

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO
CHEMIJOS INSTITUTAS

Ala Chodosovskaja

NANOSTRUKTŪRINIMO ĮTAKA KOBALTO
OKSIDO PSEUDOTALPAI

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2012

Disertacija rengta 2006-2011 metais Chemijos institute

Mokslinis vadovas:

**Prof. habil. dr. Eimutis Juzeliūnas (Fizinų ir technologijos mokslų centro
chemijos institutas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P)**

Padėka

Norėčiau išreikšti ypatingą padėką savo disertacinio darbo vadovui prof. habil. dr. Eimučiui Juzeliūnui už suteiktas žinias, už idėjas, pastabas, skirtą brangų laiką ir didelę toleranciją, kurią jaučiau visų studijų doktorantūroje metu. Esu giliai dėkinga dr. Svetlanai Lichušinai už visokeriopą paramą ir vertingas konsultacijas. Už pritarimą ir palaikymą dėkoju visiems elektrocheminės medžiagotyros skyriaus darbuotojams, o ypatingai: dr. Konstantinui Leinartui už kvarco kristalo mikrogravimetrinius tyrimus, dr. Vitalijai Jasulaitienei už rentgeno fotoelektronų spektroskopijos tyrimus, dr. Algiui Selskiui už skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimus ir konsultacijas, dr. Benjaminui Šebekai už naudingus patarimus.

Už suteiktą finansinę paramą disertacijos rengimo metu dėkoju Lietuvos valstybiniam mokslo ir studijų fondui.

Taip pat dėkoju visiems, kurie tiesiogiai ar netiesiogiai padėjo rengiant disertaciją.

TURINYS

| | |
|---|----|
| 1. ĮVADAS | 6 |
| 2. LITERATŪROS APŽVALGA | 10 |
| 2.1. Elektrocheminiai kondensatoriai..... | 10 |
| 2.2. Elektrocheminiai dvigubojo sluoksnio kondensatoriai..... | 12 |
| 2.2.1. Anglies elektrodai..... | 18 |
| 2.3. Pseudokondensatoriai | 21 |
| 2.3.1. Pseudotalpos elektrocheminė prigimtis..... | 22 |
| 2.3.2. Elektrocheminiai metalų oksidų kondensatoriai..... | 24 |
| 2.3.2.1. Rutenio oksido elektrodai..... | 24 |
| 2.3.2.2. Kitų metalų oksidų elektrodai..... | 29 |
| 2.3.2.3. Kobalto oksido elektrodai..... | 30 |
| 2.3.2.4. Metalų oksidų kompozicijos..... | 33 |
| 3. DARBO METODIKA | 36 |
| 3.1. Co dangų formavimas..... | 36 |
| 3.2. Elektrodų gaminimas..... | 36 |
| 3.2.1. Oksidinio sluoksnio formavimas..... | 36 |
| 3.2.2. Co-Ru elektrodų gaminimas..... | 37 |
| 3.3. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM)..... | 37 |
| 3.4. Ciklinė voltamperometrija..... | 38 |
| 3.5. Elektrocheminė kvarco kristalo mikrogravimetrija..... | 39 |
| 3.6. Rentgeno fotoelektronų spektroskopija | 41 |
| 4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS | 42 |
| 4.1. Nanostruktūrinio Co formavimas ir tyrimas EKKM metodu..... | 42 |
| 4.2. Kobalto hidro/oksido elektrocheminis formavimas ant nanostruktūrinio Co substrato. Voltamperometriniai ir EKKM tyrimai | 45 |

| | |
|--|-----------|
| 4.3. Kobalto hidro/oksido elektrocheminis formavimas ant metalurginio Co ir magnetroninės-plazminės dangos. Voltamperometriniai ir EKKM tyrimai..... | 57 |
| 4.4. Kobalto hidro/oksido susidarymo ypatumai esant skirtingoms OH koncentracijoms ir potencialo skleidimo greičiams..... | 62 |
| 4.5. Elektrocheminis kobalto hidro/oksido formavimas iš kobalto nitrato tirpalų | 67 |
| 4.6. Kobalto hidro/oksido ir kobalto sulfido kompozicija..... | 71 |
| 4.7. Co-Ru kompozicijos formavimas, voltamperometriniai tyrimai..... | 78 |
| 5. IŠVADOS..... | 86 |
| LITERATŪRA..... | 88 |
| MOKSLINIŲ DARBŲ SĄRAŠAS..... | 95 |

1. ĮVADAS

Aukšto našumo elektrocheminių energijos kaupiklių kūrimas pastaraisiais metais tapo svarbia elektrochemijos mokslo ir technologijų aktualija, visų pirma, dėl padidėjusio šių įrenginių poreikio portatyviniuose ir telekomunikacijos prietaisuose bei elektriniuose ir hibridiniuose varikliuose. Elektrocheminiai kondensatoriai (angl. *Supercapacitors*) plačiai naudojami elektriniuose prietaisuose karo, aviacijos, kosmoso, medicinos pramonėje, o taip pat buitinės technikos gamyboje.

Elektrocheminiai kondensatoriai – tai elektrocheminiai energijos šaltiniai, skirti greitam energijos kaupimui ir atpalaidavimui. Jie pasižymi didesne galia, ilgesniu savaiminio išsikrovimo laiku ir didesniu darbo ciklų skaičiumi nei tradicinės elektrocheminės baterijos. Pagal energijos kaupimo būdą elektrocheminiai kondensatoriai skirstomi į elektrocheminius dvigubojo elektros sluoksnio kondensatorius ir redoks superkondensatorius.

Efektyvūs superkondensatoriai daugiausia gaminami iš rutenio oksido, kuris iš kitų metalų oksidų išsiskiria bene didžiausia specifine talpa. Tačiau, šis oksidas turi esminį trūkumą: jo platesnis komercializavimas yra ribotas dėl didelio brangumo. Aukšta rutenio oksido kaina lemia tai, kad jis kol kas panaudojamas daugiausia tik tose srityse, kur reikalingas stiprus elektros srovės impulsas – robototeknikoje, brangiuose hibridiniuose varikliuose (automobiliuose).

Pigesnių metalų oksidų, pasižyminčių geromis talpinėmis charakteristikomis, paieška yra svarbi šių dienų elektrocheminės medžiagotyros aktualija. Bene plačiausiai buvo tyrinėjami mangano bei nikelio oksidai, tačiau jie nepasižymėjo pakankamai geromis talpinėmis charakteristikomis.

Pastaraisiais metais taip pat aktyviai tiriamas kobalto oksidas. Šis oksidas yra žymiai pigesnis už rutenio oksidą, jis yra palyginti netoksiškas, preliminarūs tyrimai rodo jo aukštą redoks reakcijų našumą. Tai lemia kobalto oksido perspektyvumą aukšto našumo kondensatorių gamyboje.

Mes savo darbe siekėme pasiūlyti palyginti paprastus ir todėl ekonomiškai efektyvius metodus, leidžiančius ženkliai padidinti kobalto oksidų pseudotalpas.

Pagrindinis **darbo tikslas** ištirti kobalto oksidų elektrocheminę nanogravimetrinę elgseną šarminėje terpėje ir sukurti padidintos elektrocheminės talpos kobalto oksido struktūras, panaudojant Co substrato elektrocheminį nanostruktūrinimą, o taip pat sulfidines bei Co-Ru kompozicijas.

Uždaviniai:

- ✓ Parinkti optimaliausias elektrocheminio nusodinimo sąlygas, leidžiančias gauti nanostruktūrinę Co dangą, pasižyminčią dideliu tikroju paviršiaus plotu;
- ✓ Įvertinti kobalto substrato nanostruktūrinimo įtaką Co hidro/oksidų pseudotalpai;
- ✓ Nustatyti $\text{Co(OH)}_2\text{-CoS}$, bei Co-Ru kompozicijos pseudotalpines charakteristikas ir įvertinti jų priklausomybę nuo Co dangos nanostruktūrinimo ypatumų.

Ginamieji teiginiai:

- ✓ Elektrocheminis Co nanostruktūrinimas (nanopluoštinė struktūra) ženkliai padidina elektrodo tikrąjį paviršiaus plotą ir jo elektrocheminę talpą.
- ✓ Co hidro/oksidų, suformuotų ant elektrochemiškai nusodintos nanostruktūrinės Co dangos, elektrocheminė talpa yra maždaug 5

kartus didesnė nei ant mechaniniu būdu apdoroto metalurginio kobalto.

- ✓ Kobalto sulfido įterpimas į kobalto hidroksidą ir gautos kompozicijos išskatinimas ženkliai padidina sistemos pseudotalpą.
- ✓ Co-Ru kompozicija, suformuota ant nanostruktūrinio Co substarto, pasižymi ypatingai didele pseudotalpa, kurią lemia Ru(III) elektrocheminė sąveika su nanostruktūriniu Co substratu.

Mokslinis naujumas:

Darbe parodyta, kad Co gali sudaryti nanopluoštinę struktūrą, elektrochemiškai nusodinant metalą iš šarminio tirpalo. Nustatyta, kad toks paviršiaus nanostruktūrinimas padidina tikrąjį paviršiaus plotą ir, tuo pačiu, suformuotų oksidų elektrocheminę talpą.

Anodinės poliarizacijos būdu suformuoti kobalto hidro/oksido sluoksniai pasižymi gerai išreikštomis redukcijos-oksidacijos srovėmis, kurias lemia daugiapakopė krūvio pernaša: Co – Co(II) – Co(III) – Co(IV). Pirmoji krūvio pernašos stadija pasižymi elektrodo masės augimu, tuo tarpu, likusios stadijos elektrodo masei įtakos praktiškai neturi.

Eksperimentiniais rezultatais patvirtinta, kad Co dangos nanostruktūrinimas padidina suformuotą ant tokio substrato kobalto oksidų talpą maždaug 5 kartus.

Nustatyta, kad sulfidinė kompozicija, suformuota ant nanostruktūrinės Co dangos (18 at.% S), pasižymi iki 3 kartų didesne pseudotalpa, palyginus su sistema be sulfidų.

Pasiūlytas naujas kobalto hidro/oksido, pasižyminčio labai geromis pseudotalpinėmis charakteristikomis, formavimo būdas, kurio esmė –

sulfidinės kompozicijos Co(OH)_2 - CoS formavimas ir jos kaitinimas aukštoje temperatūroje.

Nustatyta, kad ypač didelė pseudotalpa ($\sim 1200 \text{ F g}^{-1}$) pasižymi Co-Ru kompozicija, suformuota ant nanostruktūrinio Co substrato.

Praktinė vertė:

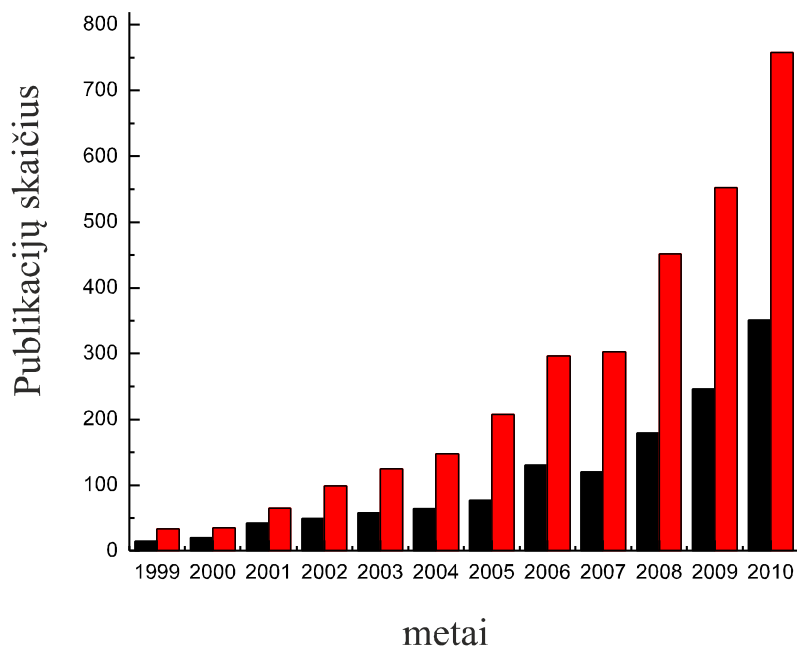
Parodytos galimybės, kaip galima ženkliai pagerinti kobalto hidro/oksidinių struktūrų pseudotalpines charakteristikas, kurios yra svarbios, siekiant sukurti pigius ir našius elektrocheminius kondensatorius.

