tiriamos pH 7 fosfato buferiniame tirpale.

Pirmas pastebimas požymis, jog GV modifikavimas pakeitė jo paviršių bei elektrochemines savybes, yra pakitęs bandinio stacionarusis elektrocheminis potencialas. Lyginant su nemodifikuotu GV, GV, GV-Ni bei GV-CoFe bandinių stacionarusis potencialas pateigiamėjo, o kitų – paneigiamėjo.

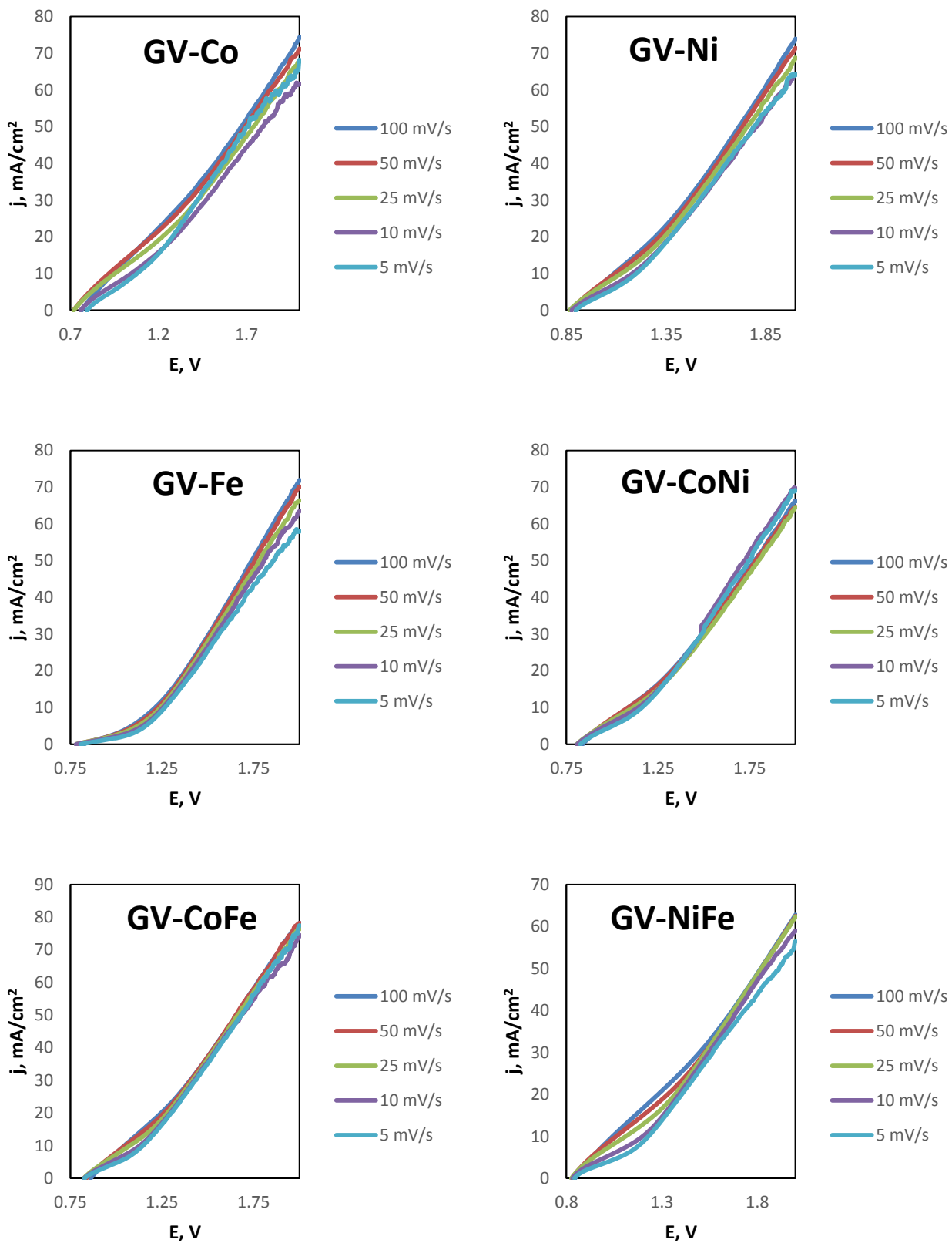
3.4 lentelė. Bandinių stacionarieji potencialai 0,1 mol. fosfato buferiniame tirpale.

GV	GV-Co	GV-Ni	GV-Fe	GV-CoNi	GV-CoFe	GV-NiFe
0,586 V	0,340 V	0,766 V	0,492 V	0,563 V	0,666 V	0,550 V

Nustatyti modifikuoto ir nemodifikuoto GV elektrokataliziniam efektyvumui anodinėje vandens oksidacijoje pirma buvo naudota tiesinio potencialo skleidimo voltamperometrija. GV elektrodai buvo polarizuojami nuo jų stacionaraus potencialo iki 2V esant 100, 50, 25, 10 ir 5 mV/s potencialo skleidimo greičiui. Lyginant 3.18 paveiksle pateikto nemodifikuoto GV ir 3.19 paveiksle pateiktų modifikuotų GV tyrimų rezultatus visais atvejais pastebima, kad modifikavimas padidina srovės tankį, bei sumažina potencialo skleidimo greičio įtaką. Tai reiškia, kad modifikuoto elektrodo difuzijos sluoksnis yra daug mažiau priklausomas nuo potencialo skleidimo greičio.