2. LITERATŪROS APŽVALGA

2.1. Elektrocheminiai kondensatoriai

Elektrocheminiai kondensatoriai, superkondensatoriai, ultrakondensatoriai (angl. *supercapacitors*) – tai pavadinimai elektrocheminių energijos šaltinių, skirtų greitam energijos kaupimui ir atpalaidavimui [1]. Superkondensatoriai yra alternatyva elektrocheminėms baterijoms ir akumuliatoriams.

Susidomėjimas elektrocheminiais kondensatoriais pastaruoju metu žymiai išaugo dėl pažangos nanotechnologijose bei geresnio jų veikimo principo supratimo [2]. Per pastaruosius 3 metus publikacijų skaičius šioje srityje padidėjo net 6 kartus [3] (2.1 pav.).



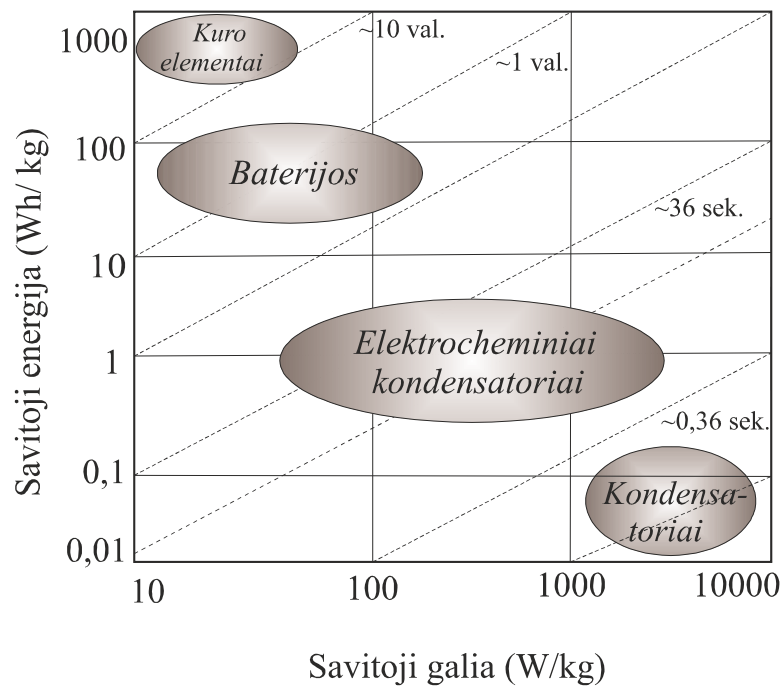
2.1 pav. Publikacijų skaičiaus dinamika per pastaruosius 10 metų.

■ - publikacijos, kurių tekste paminėti žodžiai: *supercapacitors*, *supercapacitance*, *supercapacitive behaviour* ir t.t.;

■ - publikacijos, kurių pavadinime yra žodis: *supercapacitor* [Database: Web of Science ISI Web of knowledge 2011.03]

Savitoji galia ir savitoji energija yra bene svarbiausios savybės, pagal kurias įvertinamas superkondensatorių efektyvumas bei palyginimas su kitais energijos kaupikliais.

Pagal eksploatacinių savybių kokybę (efektyvumą) superkondensatoriai užima tarpinę padėtį tarp baterijų ir elektrinių kondensatorių. Įvairių elektrocheminių prietaisų eksploatacinėms savybėms palyginti yra naudojama Ragone diagrama (2.2 pav.).



2.2 pav. Elektros energijos kaupiklių charakteristikų palyginimas (Ragone diagrama).

Diagramoje pavaizduota savitosios energijos (Wh kg^{-1}) priklausomybė nuo savitosios galios (W kg^{-1}). Punktyrinės linijos nuolinkis parodo, per kiek laiko išsikrauna/įsikrauna kondensatoriai, kurių galios ir energijos santykis charakterizuojamas šia linija. Savitoji galia (P) ir savitoji energija (E) yra išreiškiamos lygtimis:

$$P = \frac{U \times I}{m} \quad (2.1.)$$

$$E = \frac{U \times I \times t}{m} \quad (2.2.)$$

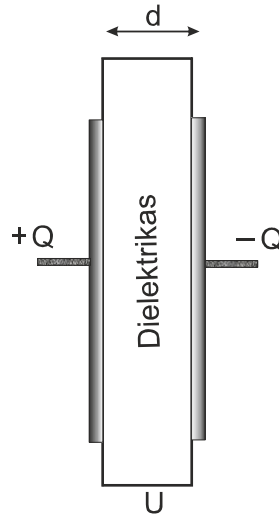
E – energija (Wh kg^{-1}), P – galia (W kg^{-1}), U – įtampa (V), I – srovės stipris (A), t – laikas (s), m – masė (kg).

Superkondensatorių ar elektrocheminių kondensatorių savitoji energija yra net keletą eilių didesnė, palyginus su elektriniais kondensatoriais (dėl to naudojamas priešdėlis “super” arba “ultra”). Superkondensatorių savitoji galia yra didesnė nei baterijų ar kuro elementų, tačiau mažesnė, nei kondensatorių galia. Lyginant su baterijomis, svarbiausi superkondensatorių pranašumai yra šie: didesnė savitoji galia ($> 500 \text{ W kg}^{-1}$), labai geras grįžtamumas (90-95 %) (šiam darbe sąvoka „grįžtamumas“ yra naudojama proceso „apgėžiamumo“ prasme, o ne kaip tradiciškai elektrochemijoje Nernsto lygtyje) ir ilgas gyvavimo laikas ($>10^5$ ciklų). Jų talpa elektrodo tūrio vienetui yra iki 200 kartų didesnė nei elektrinių kondensatorių [1]. Šios savybės lėmė superkondensatorių panaudojimą įvairiose srityse: elektronikoje, hibridiniuose automobiliuose, nepertraukiamos energijos tiekimo įrenginiuose ir fotoelektros energijos kaupikliuose [4].

2.2. Elektrocheminiai dvigubojo elektros sluksnio kondensatoriai

Pagal energijos kaupimo būdą elektrocheminiai kondensatoriai skirstomi į elektrocheminius dvigubojo sluksnio superkondensatorius ir redoks superkondensatorius (pseudokondensatorius) [1].

Elektriniai kondensatoriai – tai sistemos, sudarytos iš elektrodų atskirtų dielektriko sluoksniu, kurios turi savybę kaupti elektrinę energiją tarpelektrodiniame elektros lauke (2.3 pav.).



2.3 pav. Plokščiasis kondensatorius: kur U – įtampa tarp elektrodų, d – atstumas tarp elektrodų, $+Q$, $-Q$ – elektrodų krūviai.

Elektrodo elektros krūvis Q yra proporcingas įtampai U tarp elektrodų ir jo talpai:

$$Q = CU \quad (2.3.)$$

Kondensatoriaus gebėjimas kaupti krūvį vadinamas elektrine talpa C . Talpa C apibūdinama elektros krūviu, kai įtampa yra vienas voltas:

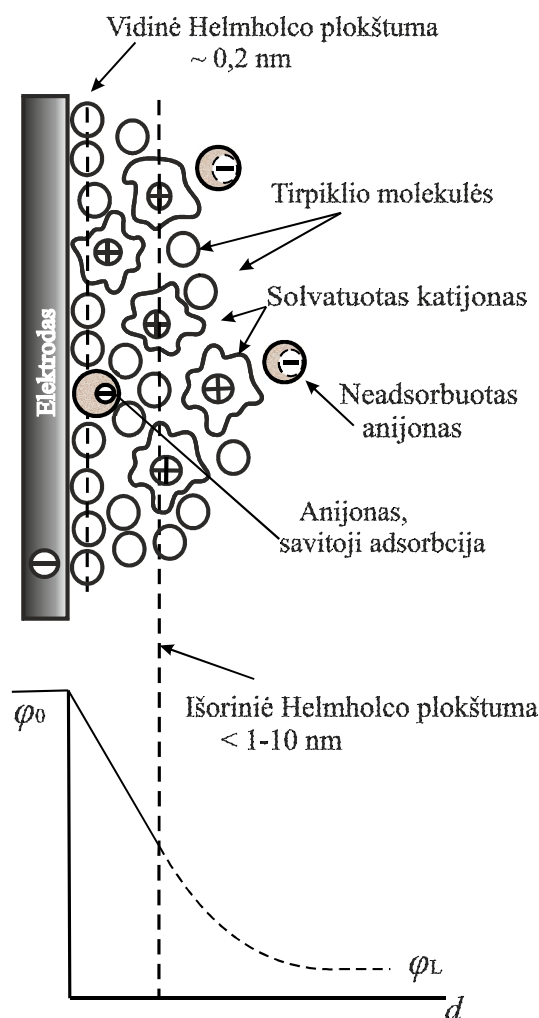
$$C = Q/U \quad (2.4.)$$

Kondensatoriaus talpa pirmiausia priklauso nuo elektrodų formos ir matmenų, jų tarpusavio padėties, taip pat nuo dielektriko, skiriančio plokšteles, savybių ir yra išreiškiama lygtimi:

$$C = \frac{\varepsilon A}{4\pi d} \quad (2.5.)$$

ε - dielektrinė konstanta, A - elektrodo paviršiaus plotas, d – atstumas tarp elektrodų.

Elektrocheminiai dvigubojo elektros sluoksnio kondensatoriai kaupia energiją panašiai kaip elektriniai kondensatoriai (2.3 pav.), t.y. atskiriant priešingo ženklo krūvininkus. Tačiau, dvigubojo elektros sluoksnio kondensatoriai gali sukaupti žymiai daugiau energijos (masės ar tūrio vienetui) nei elektriniai kondensatoriai.



2.4 pav. Dvigubojo elektros sluoksnio struktūra.

Visų pirma taip yra dėl labai mažo atstumo tarp priešingo ženklo krūvininkų elektriniame dvigubajame sluoksnyje, kuris dar vadinamas Helmholtz sluoksniu. Dvigubasis elektros sluoksnis yra lokalizuotas tarpfazyje metalas/elektrolitas, ir jame yra maksimalus krūvio tankis (2.4 pav.).

Efektyvūs dvigubosios elektros sluoksniu kondensatoriai pasižymi dideliu tikroju (ne geometriniu) elektrodų paviršiaus plotu, kuris lemia didelį krūvininkų kiekį (2.5 pav.) [5].

Elektrocheminiuose dvigubosios elektros sluoksniu kondensatoriuose įkrovimo/iškrovimo metu nevyksta negrįžtami procesai ir elektrodo fazinė būsena nesikeičia. Tuo tarpu baterijose vyksta nepageidaujamos šalutinės reakcijos, kurių metu aktyviosios cheminės medžiagos virsta neaktyviomis. Pavyzdžiui, švino rūgštinėse baterijose švino dioksidas ir švinas gali virsti švino sulfatu, dėl to sumažėja aktyviosios medžiagos kiekis ir, tuo pačiu, sutrumpėja baterijos gyvavimo laikas. Pastarasis yra apibūdinamas ciklų skaičiumi, per kurį kondensatoriaus talpa sumažėja iki 80 % pradinės talpos.

Superkondensatorių principinė konstrukcija yra panaši į baterijų: juos sudaro elektrodai, elektrolitas ir jonams pralaidus separatorius (2.5 pav.).

Jei superkondensatorių sudaro atskirų celių seka, tai bendra talpa (C) gali būti išreikšta kaip nuosekliai sujungtų celių elektrodų talpų suma:

$$C = \left[\sum_{i=1}^n \frac{1}{C_i} \right]^{-1} = \frac{C_i}{n} \quad (2.6.)$$

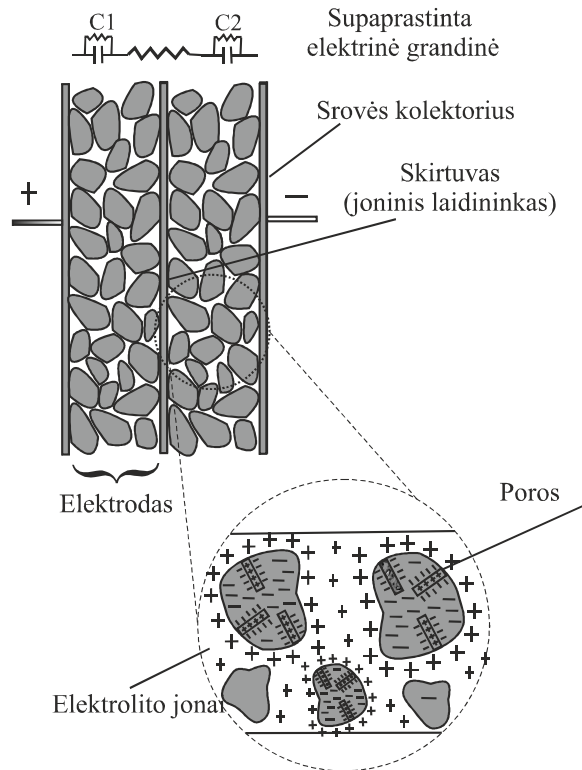
C - elektrodų talpa, F ; n – celių skaičius.

Superkondensatorių energija ir galia yra apskaičiuojamos pagal formules [6]:

$$E = E_i = \frac{1}{2} \frac{C_i}{n} (nU_i)^2 = \frac{1}{2} CU^2 \quad (2.7.)$$

$$P = \frac{U^2}{2R} \quad (2.8.)$$

C - elektrodų talpa (F), U - įtampa (V), R - nuosekliai sujungtų elementų ekvivalentinė varža (Ω), n – celių skaičius.



2.5 pav. Elektrocheminio dvigubojo elektros sluoksnio kondensatoriaus principinė konstrukcija.

Elektrocheminiuose dvigubojo elektros sluoksnio kondensatoriuose faradėjiniai procesai tarpfazio riboje nevyksta, todėl energija kaupiama labai greitai. Dėl šios priežasties elektrocheminiai dvigubojo elektros sluoksnio kondensatoriai pasižymi dideliu stabilių ciklų skaičiumi: jie gali būti įkrauti/iškrauti iki 500 000 kartų [6].

Pramoniniu būdu gaminamuose superkondensatoriuose, skirtingai nuo baterijų, nenaudojami tokie toksiški metalai kaip švinas, kadmis ir gyvsidabris

bei kitokios pavojingos medžiagos. Elektrolitai dažniausiai yra gaminami iš vandeninių sieros rūgšties ar natrio šarmo tirpalų.

Elektrocheminiai kondensatoriai gali būti klasifikuojami pagal: (i) elektrolito tipą (vandeniniai, nevandeniniai); (ii) elektrodo medžiagą (anglis, metalo oksidas, polimeras); (iii) veikimo principą (dvigubojo elektros sluoksnio talpos, redoks pseudotalpos bei hibridiniai).

Superkondensatoriaus talpa priklauso nuo elektrodo medžiagos charakteristikų, visų pirma, nuo tikrojo paviršiaus ploto, kurį savo ruožtu lemia porų dydis, geometrija ir porų išsidėstymo ypatumai. Taip pat svarbus veiksnys yra darbinė įtampa, kuri apsprendžia superkondensatoriaus savitąją energiją ir galią (žr. lygtis 2.7. ir 2.8.).

Superkondensatorių maksimali darbinė įtampa priklauso nuo elektrolito prigimties. Vandeniniai elektrolitai (pvz., KOH, H₂SO₄) pasižymi dideliu joniniu laidumu, tačiau pagrindinis jų trūkumas – gana siauras elektrocheminis langas, t.y. potencialų intervalas, kuriame nevyksta elektrocheminis elektrolito skaidymas.

Nevandeninių elektrolitų (pvz. acetonitrilo ir propilenkarbonato), elektrocheminis langas yra žymiai platesnis (3 V - 5 V) negu vandeninių. Todėl nevandeninių superkondensatorių savitoji energija žymiai didesnė (proporcingai U^2 (2.7.)). Kita vertus, šių elektrolitų elektrinė varža yra ženkliai didesnė, palyginus su vandeniniais elektrolitais. Konkretus elektrolito pasirinkimas priklauso nuo savitosios energijos ar savitosios galios poreikio.

Superkondensatoriaus savitoji galia yra atvirkščiai proporcinga jo vidinei varžai (2.8.). Kondensatoriaus vidinę varžą R_c sudaro: (i) elektrodo medžiagos elektrinė varža; (ii) elektrodo ir srovės kolektoriaus sąlyčio varža; (iii) joninė varža, pasireiškianti judant (difunduojant) jonams per elektrodo poras; (iv) separatoriaus joninė varža; v) elektrolito varža. Taigi bendra varža yra lygi:

$$R_c = R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 \quad (2.9.)$$

2.2.1. Anglies elektrodai

Dvigubojo elektros sluoksnio kondensatoriai yra labiausiai paplitusi elektrocheminių kondensatorių rūšis. Šie superkondensatoriai dažniausiai yra gaminami iš anglies. Naudojamos šios anglies formos: aktyvintoji anglis, dujų suodžiai, anglies pluoštai, aerogeliai, kserogeliai, fulerenai ir nanostruktūriniai anglies dariniai [6].

Kai *Novoselov* ir kt. [7] išrado grafeną (už šį atradimą 2010 metais autoriams buvo skirta Nobelio premija), buvo pradėtas tyrinėti jo panaudojimas superkondensatorių gamybai. Grafeną sudaro anglies atomų monosluoksnis. Jis pasižymi labai dideliu paviršiaus plotu (iki $2063 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Grafenas pasižymi unikaliomis fizikinėmis, cheminėmis ir mechaninėmis savybėmis, pavyzdžiui dideliu mechaniniu tvirtumu ir ypatingu laidumu. Grafenas yra gaunamas iš grafito, kuris yra plačiai paplitęs ir pigus. Taigi, grafenas gali būti taikomas kuro elementuose ir baterijose. Autoriai [8] panaudojo modifikuotą grafeną superkondensatoriuose ir pasiekė specifinę talpą 135 F g^{-1} .

Anglis gali būti naudojama ne tik elektrodų gamybai, bet taip pat ir kaip elektrai laidūs priemaiša, elektronų pernašos katalizatorius, aktyviųjų medžiagų surišimo priemonė bei aktyvumo, paviršiaus ploto ir talpos reguliatorius [10].

Pagrindiniai anglinių medžiagų privalumai – didelis tikrasis paviršiaus plotas, tvarkingas porų išsidėstymas ir dydžių pasiskirstymas, drėkstumumas ir elektrinis laidumas, palyginti žema kaina. Be to, anglis yra chemiškai stabili plačiame temperatūrų intervale ir įvairiose terpėse (nuo stipriai rūgštinių iki šarminių). Anglis pasižymi alotropinių atmainų ir struktūrinių formų įvairove [10].

Siekiant užtikrinti superkondensatorių elektrodų aktyvumą, dažniausiai yra naudojama aktyvintoji anglis. Ji yra gana pigi ir nesunkiai išgaunama. Anglinių medžiagų specifinis paviršiaus plotas gali siekti iki $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Anglies paviršiaus plotas yra įvertinamas dujų (dažniausiai azoto) absorbcijos metodu (BET) [11]. BET koncepcijoje yra daroma prielaida, kad azoto molekulių pasiekiamas paviršiaus plotas yra lygus elektrolito jonų

pasiekiamam plotui. Tačiau, elektrolito jonams, ypač didesniems, yra sunkiau prasiskverbti į poras, nei dujoms (ypač tai pasakytina apie mikroporas, kurių dydis yra $d < 2$ nm).

Jonų mobilumas anglies mikroporose gali būti iki 10 kartų mažesnis negu tirpalo tūryje, todėl yra svarbus tinkamas porų dydžių pasirinkimas. Pagal IUPAC rekomendacijas, mikroporos yra mažesnės nei 2 nm, mezoporos 2-50 nm, makroporos didesnės nei 50 nm. Cheminėms funkcinėms medžiagoms patartina naudoti terminą „nano-porėta“, kai porų diametras yra 1-100 nm. Superkondensatorių elektrodų gamybai labiausiai tinka mezoaktyvios medžiagos, nes jos padidina adsorbuoto elektrolito kiekį, tuo pat metu didesni jonai (pvz., SO_4^{2-}) sunkiau patenka į mezoporas ir netrukdo protonų mainų reakcijoms. Mezoaktyvios medžiagos leidžia pasiekti didesnes talpas dėl jų tvarkiosios struktūros [12,13]. Tačiau, pastaruoju metu pasirodė duomenys, kad didelės talpas taip pat galima gauti ir panaudojus medžiagas, kurių poros mažesnis už solvatuoto jono dydį (nuo 0,6 iki 2,25 nm) [14]. Šie rezultatai paneigia plačiai paplitusią nuomonę, kad porose, mažesnėse negu solvatuoto jono dydis, krūviai kauptis negali.

Endo ir kt. [15] plačiai tyrinėjo aktyvintosios anglies porų dydžio ir paviršiaus ploto įtaką elektrinei talpai vandeniniuose ir nevandeniniuose elektrolituose. Nustatyta, kad elektrocheminio dvigubojo elektros sluoksnio kondensatoriaus talpa visų pirma priklauso nuo elektrolito jono ir porų skersmens santykio.

Kitas labai svarbus superkondensatorių efektyvumo faktorius yra elektrodų medžiagos laidumas. Anglies elektrinės savybės priklauso nuo jos struktūros, kuri, savo ruožtu, priklauso nuo medžiagos gavimo būdo. Gaminant elektrodus iš aktyvintosios anglies miltelių naudojami rišikliai, dažniausiai polimerinės medžiagos. Pernelyg didelis polimerinių medžiagų kiekis gali padidinti elektrodo varžą ir, tuo pačiu, sumažinti savitąją galią [16].

Anglies medžiagų aktyvumas padidinamas jas oksidinant sieros ir azoto rūgščių mišinyje. Ant anglies dalelių paviršiaus susidaro karboksilinės grupės, kurios padidina paviršiaus drėkstumą ir taip padidina elektrodas/elektrolitas

sąlyčio paviršių. Šios funkcinės grupės taip pat gali dalyvauti elektrocheminėse reakcijose ir padidinti elektrodo talpą dėl pseudotalpos efekto [3].

Pastaruoju metu ypač didelis dėmesys skiriamas anglies nanovamzdelių (*angl.* „*nanotubes*“) panaudojimui superkondensatorių gamyboje [17,18]. Nanovamzdeliai ir nanosiūlai yra gaminami kataliziškai skaidant (pvz. Fe, Ni, Co paviršiuje) angliavandenilius aukštoje temperatūroje. Anglies nanovamzdelių savitoji talpa labai priklauso nuo jų morfologijos ir grynumo. Elektrolito jonai gali lengvai patekti į anglies nanovamzdelių vidų, kuris yra kelių nm dydžio. Nanovamzdelių struktūros plotas padidėja jiems susipynus sudarant mezoporų tinklą [19]. Elektrodo, pagamintų iš daugiasienių anglies nanovamzdelių savitoji talpa gali būti 4-135 F g⁻¹ [20]. Elektrochemiškai oksiduojant daugiasienius anglies nanovamzdelius galima padidinti savitąją talpą dešimteriopai (nuo 32, F g⁻¹ iki 335, 2 F g⁻¹) [21]. Elektrocheminės oksidacijos metu savitasis paviršiaus plotas padidėja, nes „atidaromi“ vamzdelių galai.