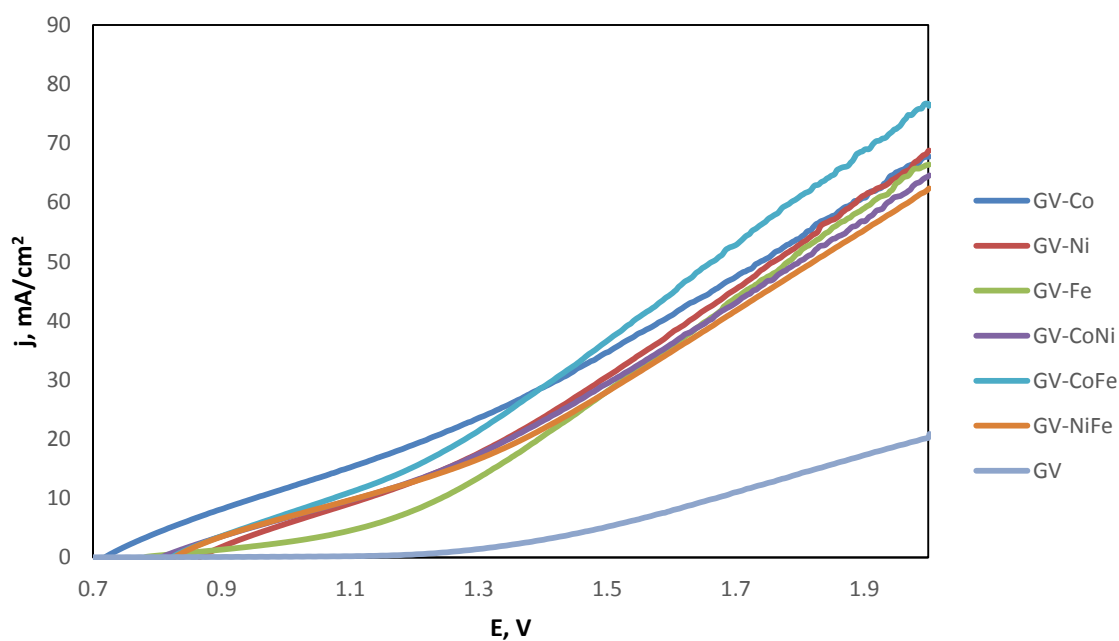


3.18 pav. Nemodifikuoto GV elektrodo tiesinio skleidimo voltamperogramos 0,1 mol/l pH 7 fosfatinio buferio tirpale esant 100, 50, 25, 10, 5 mV/s skleidimo greičiui.



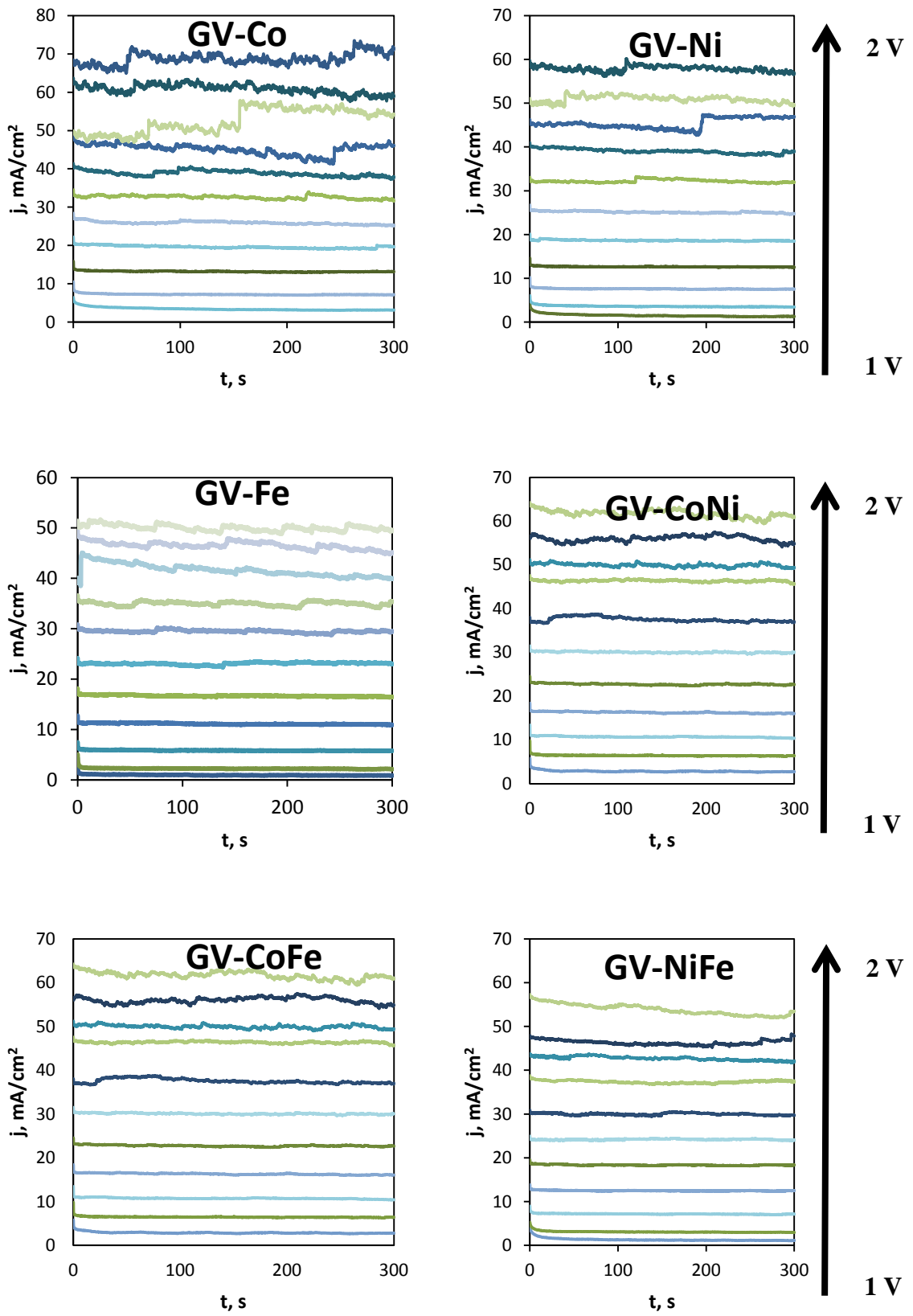
3.19 pav. Modifikuotų GV elektrodų tiesinio skleidimo voltamperogramos 0,1 mol/l pH 7 fosfatinio buferio tirpale esant 100, 50, 25, 10, 5 mV/s skleidimo greičiui.