Elektrodų iš anglies nanovamzdelių ir aktyvintosios anglies talpų palyginimas [22] parodė, kad elektrodai iš aktyvintosios anglies dėl didesnio tankio turi žymiai didesnę talpą. Literatūroje nurodoma didžiausia anglies nanovamzdelių savitoji talpa sudaro 180 F g⁻¹, tuo tarpu aktyvintosios anglies elektrodų talpa vandeniniuose elektrolituose gali siekti iki 300 F g⁻¹ [23]. Tačiau komerciniuose įrenginiuose šis dydis yra sunkiai pasiekiamas. Superkondensatoriuose su organiniais elektrolitais didžiausia talpa yra 150-200 F g⁻¹. Anglies nanovamzdelių elektrodai pranašesni tik tuo atveju, kai anglies nanovamzdelių paviršius yra funkcionalizuojamas (pvz., oksiduojant). Kita vertus, nanovamzdeliai yra laidesni nei aktyvintoji anglis. Labai geros techninės charakteristikos yra pasiekiamos, kombinuojant anglies nanovamzdelius ir aktyvintąją anglį.

Pažymėtina, kad anglies nanovamzdelių panaudojimas elektrocheminiuose kondensatoriuose gali duoti ir nepageidautiną (netgi drastišką) talpos sumažėjimą [24]. Anglies nanovamzdelių oksidavimo H₂SO₄/HNO₃ mišiniu metu ant nanovamzdelių paviršiaus susidaro hidrofiliškos

karboksilinės grupės, kurios pagerina drėkstumą ir, tuo pačiu, talpą. Tačiau, pernelyg ilgas oksidimas gali stipriai pažeisti anglies paviršiaus struktūrą ir labai sumažinti nanovamzdelių laidumą. Autoriai daro išvadą, kad reikia atsižvelgti į abu efektus: anglies hidrofiliškumą ir jos elektrinį laidumą.

Didesnės savitosios talpos gali būti pasiekiamos komponuojant anglies nanovamzdelius su metalų oksidais arba laidžiaisiais polimerais. Pvz., RuO₂ ir anglies nanovamzdelių kompozicija leidžia pasiekti žymiai didesnes savitąsias talpas nei vien anglies nanovamzdeliai [25]. RuO₂/anglies nanovamzdelių kompozicijos savitoji talpa siekia 168 F g⁻¹, t.y 8 kartus didesnė palyginus su anglies nanovamzdelių talpa (21 F g⁻¹). Toks kompozicijos talpos padidėjimas vyksta dėl RuO₂ redoks reakcijų.

Apibendrinant reikia pažymėti, kad anglies nanovamzdeliai yra gana brangi medžiaga ir dėl tos priežasties jų panaudojimas pramoninių superkondensatorių gamyboje yra ribotas [6]. Ateityje, atsiradus naujiems pigesniems gamybos būdams, anglies nanovamzdeliai gali būti plačiai taikomi elektros kaupiklių pramonėje.

2.3. Pseudokondensatoriai

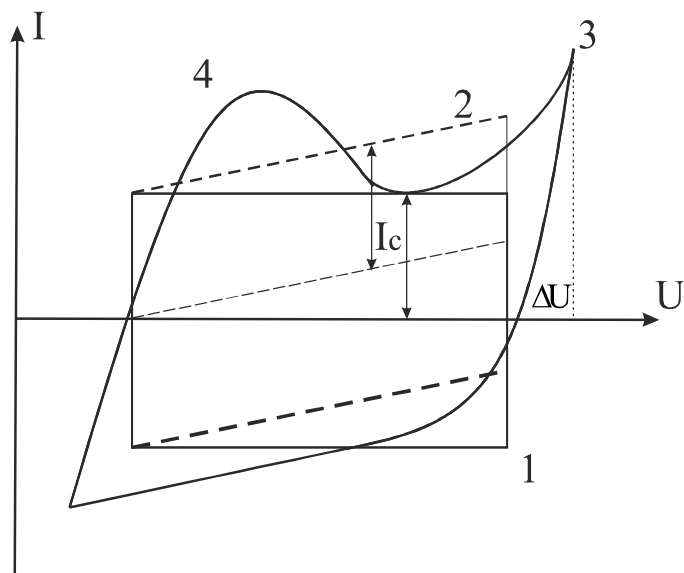
Redoks superkondensatoriuose, kitaip vadinamuose pseudokondensatoriais, krūvio kaupimas ar atpalaidavimas vyksta dėl faradėjinių procesų. Šiuo atveju talpa nėra elektrostatinio pobūdžio (priešdėlis “pseudo” naudojamas siekiant pabrėžti skirtumą nuo elektrinės talpos). Pseudotalpą lemia elektrocheminiai krūvio pernašos procesai, kuriuos, savo ruožtu, riboja aktyvios medžiagos kiekis ir prieinamas elektrolitui paviršiaus plotas.

Pseudokondensatoriai dažniausiai gaminami iš pereinamųjų metalų oksidų (pvz., rutenio oksido) ir laidžiųjų polimerų (pvz. polianilino, polipirolo). Pseudokondensatorių veikimas primena elektrocheminę bateriją, nes krūvis yra kaupiamas elektrocheminių redoks reakcijų pagalba.

2.3.1. Pseudotalpos elektrocheminė prigimtis

Idealiame kondensatoriuje krūvis yra kaupiamas dvigubajame elektros sluoksnyje ir sistemoje nevyksta faradėjinės reakcijos. Tokiu atveju elektrinė talpa (dQ/dU) yra pastovus dydis ir nepriklauso nuo įtampos ir voltamperinė charakteristika yra artima stačiakampiui.

Kondensatoriuose, pasižyminčiuose pseudotalpa, krūvis yra kaupiamas elektrodo paviršiuje arba jo tūryje. Elektrocheminė sąveika tarp elektrodo ir elektrolito vyksta per faradėjines reakcijas, kurių metu vyksta krūvio pernaša. Elektros krūvio perdavimo galimybė, reikalinga elektrocheminei reakcijai įvykti, priklauso nuo elektrodo potencialo. Krūvio pernašos greitis priklausys nuo paduodamos įtampos, t.y. ir pseudotalpa ($C = dQ/dU$) taip pat priklausys nuo įtampos. Idealaus kondensatoriaus elektrodo talpinės srovės stiprio (I_c) priklausomybė nuo įtampos (U) yra stačiakampio formos, o pakitus potencialo skleidimo kryptčiai, srovės ženklas tuoj pat pasikeičia į priešingą. Tokio tipo energijos kaupikliuose krūvininkų kaupimas vyksta tik dėl elektrostatiinių jėgų ir srovės stipris nepriklauso nuo elektrodo potencialo. Priešingai, kai elektrodai pasižymi pseudotalpa, ciklinėms voltamperogramoms yra būdingas nukrypimas nuo stačiakampio formos, yra stebimas grįžtamos redoks smailės, kurias lemia faradėjiniai procesai (2.6 pav.). Pakeitus elektrodo potencialo skleidimo krypttį, yra stebimas srovės stiprio vėlavimas dėl palyginti lėto redoks proceso. Reikia pažymėti, kad realiose sistemose pasireiškia ir pseudotalpa, ir dvigubojų elektros sluoksnio talpa (didesnė ar mažesnė dvigubojų elektros sluoksnio talpa (Helmholco sluoksnio) pasižymi visi elektrodai).



2.6 pav. Voltamperometrinės charakteristikos: 1 – idealus kondensatorius; 2 – kondensatorius su varža; 3 – elektrocheminis kondensatorius; 4 - redoks reakcijų įtaka; ΔU – įtampos vėlavimas; I_c – talpinės srovės stipris [26].

Literatūroje savitosios talpos dydžiai dažnai skiriasi priklausomai nuo jų nustatymo metodo [27]. Parametrai, matuojami įvairiais elektrocheminiais metodais, atspindi procesus, vykstančius skirtinguose laiko intervaluose, t. y. nuo mikrosekundžių iki kelių minučių. Greitas srovės sužadinimo signalas impedanso spektroskopijoje ir chronoamperometrijoje atspindi procesus, vykstančius išoriniame elektrodo sluoksnyje. Tuo tarpu nuolatinės srovės iškrovimo metodas ir lėta ciklinė voltamperometrija leidžia įvertinti procesus, vykstančius porų gylyje.

Talpų nustatymui dažniausiai naudojami šie metodai: ciklinė voltamperometrija ($I = f(E)$), galvanostatinis įkrovimo/iškrovimo metodas ($I = \text{const.}$) ir impedanso spektroskopijos metodas. Ciklinė voltamperometrija ypač naudinga preliminariam elektrodo medžiagos pseudotalpinių savybių įvertinimui [28].

2.3.2. Elektrocheminiai metalų oksidų kondensatoriai

Redoks pseudokondensatorių gamybai labiausiai tinkami pereinamųjų metalų oksidai (pvz. rutenio, nikelio, mangano oksidai). Jie pasižymi keliomis oksidacijos būsenomis ir pakankamu elektriniu laidumu.

Pagrindiniai reikalavimai, keliami elektrocheminių kondensatorių elektrodų medžiagoms, yra šie: i) didelis savitasis paviršiaus plotas; ii) paviršiaus funkcionalizavimo galimybės funkcinėmis grupėmis, kurios gali padidinti talpą redoks reakcijomis; iii) porėtumas, iv) pakankamai maža vidinė varža, kad įkrovimas ir iškrovimas vyktų maksimaliu greičiu; v) kompaktiškumas ir lengvumas; vi) pigumas; vii) draugiškumas aplinkai; viii) galimybė gaminti plonus elektrodus ir srovės kolektorius.

Metalų oksidų sintezei naudojami įvairūs metodai: terminis metalų druskų skaidymas, zolių-gelių, elektrostatinis užpurškimas, elektrocheminis nusodinimas.

2.3.2.1. Rutenio oksido elektrodai

Pramonėje elektrocheminiai kondensatoriai daugiausia gaminami iš anglies ir rutenio dioksido (RuO_2). Aktyviai tyrinėjamos ir kitos medžiagos, kurios galėtų pakeisti gana brangų RuO_2 .

RuO_2 yra bene labiausiai tinkama medžiaga superkondensatorių gamybai, tačiau platesnį jo panaudojimą riboja didelė kaina. Dėl šios priežasties RuO_2 daugiausia naudojamas tik karo ir kosmoso pramonėje.

RuO_2 pasižymi unikalių savybių rinkiniu: geru elektriniu laidumu, cheminiu ir terminiu stabilumu, katalitiniu aktyvumu, elektrocheminėmis redoks savybėmis. Jis plačiai naudojamas elektronikos prietaisuose, superlaidininkiniuose prietaisuose, deguonies ir vandenilio išskyrimui iš vandens, kuro elementuose. Taip pat rutenio oksidas pasižymi didele savitąja

talpa, plačiu elektrocheminiu langu, todėl yra viena iš labiausiai tinkamų medžiagų elektrocheminių kondensatorių elektrodų gamybai [5, 29 - 32].

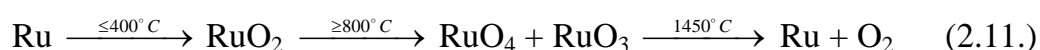
Ypač plačiai buvo tyrinėtos chloro, deguonies, vandenilio elektrocheminės reakcijos ant RuO₂ elektrodų. *Trasatti ir Buzzanca* [33] pirmieji pastebėjo, kad RuO₂ elektrodo ciklinė voltamperograma yra artima stačiakampio formai, t.y. panaši į dvigubojo elektros sluoksnio kondensatoriaus voltamperogramą. Daug pastangų buvo skirta, siekiant padidinti rutenio oksido elektrodų talpą ir suprasti pseudotalpos mechanizmą.

Rutenio oksido elektrocheminės savybės labai priklauso nuo jo gavimo būdo. Termiškai skaidant rutenio junginius ore prie 350-450⁰C, yra gaunamas kristalinis rutenio oksidas. Tačiau kristalinio rutenio oksido paviršiaus plotas yra palyginti mažas, todėl jo talpa yra mažesnė nei amorfinio oksido. Hidratuoto rutenio oksido (RuO₂·xH₂O) specifinė talpa kinta tarp 600 ir 1000 F g⁻¹, priklausomai nuo gavimo būdo ir elektrolito [34 – 52]. Pagrindiniai rutenio oksido gamybos metodai yra šie [25] :

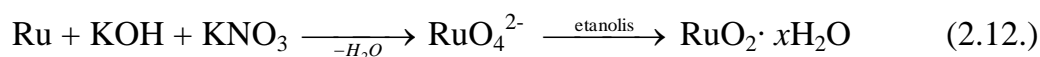
- rutenio chlorido terminis skaidymas ore:



- rutenio oksidimas deguonyje:



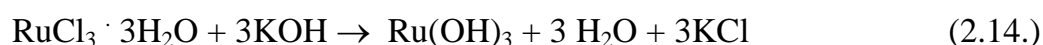
- šarminis lydymas:

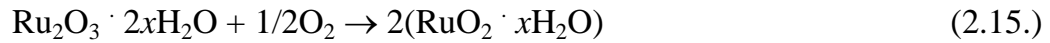


- Ru elektrocheminis oksidimas:



- zolių-gelių metodas:





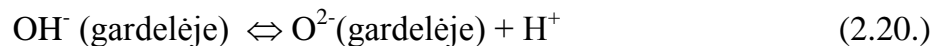
Yra žinoma [1, 53], kad RuO_2 elektrodų pseudotalpą sąlygoja grįžtamos $\text{Ru(IV)} \rightarrow \text{Ru(III)} \rightarrow \text{Ru(II)}$ oksidacijos-redukcijos reakcijos:

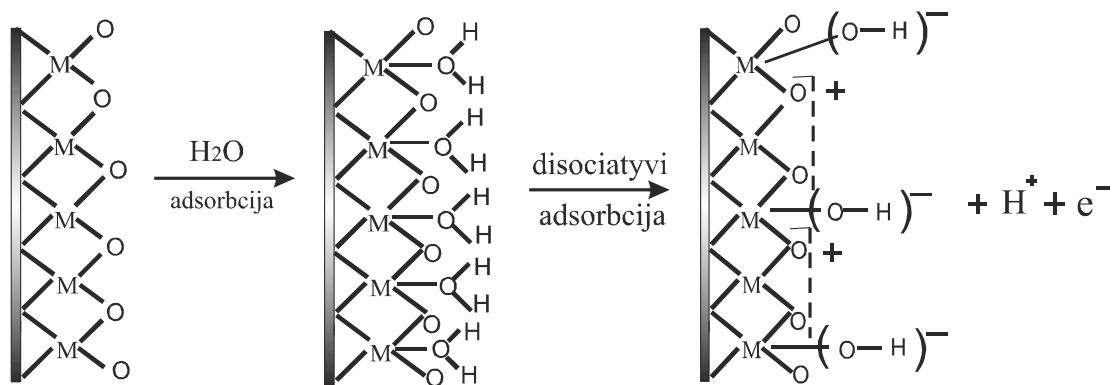


Šios elektrocheminės reakcijos pusiausvyrojo potencialo priklausomybė nuo pH yra išreiškiama lygtimi:

$$E = 0.94 - 0.059\text{pH} \quad (2.18.)$$

Ji rodo, kad esminį vaidmenį krūvio kaupime vaidina protonai. Tai vyksta dėl vandens disociatyvios adsorbcijos, kuri schematiškai pavaizduota 2.7 pav. RuO_2 paviršius yra padengtas OH^- grupėmis, kurios formuoja dvigubąjį elektros sluoksnį. Anodinio įkrovimo metu protonai traukiami iš OH^- grupės ir susidaro oksidai [54]:





2.7 pav. Vandens disociatyvios adsorbicijos mechanizmas metalo oksido paviršiuje (RuO₂).

Autoriai [55] siūlo tokį disociatyvios adsorbicijos mechanizmą:



Anodinio įkrovimo metu adsorbuotas H₂O gali būti pakeistas adsorbuotomis OH⁻ grupėmis, sudarydamas RuO₂⁺·(OH⁻)_{ad} joninę porą, kur RuO₂⁺ ir e⁻ reiškia atitinkamai skyles ir elektronus valentinėje ir laidumo juostose.

Struktūrinio vandens kiekis gali būti keičiamas oksidą kaitinant. Pavyzdžiui, elektrostatiniu užpurškimu suformuoto RuO₂·H₂O savitoji talpa po iškaitinimo dėl struktūrinio vandens netekimo sumažėjo nuo 650 F g⁻¹ iki 25 F g⁻¹ [56]. Autoriai priėjo išvadą, kad kaitinimo metu pasikeičia aktyviųjų reakcijos vietų skaičius, protoninis ir elektroninis laidumas. *Sugimoto ir kt.* [57 – 59] nagrinėjo bevandenio bei hidratuoto rutenio oksido pseudotalpas. Autoriai nustatė, kad oksido hidratacijos laipsnis turi esminės įtakos superkondensatoriaus energijos ir galios tankiui. Lemiamos įtakos taip pat turi ir joninis laidumas mikroporose bei mezoporose.

Hidratuoto rutenio oksido nanodalelės buvo gautos RuCl₃·xH₂O kietą druską sumaišant su kietu šarmu [60]. Peršviečiamosios elektroninės mikroskopijos tyrimai parodė, kad susidaro nanostruktūrinės RuO₂·xH₂O

dalelės, kurių dydis yra 30-40 nm. Autoriai nagrinėjo gauto oksido elektrocheminių savybių priklausomybę nuo iškaitinimo temperatūros. Prie žemesnių temperatūrų (150° C) susidaro amorfinis rutenio oksidas ir jo talpa lygi 655 F g⁻¹. Tuo tarpu pakaitinus iki 400° C oksidas iš amorfinio virsta kristaliniu, jo talpa sumažėja iki 87 F g⁻¹.

Darbe [61] taip pat buvo parodyta, kad rutenio oksido savitoji talpa žymiai priklauso nuo jo kristalinės struktūros. Didžiausia talpa pasižymi amorfinis rutenio oksidas, tuo tarpu kristališkumas talpą mažina. Toks kristalinės struktūros poveikis savitajai talpai yra aiškinimas lengvesniu protono įsiterpimu į amorfinio RuO₂·xH₂O tūrį.

RuO₂ pseudotalpa priklauso nuo elektrodo paviršiaus ploto, todėl, siekiant padidinti talpą, yra ieškoma būdu kaip padidinti RuO₂ paviršiaus plotą. Yra žinoma, kad tik labai plonas išorinis RuO₂ sluoksnis dalyvauja krūvio kaupime, tuo tarpu vidinė fazė išlieka elektrochemiškai neaktyvi [42].

Siekiant padidinti RuO₂ efektyvumą, jis yra nusodinamas ant medžiagų, pasižyminčių dideliu paviršiaus plotu pvz., suodžių arba anglies pluošto [62], anglies nanovamzdelių [63], binarinių oksidų [57]. Taip pat elektrodai gaminami prie žemesnių temperatūrų [64].

Didelė pseudotalpa pasiekama, kai mažiau nei keli svorio % rutenio oksido yra paskirstomi ant anglies medžiagų, pasižyminčių dideliu paviršiaus plotu [65, 66]. *Hu ir kt.* gavo ypatingai didelę 1340 F g⁻¹ talpą, sumaišę zolių-gelių metodu pagamintą rutenio oksidą su aktyvintąja anglimi [65]. *Kim ir kt.* pasiekė 1170 F/g talpą elektrochemiškai nusodindami rutenio oksidą ant anglies nanovamzdelių [66].

Yan ir kt. [67] nusodino RuO₂ nanodaleles ant daugiasienių anglies nanovamzdelių. Autoriai nanovamzdelių mišinį su RuCl₃ tirpalu apšvitino mikrobangomis. Talpa buvo didesnė palyginus su elektrodu vien tik iš daugiasienių anglies nanovamzdelių.

RuO₂ nanovamzdeliai buvo nusodinti iš RuCl₃ acetatinio tirpalo ant aliuminio oksido matricos [68] ir gauta savitoji talpa sudarė 740 F g⁻¹.

Autoriai [69, 70] elektrodus gamino, įmerkiant anglies nanodaleles į rutenio chlorido tirpalą arba RuO₂ zolius. Darbe [69] gauta 1000 F g⁻¹ rutenio oksido talpa, kuri netgi prie didelių srovės tankių (200 mA cm⁻²) išliko beveik nepakitusi (80 % nuo pradinės oksido talpos).

Buvo pasiūlytas naujas amorfinio RuO₂ nanodalelių gamybos būdas [71]. Panaudojus glikolio rūgštį, zolių-gelių būdu buvo gauta 462 F g⁻¹ talpa, t.y. 30% didesnė nei iš tirpalų be glikolio rūgšties. Tokį talpos padidėjimą autoriai aiškina rutenio oksido amorfine nanostruktūra.

2.3.2.2. Kitų metalų oksidų elektrodai

Rutenio oksidas turi esminį trūkumą – jis yra labai brangus. Todėl suprantama, kad aktyviai ieškomos pigesnės medžiagos, kurios pasižymėtų geromis pseudotalpinėmis savybėmis.

Pastaruoju metu buvo tiriamos šios alternatyvos: NiO, MnO₂, MnFe₂O₄, Fe₃O₄, WC, V₂O₅ [72 - 75].

Didelio susidomėjimo visų pirma sulaukė MnO₂ dėl žaliavos pigumo ir draugiškumo aplinkai. MnO₂ sluoksniai buvo formuojami zolių-gelių ir elektrocheminio nusodinimo metodais [76 – 81]. Hidratuotas mangano oksidas buvo suformuotas ant grafito elektrodo rūgščiame KMnO₄ tirpale. Gautas paviršius pasižymėjo pseudotalpinėmis savybėmis (45 mF cm⁻²) [82]. Struktūriniais tyrimais buvo nustatyta, kad oksidas yra amorfinis.

NiO_x sluoksniai buvo gauti, elektrochemiškai iš nitratinų tirpalų nusodinant Ni(OH)₂ ir nuosėdas kaitinant aukštoje temperatūroje. NiO_x savitoji talpa siekė 277 F g⁻¹ [83].

Morishita ir kt. [84] pagamino elektrodus iš volframo karbido ir molibdeno karbido, padengtų aktyvia anglimi. Pirmojo įkrovimo/iškrovimo ciklo metu karbidai transformuojasi į hidroksidus. Autoriai gavo gana dideles talpas (350 F cm⁻³ ir 750 F cm⁻³, atitinkamai).

Literatūroje pasirodė duomenų apie V_2O_5 pseudotalpines charakteristikas [85]. V_2O_5 buvo gautas sąsėdžio būdu lašinant amonio hidroksidą į vanadžio trichlorido tirpalą ir iškaitintas prie 300°C . Oksido milteliai pasižymėjo dideliu savituoju paviršiaus plotu, tokio elektrodo talpa siekė 262 F g^{-1} .

Keletas darbų yra publikuota apie MoO_x pseudotalpines savybes [86, 87]. Nanostruktūrinis molibdeno oksidas buvo nusodintas potenciodinaminiu būdu ant nerūdijančio plieno. Tokio oksido talpa siekė 600 F g^{-1} .