Geresniam elektrodų tarpusavio palyginimui iš visų pateiktų grafikų buvo pasirinktas vienas skleidimo greitis (25 mV/s) ir turimi duomenys patiekti viename grafike (3.20 pav.) Čia aiškiai matomas skirtumas tarp modifikuotų ir nmodifikuoto elektrodo. Tačiau tarp pačių modifikuotų elektrodų labai didelio skirtumo nėra. Iš jų labiausiai išsiskiria kobalto oksidu (GV-Co) bei kobalto oksido ir geležies oksido mišiniu (GV-CoFe) modifikuoti elektrodai. GV-Co pasižymi didesniu srovės tankiu esant mažesniems viršįtampiams, bet susilygina su kitais elektrodais prie didesnių įtampų. Tuo tarpu GV-CoFe elektrodas pranoksta GV-Co ir visus kitus tirtus elektrodus, kai yra poliarizuojamas didesne nei 1,4 V įtampa. Tada stebimas didžiausias srovės tankis, kuris pasiekia net 77 mA/cm² vertę esant 2V elektrodo potencialui.



3.20 pav. Modifikuotų ir nmodifikuoto GV elektrodų tiesinio skleidimo voltamperogramos 0,1 mol/l pH 7 fosfatinio buferio tirpale esant 25 mV/s skleidimo greičiui.

Modifikuotų elektrodų stabilumui patikrinti buvo atlikti chronoamperometriniai tyrimai. Elektrodai buvo poliarizuojami po 5 min. skirtinguose potencialuose. 3.21 paveiksle pateiktuose grafikuose potencialas buvo keliamas po 0,1 V nuo 1V iki 2 V. Kylant potencialui pradeda pastebėti srovės svyravimus. Šie srovės nepastovumai greičiausiai yra susiję su deguonies išsiskirimu ir labiau išryškėja didėjant potencialui, t.y. kylant potencialui suintensyvėja deguonies išsiskyrimas ir srovė svyruoja. Nepaisant šių svyravimų, modifikuoti elektrodai yra stabilūs, anodinės srovės eksperimento eigoje nekrenta. Pakartojus eksperimentą po kelių dienų buvo gauti panašūs rezultatai, tai reiškia elektrodai laikui einant nepraranda efektyvumo.



3.21 pav. Modifikuotų GV elektrodų chronoamperogramos 0,1 mol/l pH 7 fosfatinio buferio tirpale

3.21 paveiksle pateikti eksperimentiniai duomenys buvo panaudoti skaičiavimuose taikant Tafelio lygtį:

$$\eta = a + b \cdot \ln j;$$

Čia: η – deguonies anodinio išsiskyrimo viršitampis, a – konstanta, priklausanti nuo elektrodo medžiagos, jo paviršiaus būsenos ir nuo naudojamo elektrolito, b – konstanta, įvertinant deguonies išsiskyrimo mechanizmo ypatumus.

Tafelio lygties konstantos a ir b apskaičiuojamos atidėjus abscisių ašyje anodinės srovės tankio logaritmą $\ln j$, o ordinačių ašyje – viršitampį η (3.5 pav.). Deguonies išsiskyrimo viršitampis buvo apskaičiuotas pagal tokią formulę:

$$\eta = E_{ekp} - E_{pus};$$

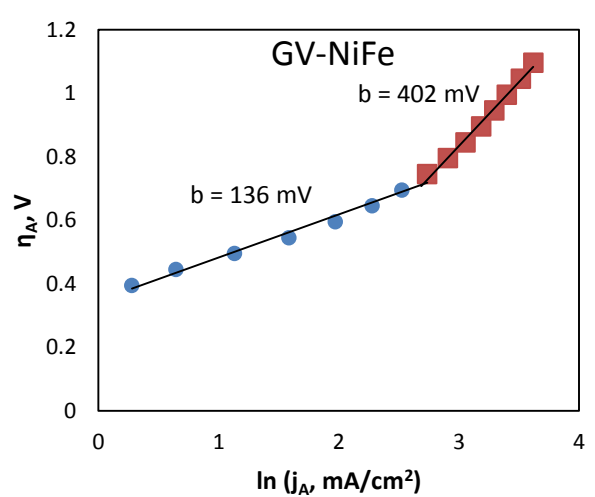
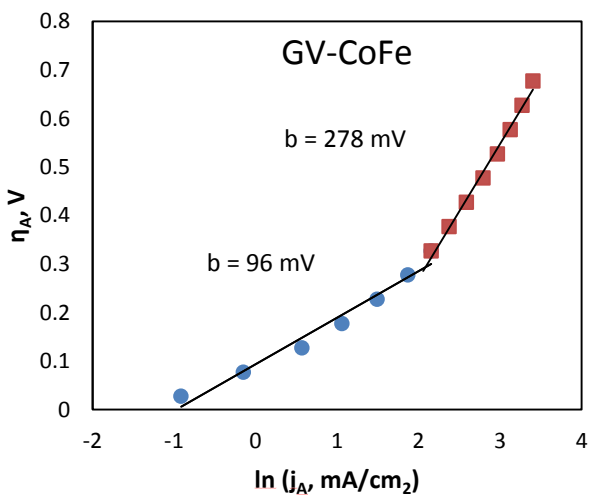
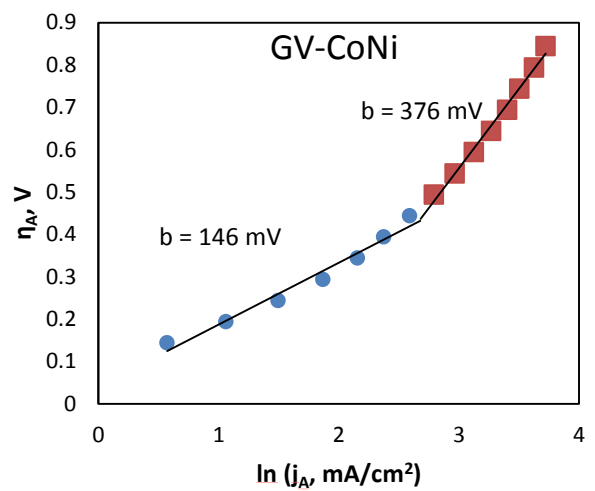
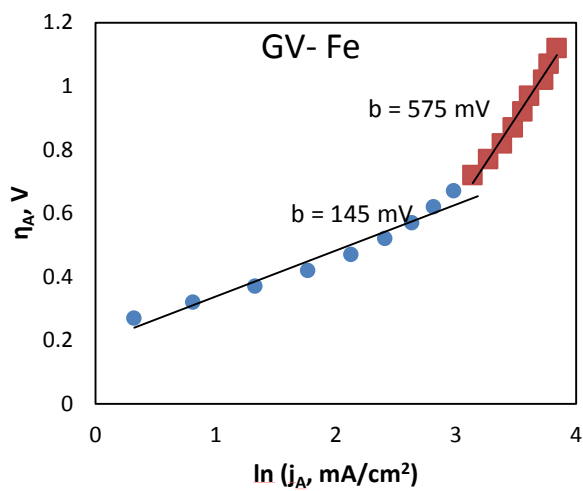
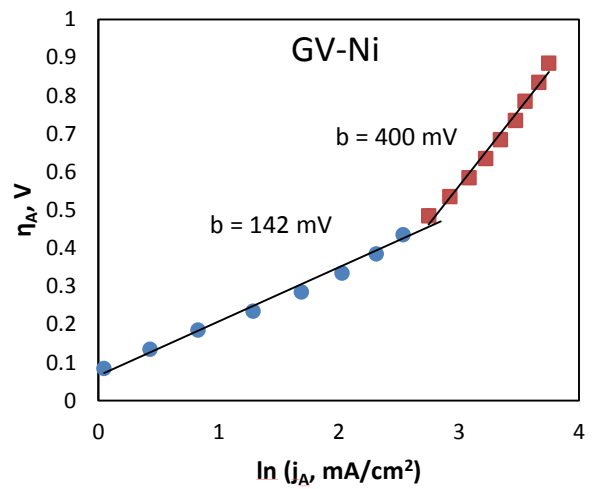
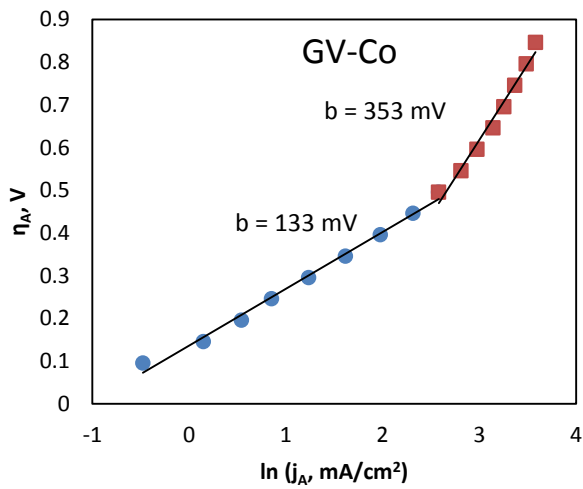
Čia E_{ekp} – tai bandymuose naudoto potencialo vertė (V), Ag/AgCl/KCl (sotus) lyginamojo elektrodo atžvilgiu; E_{pus} – vandens anodinės oksidacijos pusiausvyrisis potencialas Ag/AgCl/KCl (sotus) lyginamojo elektrodo atžvilgiu.

E_{pus} apskaičiuotas pagal tokią formulę:

$$E_{pus} = 1,229 - 0,0592 * pH - 0,197 E_{Ag|AgCl} = 0,6176 V \text{ (vs. Ag/AgCl/KCl (sotus))}$$

Čia: $E_{Ag|AgCl}$ – lyginamojo elektrodo potencialas (šiuo atveju priimta 0,197 V).

3.22 paveiksle pateiktose kreivėse matomi lūžiai siejami su deguonies išsiskyrimo reakcijos ribojančios stadijos pakitimu. Mažesnė konstantos b vertė reiškia, jog deguonies išsiskyrimą ribojanti stadija yra viso mechanizmo vykimo pabaigoje. Atsižvelgus į visų ištirtų elektrodų b konstantos vertes galima teigti, jog aktyviausi elektrodai yra GV–Co bei GV–CoFe, nes jų konstantos vertės mažiausios (133 ir 96 mV atitinkamai), tai sutampa su prieš tai minėtais voltamperometriniais tyrimais, kur taip pat išsiskyrė GV–Co bei GV–CoFe elektrodai.



3.22 pav. Charakteringos Tafelio lygties grafinės priklausomybės modifikuotus GV elektrodus polarizuojant skirtingo potencialo fosfatiniame buferiniame tirpale. Skaičiavimams naudoti 3.21 paveiksle pateikti duomenys.