Pažymėtina, kad minėti oksidai pagal savo talpines charakteristikas nusileidžia RuO_2 elektrodams. Taigi, ateities uždavinys - rasti RuO_2 analogų, kurie nenusileistų savo eksploatacinėmis savybėmis ir būtų pakankamai pigūs.

2.3.2.3. Kobalto oksido elektrodai

Kobalto oksido panaudojimo superkondensatoriuose tyrimai prasidėjo maždaug prieš dešimtmetį [88, 89]. Šis oksidas yra pigus ir draugiškas aplinkai [90].

Srinivasan ir Weidner elektrochemiškai nusodino kobalto oksidą ant aukso iš kobalto nitrato tirpalo. Oksido masė buvo nustatyta EKKM metodu. Tokiu būdu suformuotų paviršių pseudotalpa tesudarė 40 F g^{-1} [88].

Žymiai didesnė talpa (290 F g^{-1}) buvo gauta, gaminant kobalto oksidą zolių-gelių būdu [89]. Nustatyta, kad terminis apdorojimas turi didelę įtaką paviršiaus plotui, porų dydžiui, kristališkumui, dalelių struktūrai, o tuo pačiu ir elektrocheminėms savybėms. Kaitinant iki 160°C $Co(OH)_2$ išlieka amorfinis, jo porų dydis ir paviršiaus plotas yra didžiausi ir savitoji talpa taip pat yra didžiausia. Temperatūrai viršijus 200°C , paviršiaus plotas ir porų dydis sumažėja, nes amorfinis $Co(OH)_2$ dehidratuojasi į CoO , kuris vėliau oksiduojasi iki Co_3O_4 . Elektrodas buvo pagamintas iš CoO_x kserogelio sumaišyto su politetrafluoretilenu ir įpresuoto į metalinį tinklą iš nikelio.

Jayashree ir Kamath atliko α -kobalto hidroksido sintezę, elektrochemiškai nusodinant jį iš kobalto nitrato tirpalo [91]. Tokiu būdu gautas kobalto hidroksidas pasižymi originalia sluoksnine struktūra.

Kobalto oksidų elektrochemiją tyrė *Liu ir kt.* [92]. Autoriai nustatė, kad Co oksidų elektrocheminė elgsena yra panaši į RuO_2 , bet pseudotalpos požiūriu ji turi trūkumų, pvz., siaurą darbinį potencialų intervalą, be to, talpa labai priklauso nuo potencialo.

Pastaruoju metu intensyviai siekiama kobalto oksido talpines charakteristikas pagerinti [93-106]. Buvo gauti ploni kobalto hidroksido sluoksniai elektrochemiškai nusodinant kobalto hidroksidą iš nitratinio tirpalo ir kaitinant jį ore iki kobalto oksido susidarymo [93]. Toks sluoksnis pasižymi geromis pseudotalpinėmis savybėmis ir plačiu darbinio potencialų intervalu.

Shindle ir kt. [94] tyrinėjo Co_3O_4 plonus sluoksnius, suformuotus pirolizės būdu užpurškiant kobalto chlorido tirpalą ant stiklo pagrindo. Tokiu būdu gauto elektrodo savitoji talpa sudarė 74 F g^{-1} .

Taip pat buvo tiriami fizikiniai kobalto oksido formavimo metodai, pvz., radijo dažnio PVD (Physical Vapour Deposition) [95].

Buvo tirta įvairių ligandų (acetatinių, citratinių, EDTA) įtaka kobalto oksido, gauto anodinio nusodinimo būdu ant grafito, savybėms [96]. Nusodinant kobalto oksidą iš tirpalų su acetato ligandu gauta didžiausia talpa (230 F g^{-1}). Kobalto oksido sluoksnis buvo nusodintas ant vario iš CoCl_2 tirpalo bei amonio hidroksido tirpalų. Kobalto oksido talpa sudarė 165 F g^{-1} [97].

Pastaruoju metu keletas tyrėjų grupių nagrinėjo nanostruktūrinio kobalto oksido/hidroksido savybes. *Cao* ir bendradarbiai [98] tyrė kompozicinę medžiagą sudarytą iš $\text{Co}(\text{OH})_2$ ant labai stabilaus Y ceolito. Buvo gauta bene didžiausia iki šiol paskelbta savitoji talpa - 1492 F g^{-1} .

Autoriai [99] pasiūlė mezoaktyto nanokristalinio Co_3O_4 gavimo būdą. Kobalto hidroksidas buvo nusodintas zolių-gelių būdu ir vandenilio peroksidu suoksidintas iki Co_3O_4 . Nanokristalinio kobalto hidroksido nusodinimui buvo naudojamas poliakrilamidinis šablonas. Darbinis elektrodas gaminamas iš

Co₃O₄ miltelių, suodžių, grafito ir rišiklio - politetrafluoretileno. Elektrodo talpa sudarė apie 400 F g⁻¹.

Plonas CoOOH sluoksnis buvo suformuotas ant nikelio plėvelės [100]. Cheminio nusodinimo būdu buvo pagamintos kobalto hidroksido/acetato nanolakštinės struktūros. Tokiu būdu pagamintas CoOOH yra labai aktytas ir turi išvystytą paviršių. Nustatyta, kad tokio elektrodo talpa yra ~200 F g⁻¹.

Nguyen ir kt. [101] iš kobalto chlorido ir cetiltrimetilamonio chlorido tirpalo katodinio nusodinimo būdu gavo ploną kobalto sluoksnį ant vario ir stiklo, padengto laidžiu indžio-alavo oksidu. Dalelės pasižymėjo žiedo formos struktūra. Autoriai nurodo plono sluoksnio oksidacinę-redukcinę elgseną, bet duomenų apie elektrodo pseudotalpą nepateikė.

Kobalto hidroksido pseudotalpai padidinti taip pat taikyta tvarkiosios struktūros plonų sluoksnių sudarymo metodika [102, 103]. *Zhou ir kt.* kobalto hidroksido tvarkiajai struktūrai sudaryti panaudojo skystojo kristalo matricą (paviršinio aktyvumo medžiagą Brij 56). Autoriai [102] potenciostatinium metodu iš kobalto nitratinio tirpalo nusodino kobalto hidroksido nanolakštus ir atstumas tarp šių nanolakštų sudarė 6-8 Å, t.y. prilygsta jono dydžiui. Gauto kobalto hidroksido sluoksnio savitoji talpa siekė ~1084 F g⁻¹.

Ieškant alternatyvos brangiam RuO₂, buvo atkreiptas dėmesys į metalų sulfidus. Žinoma, kad ZnS ir SnS pasižymi geromis puslaidininkinėmis savybėmis, yra plačiai naudojami jutikliuose, lazeriuose, saulės elementuose, optikoje. Pastaruoju metu pasirodė publikacijų apie metalų sulfidų panaudojimo perspektyvas superkondensatoriuose [104, 105].

Kobalto sulfidas yra perspektyvi medžiaga ličio baterijų katodo gamybai [106], tačiau nedaug darbų skirta kobalto sulfido panaudojimui superkondensatoriuose [107-108]. Kobalto sulfido, gauto labai paprastu cheminio nusodinimo būdu, specifinė talpa svyruoja nuo 369 F g⁻¹ iki 475 F g⁻¹ priklausomai nuo įkrovimo/iškrovimo srovės dydžio [107]. Kobalto sulfidas buvo pagamintas hidroterminiu būdu iš kobalto chlorido ir sieros šaltinio - L-cisteino biomolekulių ir gautos CoS nanovielos ir nanosferos [108]. Autoriai

nurodo, kad šis metodas paprastas, efektyvus, ekonomiškas ir draugiškas aplinkai. Tokiu būdu pagaminto kobalto sulfido savitoji talpa siekia 580 F g^{-1} .

Autoriai [109] hidroterminiu būdu $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2$ vandeninio tirpalo ir CS_2 sąlyčio paviršiuje pagamino CoS_x nanodaleles. Darbinis elektrodas buvo pagamintas iš CoS_x , dujų suodžių ir rišiklio politetrafluoretileno. Ką tik pagamintas CoS_x elektrodas per pirmuosius poliarizacijos ciklus turėjo labai blogas talpines charakteristikas, tačiau po ilgai trunkančio ciklinio proceso (240 ciklų) talpa siekė 910 F g^{-1} . Buvo padaryta išvada, kad pasikartojančio proceso metu CoS_x nanodalelės palaipsniui virsta $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanosiūlais.

2.3.2.4. Metalų oksidų kompozicijos

Vienas iš būdų sumažinti RuO_2 elektrodų kainą yra šio oksido sumaišymas su pigesniais metalų oksidais. Dviejų ar daugiau metalų oksidų mišiniai gali pasižymėti geresnėmis fizikinėmis/cheminėmis savybėmis, palyginus su atskirų metalų oksidais.

Darbuose [110-111] buvo tiriamos $\text{RuO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ elektrodų, pagamintų terminio skaidymo būdu iš nitratų tirpalų, katodinės charakteristikos. Tyrimų rezultatai patvirtino, kad didėjant RuO_2 kiekiui elektrodo paviršiaus plotas didėja. Elektrodo paviršius labai praturtėja Ru, kai RuO_2 koncentracija medžiagos tūryje sudaro apie 10 %, o paviršiuje jo yra daugiau negu 90% [110]. *Silva ir kt.* [111] nustatė, kad $\text{RuO}_2+\text{Co}_3\text{O}_4$ elektrodų elektrocheminę elgseną lemia RuO_2 . Kompozicijoje pakanka 10% RuO_2 , kad elektrocheminės savybės būtų panašios į RuO_2 elektrodo savybes.

Cheminio sąsėdžio būdu panaudojus Pluronic123 minkštą šabloną buvo pagamintos $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ kompozicijos. Iškaitintos prie $150 \text{ }^\circ\text{C}$ kompozicijos talpa ($\text{Co}:\text{Ru} = 1:1$) sudarė 642 F g^{-1} [112].

Elektrochemiškai buvo nusodintas mišrus Ru-Co oksidas iš rutenio ir kobalto chloridų ant vienasienių anglies nanovamzdelių [60]. Elektrodų,

pagamintų iš Ru-Co oksidų mišinio ir vien iš rutenio oksido, savitosios talpos prie mažų potencialų skleidimo greičių (10 mV s^{-1}) mažai skiriasi ($\sim 620 \text{ F g}^{-1}$), tačiau prie 500 mV s^{-1} mišrių oksidų elektrodas turi geresnes charakteristikas palyginus su elektrodu iš rutenio oksido (570 F g^{-1} ir 475 F g^{-1}). Šis oksidų mišinio talpos padidėjimas prie didesnių skleidimo greičių aiškinamas tuo, kad Co pagerina elektrodo elektroninį laidumą. Minėti darbai patvirtina, kad Ru-Co oksidų kompozicijos pasižymi geromis pseudotalpinėmis charakteristikomis, tai gali būti paaiškinta Co įsiterpimu į RuO_2 struktūrą.

Pagal pateiktus literatūros duomenis galima teigti, kad energijos kaupiklių kūrimas pastaraisiais metais tapo svarbia medžiagų mokslo aktualija. Elektrocheminiai kondensatoriai pasižymi didesne galia, ilgesniu savaiminio išsikrovimo laiku ir didesniu darbo ciklų skaičiumi, negu tradicinės elektrocheminės baterijos. Didžiausia savitąja talpa pasižymi rutenio oksidai, tačiau šių oksidų praktinį taikymą riboja didelė kaina ir todėl aktyviai ieškoma pigesnių pakaitalų. Pastaraisiais metais aktyviai tiriamas kobalto oksidas. Jis yra žymiai pigesnis už rutenio oksidą, preliminarūs tyrimai rodo jo perspektyvumą aukšto našumo kondensatorių gamybai. Platesniems taikymams yra svarbu surasti ekonomiškai efektyvius ir palyginti paprastus metodus, leidžiančius padidinti kobalto oksidų pseudotalpas. Palyginus su cheminiais metodais, elektrocheminis metodas turi pranašumų: jis yra palyginti paprastas, pigus, be to galima lengvai kontroliuoti oksidų paviršiaus cheminę sudėtį ir struktūrą.

Taigi, galima teigti, kad padidintos talpos kobalto oksido gavimas, panaudojant pagrindo (Co) elektrocheminį nanostruktūrinimą, yra aktuali problema.

3. DARBO METODIKA

3.1. Co dangų formavimas

Co dangos buvo formuojamos ant plieno pagrindo (C 0,05 – 0,12 %, Mn 0,25–0,5 %), kurio paviršius buvo mechaniškai poliruojamas iki veidrodinio blizgesio smulkiagrūdžiu Al_2O_3 abrazyviniu popieriumi (klasė 2500). Plieno paviršius prieš dengimą buvo nuriebalinamas MgO, po to dekapiruojamas HCl (1:10) ir plaunamas distiliuotu vandeniu. Darbinių elektrodų plotas buvo 1 cm^2 . Dangų storis - $3\text{ }\mu\text{m}$.

Co dangos buvo gautos iš elektrolito, skirto Zn-Co lydinio dangų nusodinimui ir aprašyto patente [113]. Skirtumas buvo tik toks, kad į elektrolitą nebuvo įvedami Zn jonai. Elektrolito gamybai naudotos chemiškai grynos medžiagos.

Dengimas buvo atliekamas kambario temperatūroje ($20^\circ \pm 2^\circ\text{C}$) iš šio elektrolito:

| | |
|----------------------|----------|
| $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ | 20 g/l, |
| NaOH | 100 g/l, |
| ligandas | 40 ml/l. |

Anodas buvo pagamintas iš nerūdijančio plieno.

3.2. Elektrodo gaminimas

3.2.1. Oksidinio sluoksnio formavimas

Co hidro/oksido sluoksnis ant Co pagrindo buvo formuojamas elektrochemiškai 1M NaOH tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą intervale nuo $-1,0\text{ V}$ iki $0,6\text{ V}$ (10 ciklų). Potencialo skleidimo greitis -20 mV s^{-1} .

Kobalto hidro/oksidas taip pat buvo formuojamas potenciostatiniame režime 0,1 M $\text{CoNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tirpale.

Kobalto sulfido ir kobalto hidro/oksido kompozicija buvo formuojama elektrochemiškai ant nanostruktūrinio Co pagrindo tirpale $10 \text{ g l}^{-1} \text{Na}_2\text{S} + 5 \text{ g l}^{-1} \text{NaOH}$. Potencialas buvo skleidžiamas 10 ciklų 20 mV s^{-1} greičiu intervale nuo -0,3 V iki 0,4 V.

3.2.2. Co-Ru elektrodų gaminimas

Co-Ru oksidų kompozicija ant Co buvo formuojama cheminiu būdu. Tam tikslui buvo gaminamas $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tirpalas izopropilo alkoholio ir Nafiono mišinyje (4:1 tūr.%). Nafionas buvo naudojamas kaip kompozicijos rišiklis. Apie $\sim 5 \mu\text{l}$ anksčiau minėto tirpalo buvo užlašinama ant šviežiai gautos Co dangos ir elektrodas buvo džiovinamas ore 72 val. bei praplaunamas distiliuotu vandeniu.

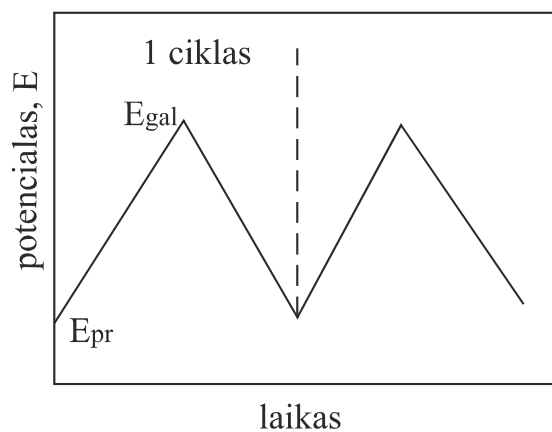
Ti-Ru elektrodas buvo gaminamas užlašinant $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tirpalą ant Ti plokštelės, kuri prieš tai buvo nuriebalinta ir dekapiruota 1 min. praskiestoje H_2SO_4 (1:1).

3.3. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM)

Substrato ir oksido paviršiaus morfologija buvo tiriama skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) (EVO 50 EP, Carl Zeiss SMT AG, Vokietija). Kobalto sulfido ir kobalto hidro/oksido kompozicijos elementinė analizė buvo atlikta Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopijos metodu (EDS, Oxford Instruments).

3.4. Ciklinė voltamperometrija

Ciklinėje voltamperometrijoje elektrodo potencialas yra cikliškai keičiamas pastoviu greičiu tarp pradinio (E_{pr}) ir galutinio (E_{gal}) potencialo verčių (3.1. pav.).



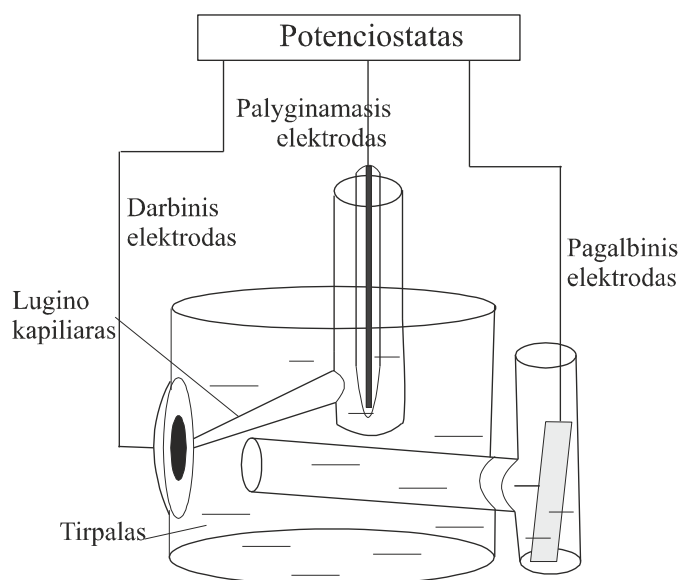
3.1 pav. Ciklinis potencialo skleidimas

Cikliniai voltamperometriniai matavimai buvo atlikti NaOH tirpale. Tirpalų ruošimui naudotas du kartus distiliuotas vanduo ir analitinio švarumo NaOH. Prieš kiekvieną eksperimentą tirpalai buvo deaeruojami, leidžiant per juos 30 min. chemiškai gryno argono dujas. Visi eksperimentai atlikti kambario temperatūroje.

Ciklinės voltamperometrijos matavimams buvo naudojama trijų elektrodų elektrocheminė celė su tiriamuoju (darbiniu), pagalbiniu ir palyginamuoju elektrodais. Pagalbinis elektrodas buvo naudojamas $\sim 4 \text{ cm}^2$ Pt ($\geq 99,99 \%$) plokštelė. Tiriamojo elektrodo potencialai buvo matuojami sotaus Ag|AgCl, KCl palyginamojo elektrodo atžvilgiu. Siekiant sumažinti ominių potencialo kritimą tirpale, buvo naudojamas $\sim 1 \text{ mm}$ skersmens Lugino kapiliaras. Atstumas tarp kapiliaro ir elektrodo paviršiaus buvo apie 1-2 mm.

Pavyzdžiai buvo montuojami į specialų celės „langą“ tokiu būdu, kad tik viena elektrodo pusė kontaktuotų su tirpalu (3.2 pav.). Elektrodai prie celės lango buvo prispaudžiami fluoroplasto varžtu per silikonines žiedo formas

tarpinės. Kontaktas su danga buvo pasiekiamas panaudojant Pt vielą, kuri buvo prispaudžiama prie pavyzdžio paviršiaus per tarpinę. Aktyvaus elektrodo paviršiaus (kontaktuojančio su tirpalu) geometrinis plotas buvo $S = 0.5 \text{ cm}^2$.



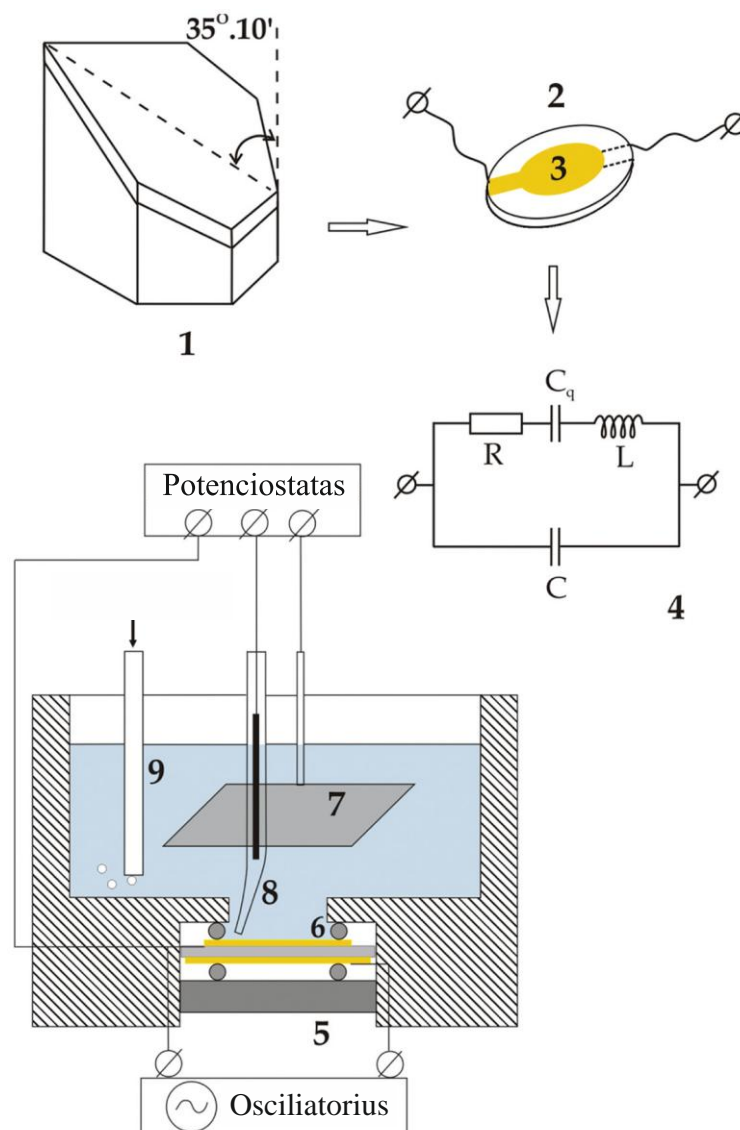
3.2 pav. Elektrocheminių matavimų celė.

Ciklinės voltamperometrijos matavimai buvo atlikti potenciostatu *Parstat 2273 (Princeton Applied Research Instruments, JAV)*.

3.5. Elektrocheminė kvarco kristalo mikrogravimetrija

Elektrocheminis kvarco kristalo mikrogravimetrijos (EKKM) metodas leidžia atlikti ypatingai tikslus masės pokyčio matavimus *in-situ* elektrocheminio proceso metu. Matavimams buvo naudota elektrocheminių matavimų sistema su kvarco mikrogravimetrijos bloku *PAR Model 922*

(Princeton Applied Research Instruments, JAV). Principinė EKMM konfigūracija pavaizduota 3.3 pav. (pagal [114]). Joje parodytas kvarco kristalo osciliatorius su metaliniais elektrodais (2).