IŠVADOS

- Taikant impregnavimo ir iškaitinimo metodą pavieniai Co, Ni ir Fe oksidai bei jų mišiniai buvo tolygiai nusodinti viso grafito veltinio matricoje.
- Metalų oksidų cheminė struktūra patvirtinta rentgeno difrakcinės analizės ir rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopijos metodais. Nustatyta, kad kobalto oksidu modifikuotas bandinys pasižymėjo didžiausiu procentiniu masės prieaugiu (55,8 %). Nikelio oksido ir geležies oksido mišiniu modifikuotas bandinys pasižymėjo mažiausiu procentiniu masės prieaugiu (28,8 %).
- Lyginant su nemodifikuotu grafito veltiniu, panaudojus modifikuotus elektrodus buvo stebima šešis kartus didesnė anodinė srovė esant 1,5 V įtampai ir tris kartus didesnė - esant 2 V įtampai. Kobalto oksidu modifikuotas bandinys pasižymėjo didžiausiu srovės tankiu esant mažesnėms įtampoms. Esant aukštesnei nei 1,4 V įtampai didžiausiu srovės tankiu pasižymėjo kobalto oksido ir geležies oksido mišiniu modifikuoto grafito veltinio elektrodas. Visi modifikuoto grafito veltinio elektrodai pasižymi geru stabilumu, chronoamperometrinių tyrimų metu nepastebimas anodinės srovės sumažėjimas, pakartojus bandymus gaunami panašūs rezultatai. Kobalto oksidu bei kobalto oksido ir geležies oksido mišiniu modifikuoto grafito veltinio elektrodams būdingos mažiausios Tafelio konstantos b vertės: kobalto oksidu modifikuoto elektrodo atveju buvo lygi 133 mV, o kobalto oksido ir geležies oksido mišinio – 96 mV.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. URSUA A., L. M. GANDIA, and P. SANCHIS. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proceedings of the IEEE*. 2012, 100, 410-426. Prieiga per doi: [0.1109/JPROC.2011.2156750](https://doi.org/0.1109/JPROC.2011.2156750)
2. WINTER C. J. Hydrogen energy — Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009, 34, 1-52. Prieiga per doi: [10.1016/j.ijhydene.2009.05.063](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.063)
3. SUEN, N. T., S. F. HUNG, Q. QUAN, N. ZHANG, Y. J. XU, and H. M. CHEN. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *The Royal Society of Chemistry*. 2017. Prieiga per doi: [10.1039/c6cs00328a](https://doi.org/10.1039/c6cs00328a).
4. OSTACHAVIČIŪTĖ, S. WO₃, Se–WO₃ ir TiO₂/WO₃ fotokatalizatorių sintezė, struktūra ir aktyvumas. *KTU Daktaro disertacija Kaunas, 2014*.
5. energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis.
6. TURNER J. A. Sustainable Hydrogen Production. *Science*. 2004, 305 972-974. Prieiga per doi: [10.1126/science.1103197](https://doi.org/10.1126/science.1103197)
7. TAHIR M., L. PAN, F. IDREES, X. ZHANG, L. WANG, J. J. ZOU, and Z. L. WANG. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. *Nano Energy*. 2017, 37, 136-157. Prieiga per doi: [10.1016/j.nanoen.2017.05.022](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.022)
8. GONG M., Y. LI, H. WANG, Y. LIANG, J. Z. WU, J. ZHOU, J. WANG, T. REGIER, F. WEI, and H. DAI. An Advanced Ni–Fe Layered Double Hydroxide Electrocatalyst for Water Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*. 2013 135 (23), 8452-8455. Prieiga per doi: [10.1021/ja4027715](https://doi.org/10.1021/ja4027715)
9. GORLIN. Y., and T. F. JARAMILLO. A Bifunctional Nonprecious Metal Catalyst for Oxygen Reduction and Water Oxidation. *Journal of the American Chemical Society* 2010 132 (39), 13612-13614. Prieiga per doi: [10.1021/ja104587v](https://doi.org/10.1021/ja104587v)
10. JIAO Y., Y. ZHENG, M. JARONIEC, and S. Z. QIAO. Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions. *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 2060-2086. Prieiga per doi: [10.1039/C4CS00470A](https://doi.org/10.1039/C4CS00470A)

11. REIER T., M. OEZASLAN, and P. STRASSER. Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials. *ACS Catal.* 2012, 2, 8, 1765-1772. Prieiga per doi: [10.1021/cs3003098](https://doi.org/10.1021/cs3003098)
12. DANILOVIC N., R. SUBBARAMAN, K. C. CHANG, S. H. CHANG, Y. J. KANG, J. SNYDER, A. P. PAULIKAS, D. STRMCNIK, Y. T. KIM, D. MYERS, V. R. STAMENKOVIC, and N. M. MARKOVIC. Activity–Stability Trends for the Oxygen Evolution Reaction on Monometallic Oxides in Acidic Environments. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 14, 2474-2478. Prieiga per doi: [10.1021/j2201061n](https://doi.org/10.1021/j2201061n)
13. PI Y., N. ZHANG, S. GUO, J. GUO, and X. HUANG. Ultrathin Laminar Ir Superstructure as Highly Efficient Oxygen Evolution Electrocatalyst in Broad pH Range. *Nano Lett.* 2016, 16, 7, 4424-4430. Prieiga per doi: [10.1021/acs.nanolett.6b01554](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01554)
14. SINGH A., and L. SPICCIA. Water oxidation catalysts based on abundant 1st row transition metals. *Coordination Chemistry Reviews.* 2013, 257, 2607– 2622. Prieiga per doi: [10.1016/j.ccr.2013.02.027](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.02.027)
15. DINCA M., Y. SURENDRANATH, and D. G. NOCERA. Nickel-borate oxygen-evolving catalyst that functions under benign conditions. *PNAS.* 2010, 107, 23, 10337-10341. Prieiga per doi: [10.1073/pnas.1001859107](https://doi.org/10.1073/pnas.1001859107)
16. KANAN, M. W., and D. G. NOCERA. In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co^{2+} . *Science.* 2008, 321, 1072–1075. Prieiga per doi: [10.1126/science.1162018](https://doi.org/10.1126/science.1162018).
17. REECE S. Y., J. A. HAMEL, K. SUNG, T. D. JARVI, A. J. ESSWEIN, J. J. H. PIJPERS, and D. G. NOCERA. Wireless Solar Water Splitting Using Silicon-Based Semiconductors and Earth-Abundant Catalysts. *Science.* 2011, 335, 6056, 645-648. Prieiga per doi: [10.1126/science.1209816](https://doi.org/10.1126/science.1209816)
18. RISCH M., K. KLINGAN, J. HEIDKAMP, D. EHRENBERG, P. CHERNEV, I. ZAHARIEVA, and H. DAU. Nickel-oxido structure of a water-oxidizing catalyst film. *Chem. Commun.* 2011, 47, 11912–11914. Prieiga per doi: [0.1039/c1cc15072c](https://doi.org/10.1039/c1cc15072c)
19. KANAN M. W., J. YANO, Y. SURENDRANTH, M. DINCA, V. K. YACHANDRA, and D. G. NOCERA. Structure and Valency of a Cobalt–Phosphate Water Oxidation Catalyst Determined by in Situ X-ray Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 39, 13692-13701. Prieiga per doi: [10.1021/ja1023767](https://doi.org/10.1021/ja1023767)

20. RAMON. J., and G. MASCAROS. Water Oxidation at Electrodes Modified with Earth-Abundant Transition-Metal Catalysts. *ChemElectroChem*. 2014, 2, 37-50. Prieiga per doi: [10.1002/celec.201402268](https://doi.org/10.1002/celec.201402268).
21. RISCH M. V. KHARE, I. ZAHARIEVA, L. GERENCSEK, P. CHERNEV, AND H. DAU. Cobalt–Oxo Core of a Water-Oxidizing Catalyst Film. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 20, 6936-6937. Prieiga per doi: [10.1021/ja902121f](https://doi.org/10.1021/ja902121f)
22. MCALPIN J. G., T. A. STICH, C. A. OHLIN, Y. SURENDRANTH, D. G. NOCERA, W. H. CASEY, and R. D. BRITT. Electronic Structure Description of a [Co(III)₃Co(IV)O₄] Cluster: A Model for the Paramagnetic Intermediate in Cobalt-Catalyzed Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 39, 15444-15452. Prieiga per doi: [10.1021/ja202320q](https://doi.org/10.1021/ja202320q)
23. GERKEN J. B., J. G. MCALPIN, J. Y. C. CHEN, M. L. RIGSBY, W. H. CASEY, R. D. BRITT, and S. S. STAHL. Electrochemical Water Oxidation with Cobalt-Based Electrocatalysts from pH 0–14: The Thermodynamic Basis for Catalyst Structure, Stability, and Activity. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 36, 14431-14442. Prieiga per doi: [10.1021/ja205647m](https://doi.org/10.1021/ja205647m)
24. MILES M. H., G. KISSEL, P. W. T. LU, and S. SRINIVASAN. Effect of Temperature on Electrode Kinetic Parameters for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions on Nickel Electrodes in Alkaline Solutions. *J. Electrochem. Soc.* 1976, 123, 3, 332-336. Prieiga per doi: [10.1149/1.2132820](https://doi.org/10.1149/1.2132820)
25. TRASATTI S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. *Electrochimica Acta*. 1984, 29, 11, 1503-1512. Prieiga per doi: [10.1016/0013-4686\(84\)85004-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)85004-5)
26. WANG X., H. LUO, H. YANG, P. J. SEBASTIAN, and S. A. GAMBOA. Oxygen catalytic evolution reaction on nickel hydroxide electrode modified by electroless cobalt coating. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2004, 29, 9, 967-972. Prieiga per doi: [10.1016/j.ijhydene.2003.05.001](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.05.001)
27. OLIVA P., J. LEONARDI, J. F. LAURENT, C. DELMAS, J. J. BRACONNIER, M. FIGLARZ, and A. GUIBERT. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides. *Journal of Power Sources*. 1982, 8, 2, 229-255. Prieiga per doi: [10.1016/0378-7753\(82\)80057-8](https://doi.org/10.1016/0378-7753(82)80057-8)
28. LU P. W. T., and S. SRINIVASAN. Electrochemical-Ellipsometric Studies of Oxide Film Formed on Nickel during Oxygen Evolution. *J. Electrochem. Soc.* 1978, 125, 9, 1416-1422. Prieiga per doi: [10.1149/1.2131689](https://doi.org/10.1149/1.2131689)

29. MARRANI A. G., V. NOVELLI, S. SHEENAN, D. P. DOWLING, and D. DINI. Probing the Redox States at the Surface of Electroactive Nanoporous NiO Thin Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014, 61, 143-152. Prieiga per doi: [10.1021/am403671h](https://doi.org/10.1021/am403671h)
30. SINGH A., S. L. Y. CHANG, R. K. HOCKING, U. BACH, and L. SPICCIA. Highly active nickel oxide water oxidation catalysts deposited from molecular complexes. *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 579-586. Prieiga per doi: [10.1039/C2EE23862D](https://doi.org/10.1039/C2EE23862D)
31. WU L. K., J. M. HU, J. Q. ZHANG, and C. N. CAO. A silica co-electrodeposition route to highly active Ni-based film electrodes. *J. Mater. Chem. A*. 2013, 1, 12885-12892. Prieiga per doi: [10.1039/C3TA12503C](https://doi.org/10.1039/C3TA12503C)
32. YEO B. S. and A. T. BELL. In Situ Raman Study of Nickel Oxide and Gold-Supported Nickel Oxide Catalysts for the Electrochemical Evolution of Oxygen. *J. Phys. Chem. C*. 2012, 116, 15, 8394-8400. Prieiga per doi: [10.1021/jp3007415](https://doi.org/10.1021/jp3007415)
33. LYONS M. E. G., R. L. DOYLEZ, I. GODWIN, M. O'BRIEN, and L. RUSSELL. Hydrous Nickel Oxide: Redox Switching and the Oxygen Evolution Reaction in Aqueous Alkaline Solution. *J. Electrochem. Soc.* 2012, 159,12, H932-H944. Prieiga per doi: [10.1149/2.078212jes](https://doi.org/10.1149/2.078212jes)
34. GAO M., W. SHENG, Z. ZHUANG, Q. FANG. S. GU, J. JIANG, and Y. YAN. Efficient Water Oxidation Using Nanostructured α -Nickel-Hydroxide as an Electrocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 19, 7077-7084. Prieiga per doi: [10.1021/ja502128j](https://doi.org/10.1021/ja502128j)
35. DINCA M., Y. SURENDRANTH, and D. G. NOCERA. Nickel-borate oxygen-evolving catalyst that functions under benign conditions. *PNAS*. 2010 ,107, 23 10337-10341. Prieiga per doi: [10.1073/pnas.1001859107](https://doi.org/10.1073/pnas.1001859107)
36. BEDIAKO D. K., Y. SURENDRANTH, and D. G. NOCERA. Mechanistic Studies of the Oxygen Evolution Reaction Mediated by a Nickel–Borate Thin Film Electrocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 9, 3662-3674. Prieiga per doi: [10.1021/ja3126432](https://doi.org/10.1021/ja3126432)
37. BEDIAKO D. K., B. L. KAISER, Y. SURENDRANTH, J. YANO, V. K. YACHANDRA, and D. G. NOCERA. Structure–Activity Correlations in a Nickel–Borate Oxygen Evolution Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 15, 6801-6809 Prieiga per doi: [10.1021/ja301018q](https://doi.org/10.1021/ja301018q)
38. SUN K., N. PARK, Z. SUN, J. ZHOU, J. WANG, X. PANG, S. SHEN, S. Y. NOH, Y. JING, S. JIN, P. K. L. YU, and D. WANG. Nickel oxide functionalized silicon for efficient photo-oxidation of water. *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 7872-7877. Prieiga per doi: [10.1039/C2EE21708B](https://doi.org/10.1039/C2EE21708B)

39. SINGH A., S. L. Y. CHANG, R. K. HOCKING, U. BACH, and L. SPICCIA. Anodic deposition of NiOx water oxidation catalysts from macrocyclic nickel(II) complexes. *Catal. Sci. Technol.* 2013, 3, 1725-1732. Prieiga per doi: [10.1039/C3CY00017F](https://doi.org/10.1039/C3CY00017F)
40. HAMANN T. W. Splitting water with rust: hematite photoelectrochemistry. *Dalton Trans.* 2012,41, 7830-7834. Prieiga per doi: [10.1039/C2DT30340J](https://doi.org/10.1039/C2DT30340J)
41. ZANDI O., B. M. KLAHR, and T. W. HAMANN. Highly photoactive Ti-doped α -Fe₂O₃ thin film electrodes: resurrection of the dead layer. *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 634-642. Prieiga per doi: [10.1039/C2EE23620F](https://doi.org/10.1039/C2EE23620F)
42. MIAO C., S. JI, G. XU, G. LIU, L. ZHANG, and C. YE. Micro-Nano-Structured Fe₂O₃:Ti/ZnFe₂O₄ Heterojunction Films for Water Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012, 4, 8, 4428-4433. Prieiga per doi: [10.1021/am3011466](https://doi.org/10.1021/am3011466)
43. DOYLE R. L., and M. E. G. LYONS. Redox and Oxygen Evolution Electrocatalytic Properties of Nafion and Single-Walled Carbon Nanotube/Hydrous Iron Oxide Composite Films. *Electrocatalysis.* 2014, 5, 114-124. Prieiga per doi: [10.1007/s12678-013-0176-8](https://doi.org/10.1007/s12678-013-0176-8)
44. LI Y., P. HASIN, and Y. WU. Ni_xCo_{3-x}O₄ Nanowire Arrays for Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Advanced Materials.* 2010, 22, 4, 1956-1929. Prieiga per doi: [10.1002/adma.200903896](https://doi.org/10.1002/adma.200903896)
45. CHEN. R., H. Y. WANG, J. MIAO, H. YANG, and B. LIU. A flexible high-performance oxygen evolution electrode with three-dimensional NiCo₂O₄ core-shell nanowires. *Nano Energy.* 2015, 11, 333-340. Prieiga per doi: [10.1016/j.nanoen.2014.11.021](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.021)
46. LI S., Y. WANG, S. PENG, L. ZHANG, A. M. A. ENIZI, H. ZHANG, X. SUN, and G. ZHENG. Co–Ni-Based Nanotubes/Nanosheets as Efficient Water Splitting Electrocatalysts. *Adv. En. Mat.* 2016, 6, 3. Prieiga per doi: [10.1002/aenm.201501661](https://doi.org/10.1002/aenm.201501661)
47. GAO X., H. ZHANG, Q. LI, X. YU, Z. HONG, X. ZHANG, C. LIANG, and Z. LIN. Hierarchical NiCo₂O₄ Hollow Microcuboids as Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water-Splitting. *Ang. Chem.* 2016, 55, 6, 6290-6294. Prieiga per doi: [10.1002/anie.201600525](https://doi.org/10.1002/anie.201600525)
48. YANG Y., H. FEI, G. RUAN, C. XIANG, and J. M. TOUR. Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution on Amorphous Nickel–Cobalt Binary Oxide Nanoporous Layers. *ACS Nano.* 2014, 8, 9, 9518-9523. Prieiga per doi: [10.1021/nn503760c](https://doi.org/10.1021/nn503760c)
49. GORLIN M., P. CHERNEV, J. F. ARAUJO, T. REIER, S. DRESP, B. PAUL, R. KRAHNERT, H. DAU, and P. STRASSER. Oxygen Evolution Reaction Dynamics, Faradaic Charge Efficiency, and the Active Metal Redox States of Ni–Fe Oxide Water Splitting

Electrocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 17, 5603-5614. Prieiga per doi: [10.1021/jacs.6b00332](https://doi.org/10.1021/jacs.6b00332)

50. FOMINYKH K., P. CHERNEV, I. ZAHARIEVA, J. SICKLINGER, G. STEFANIC, M. DOBLINGER, A. MULLER, A. POKHAREL, S. BOCKLEIN, C. SCHEU, T. BIEN, and D. F. ROHLFING. Iron-Doped Nickel Oxide Nanocrystals as Highly Efficient Electrocatalysts for Alkaline Water Splitting. *ACS Nano*. 2015, 9, 5, 5180-5188. Prieiga per doi: [10.1021/acsnano.5b00520](https://doi.org/10.1021/acsnano.5b00520)

51. SMITH R. D. L., M. PREVOT, R. D. FAGAN, S. TRUDEL, and C. P. BERLINGUETTE. Water Oxidation Catalysis: Electrocatalytic Response to Metal Stoichiometry in Amorphous Metal Oxide Films Containing Iron, Cobalt, and Nickel. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 31, 11580-11586. Prieiga per doi: [10.1021/ja403102j](https://doi.org/10.1021/ja403102j)

52. TROTOCHAUD L., J. K. RANNEY, K. N. WILLIAMS, and S. W. BOETTCHER. Solution-Cast Metal Oxide Thin Film Electrocatalysts for Oxygen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 41, 17253-17261. Prieiga per doi: [10.1021/ja307507a](https://doi.org/10.1021/ja307507a)

53. ZHY Y. P., C. GUO, Y. ZHENG, and S. Z. QIAO. Surface and Interface Engineering of Noble-Metal-Free Electrocatalysts for Efficient Energy Conversion Processes. *Acc. Chem. Res.* 2017, 50, 4, 915-923. Prieiga per doi: [10.1021/acs.accounts.6b00635](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00635)

54. MACIJAUSKIENĖ, B. The modification and properties of graphite felt electrodes. *KTU Doktoro disertacija*. Kaunas, 2017.

55. CASTANEDA L. F., F. C. WALSH, J. L. NOVA, and C. P. LEON. Graphite felt as a versatile electrode material: Properties, reaction environment, performance and applications. *Electrochimica Acta*. 2017, 258, 1115-1139. Prieiga per doi: [10.1016/j.electacta.2017.11.165](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.165)

56. LE, T. X. H., M. BECHELANY, and M. CRETIN. Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: A review. *Carbon*. 2017, 122, 564-591. Prieiga per doi: [10.1016/j.carbon.2017.06.078](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.078)

57. MINKE. C., U. KUNZ, and T. TUREK. Carbon felt and carbon fiber - A techno-economic assessment of felt electrodes for redox flow battery applications. *Journal of Power Sources*. 2017, 342, 116-124. Prieiga per doi: [10.1016/j.jpowsour.2016.12.039](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.039)

58. GONZALEZ. Z., C. FLOX, C. BLANCO, M. GRANDA, J. R. MORANTE, R. MENENDEZ, and R. SANTAMARIA. Outstanding electrochemical performance of a graphene-modified graphite felt for vanadium redox flow battery application. *Journal of Power Sources*. 2017, 338, 155-162. Prieiga per doi: [10.1016/j.jpowsour.2016.10.069](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.069)

59. PARK, J. J., J. H. PARK, O. O. PARK, and J. H. YANG. Highly porous graphenated graphite felt electrodes with catalytic defects for high-performance vanadium redox flow batteries produced via NiO/Ni redox reactions. *Carbon*. 2016, 110, 17-26. Prieiga per doi:[10.1016/j.carbon.2016.08.094](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.094)
60. JIANG, H. R., M. C. WU, Y. X. REN, and T. S. ZHAO. Towards a uniform distribution of zinc in the negative electrode for zinc bromine flow batteries. *Applied Energy*. 2018, 213, 366-374. Prieiga per doi:[10.1016/j.apenergy.2018.01.061](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.061).
61. WANJUN, J. and C. DONGHUA. Mechanism of Thermal Decomposition of Cobalt Acetate Tetrahydrate. *Chem. Pap.* 2007, 61, 329-332. Prieiga per doi:[10.2478/s11696-007-0042-3](https://doi.org/10.2478/s11696-007-0042-3)
62. HUSSEIN, G. A. M., A. K. H. NOHMAN, and K. M. A. ATTYIA. Characterization of the Decomposition Course of Nickel Acetate Tetrahydrate in Air. *Journal of Thermal Analysis*. 1994, 42, 1155-1165. Prieiga per doi:[10.1007/BF02546925](https://doi.org/10.1007/BF02546925)
63. JEWUR, S.S and J. C. KURIACOSE. Studies On The Thermal Decomposition Of Ferric Acetate. *Thermochimica Acta*. 1977, 19, 195-200. Prieiga per doi: [10.1016/0040-6031\(77\)85107-1](https://doi.org/10.1016/0040-6031(77)85107-1)
64. ZHANG, L., X. WANG, S. WU, Z. G. SHAO, S. LIU, H. WANG, and A. CHEN. Characterization and optimization of graphite felt/BP2000 composite electrode for the H₂/Br₂ fuel cell. *RSC Adv*. 2016, 6, 12669–1267. Prieiga per doi:[10.1039/c5ra28015j](https://doi.org/10.1039/c5ra28015j)
65. RASHAD, M., M. RUSING, G. BERTH. K. LISCHKA, and A. PAWLIS. CuO and Co₃O₄ Nanoparticles: Synthesis, Characterizations, and Raman Spectroscopy. *Journal of Nanomaterials*. 2013, 1-6. Prieiga per doi:[10.1155/2013/714853](https://doi.org/10.1155/2013/714853)
66. QIAO, H., Z. WEI, H. YANG, L. ZHU, and X. YAN. Preparation and Characterization of NiO Nanoparticles by Anodic Arc Plasma Method. *Journal of Nanomaterials*. 2008, 1-5. Prieiga per doi:[10.1155/2009/795928](https://doi.org/10.1155/2009/795928)
67. M. ZAINURI. Hematite from Natural Iron Stones as Microwave Absorbing Material on X-Band Frequency Ranges. *Materials Science and Engineering* 2017, 196. Prieiga per doi:[10.1088/1757-899X/196/1/012008](https://doi.org/10.1088/1757-899X/196/1/012008)
68. BARALDI, P. Thermal behavior of metal carboxylates: III-metal acetates. *Spectrochimica Acta*. 1982, 38A, 51-55. Prieiga per doi: [10.1016/0584-8539\(82\)80176-1](https://doi.org/10.1016/0584-8539(82)80176-1)
69. NARDELI, J. V., A. H. ARAKAKI, T. A. D. COLMAN, I. CABRINI, J. A. TEIXEIRA, C. T. CARVALHO, and E. J. ARRUDA. Synthesis and Biological Activity of Fe (III) Acetate for Microbial Control at Breeding Sites of *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae). *Orbital: Electron. J. Chem.* 2018, 10, 407-417. Prieiga per doi: [10.17807/orbital.v10i5.1135](https://doi.org/10.17807/orbital.v10i5.1135)