3.3 pav. Kvarco kristalo mikrogravimetrijos konfigūracija: kvarco monokristalo AT plokštuma (1), kvarco diskas (2), metalo elektrodas (3), kvarco rezonatoriaus ekvivalentinė grandinė (4) su talpa (C_q), induktyvumu (L), varža (R) ir šuntuojančia talpa (C). Elektrocheminę grandinę sudaro kvarco rezonatorius (2), patalpintas tarp dviejų silikoninių žiedų (6) ir laikiklis (5), pagalbinis (7) ir palyginamasis (8) elektrodai, dujų įleidimo vamzdelis (9) ir elektrolitas [114].

Matavimams buvo naudoti 5 MHz rezonansinio dažnio kvarco kristalai (*Intellvation Ltd., UK*). Rezonatoriaus abi pusės buvo padengtos auksu. Rezonatorius (osciliatorius) buvo tvirtinamas elektrocheminės celės specialiaame lange tarp dviejų silikoninių žiedų. Osciliatorius prie elektrocheminės matavimo sistemos buvo jungiamas per Pt vielos kontaktus, kurie silikoniniais žiedais buvo prispausti prie Au paviršių.

3.6. Rentgeno fotoelektronų spektroskopija

Co-Ru kompozicijos elementinė sudėtis buvo tirta rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos (RFS) metodu. Spektrai užrašyti VG Scientific firmos (Didžioji Britanija) ESCALAB MK11 spektroskopu. Metodas yra pagrįstas rentgeno spinduliais emituojamų elektronų energijų analize.

Rentgeno spindulių šaltiniu buvo naudojamas Al anodas. Sužadinančio rentgeno spindulio energija $AlK_{\alpha} - 1486$ eV. Ultra aukšto vakuumo analizatoriaus kameroje buvo palaikomas $1,33 \cdot 10^{-7}$ Pa slėgis. Elementų koncentracijos gylio profiliai buvo gauti paviršių ėsdinant Ar^{+} srautu, naudojant Ar^{+} jonų patranką (AG – 21), kurios jonų srauto energija sudarė apie 2,0 kV. Pavyzdžiai buvo ėsdinami 6 minutes preparacinėje kameroje esant 50 μA srovei ir $6 \cdot 10^{-5}$ Pa slėgiui. Šiomis sąlygomis ėsdinimo greitis yra 7 nm min⁻¹. Buvo registruojami šie fotoelektroniniai spektrai: Co 2p3, Ru 3d, Ru 3p3. Empirinės elementų jautrumo faktorių vertės panaudotos iš literatūros [115]. Kinetinių ir ryšių energijų dydžiai buvo paimti iš žinyno [116]. Kiekvienam elementui buvo užrašomi ne mažiau kaip 5 spektrai. Ryšio energijos nustatymo tikslumas $\pm 0,1$ eV.

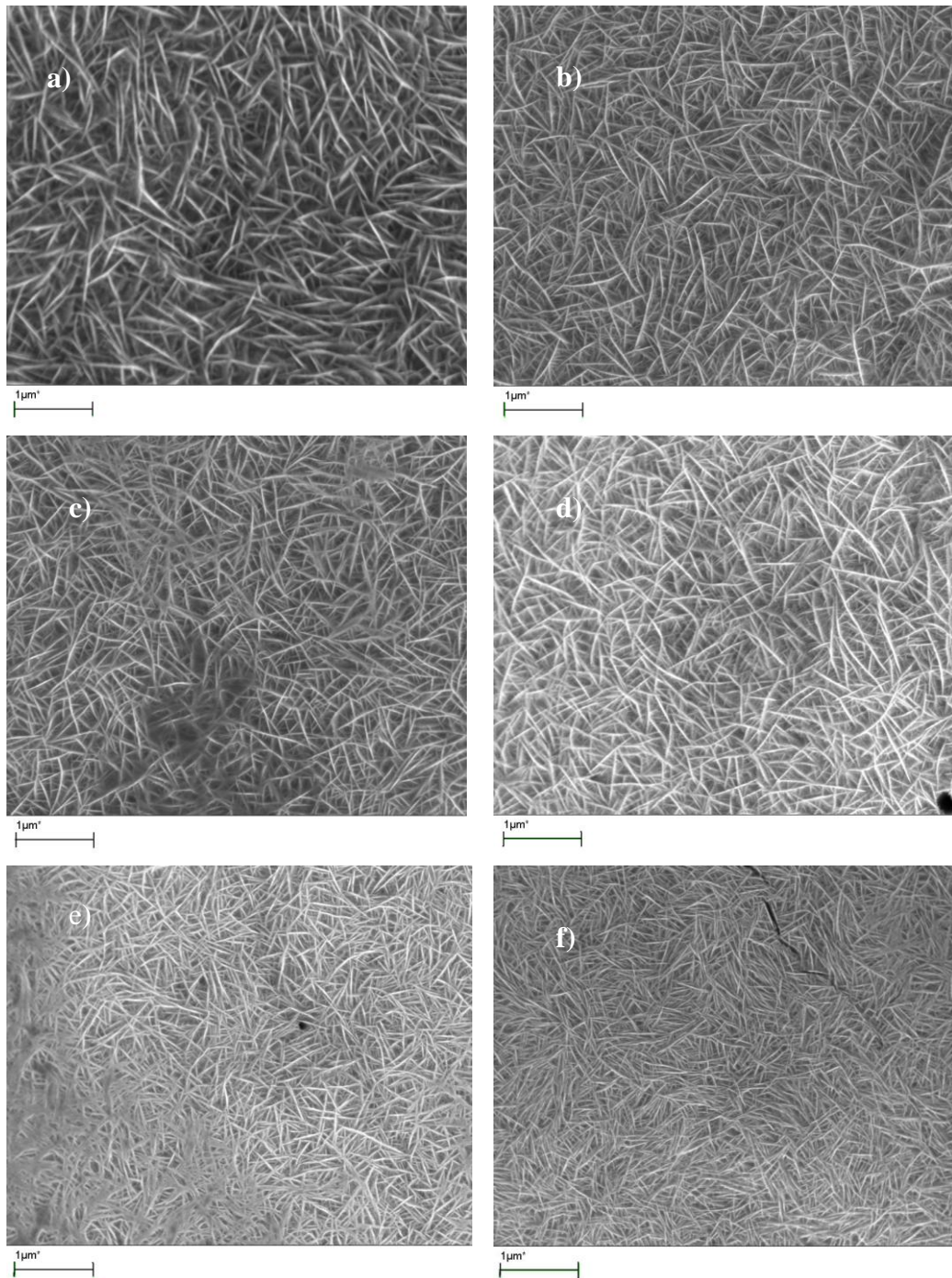
4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

4.1. Nanostruktūrinio Co formavimas ir tyrimas EKKM metodu

Literatūrinėje dalyje minėjome, kad elektrocheminio kondensatoriaus talpa priklauso nuo daugelio faktorių, visų pirma, nuo elektrodo aktyvaus tikrojo paviršiaus ploto. Substrato nanostruktūrinimas leidžia gauti elektrodus, pasižyminčius ypatingai dideliu paviršiaus plotu. Toliau oksiduojant nanostruktūrinį Co substratą tikėtina gauti didelio paviršiaus ploto oksidines struktūras, pasižyminčias pagerintomis talpinėmis charakteristikomis.

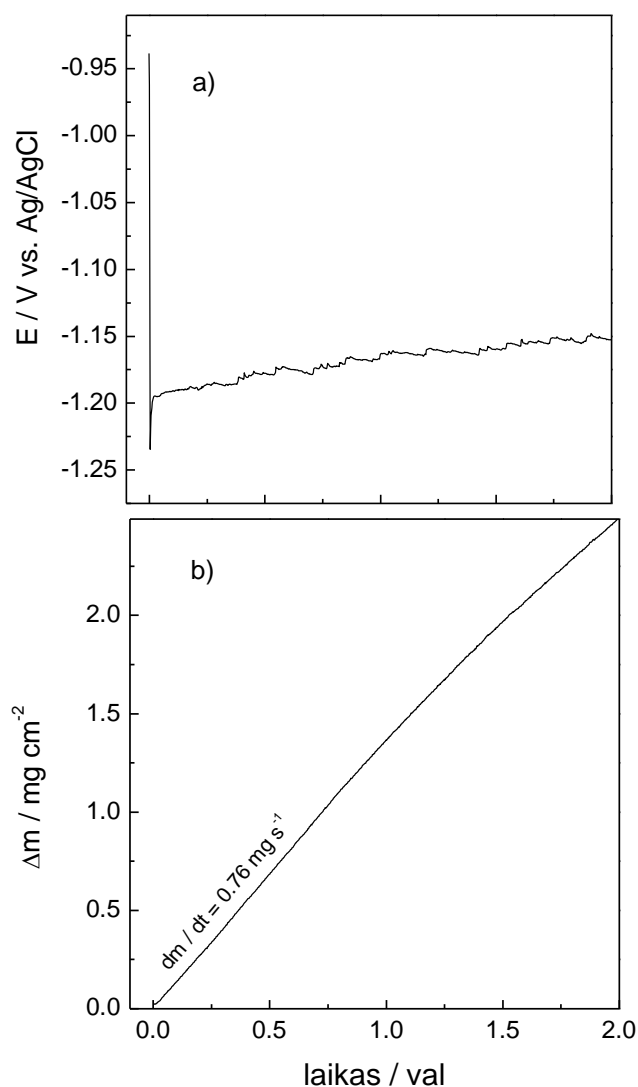
Mūsų darbe Co nanostruktūros buvo suformuotos elektrochemiškai nusodinant Co ant anglinio plieno iš šarminio elektrolito. 4.1 pav. matome gautas nanopluoštines struktūras, kurias sudaro atsitiktine tvarka išsidėstę Co nanosiūlai. Pastarųjų storis siekia apie dešimtis nanometrų, o ilgis kelis šimtus nanometrų. Akivaizdu, kad tokios struktūros pasižymi dideliu paviršiaus plotu ir yra perspektyvios padidintų talpų požiūriu. Pažymėtina, kad literatūroje panašių elektrochemiškai suformuotų struktūrų aptikti nepavyko.

Tyrimai parodė, kad didinant srovės tankį dangoje atsiranda įtrūkimai. Optimaliausios sąlygos nanostruktūrinei Co dangai gauti yra $i_k = 40 \text{ mA cm}^{-2}$ ir dengimo laikas - 20 minučių (4.1 d pav.).



4.1 pav. Nanostruktūrinių Co dangų ($d = 3 \mu\text{m}$), nusodintų ant anglinio plieno pagrindo prie skirtingų srovės tankių, paviršiaus morfologija, $i_k / \text{mA cm}^{-2}$: (a) - 10, (b) - 20, (c) - 30, (d) - 40, (e) - 60, (f) - 80. Elektrolito sudėtis (g l^{-1}) : $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 20, NaOH -100, ligandas - 40 ml l^{-1} .

Co elektrocheminio nusodinimo ypatumai ir išeiga pagal srovę buvo tiriami *in situ* EKKM metodu. Elektrodo masės ir potencialo pokyčiai galvanostatinio poliarizavimo metu yra pateikti 4.2 pav. Matome, kad elektrodo masė plačiame laiko intervale auga tiesiškai, t. y. metalo nusodinimo greitis išlieka pastovus maždaug 1.5 val.



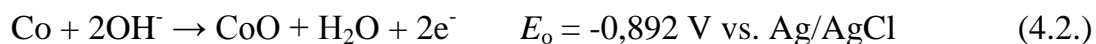
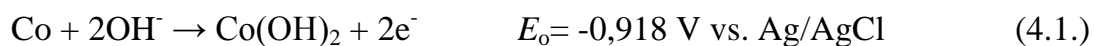
4.2 pav. Elektrodo potencialo (a) ir masės (b) kitimas laike, nustatytas EKKM metodu Co galvanostatinio nusodinimo metu ($i_k = 2 \text{ mA cm}^{-2}$). Co buvo nusodinamas ant kvarco osciliatorius, kurio viena pusė buvo padengta geležies danga, panaudojant magnetroninį - plazminį dengimą (*magnetron sputtering*, angl.)

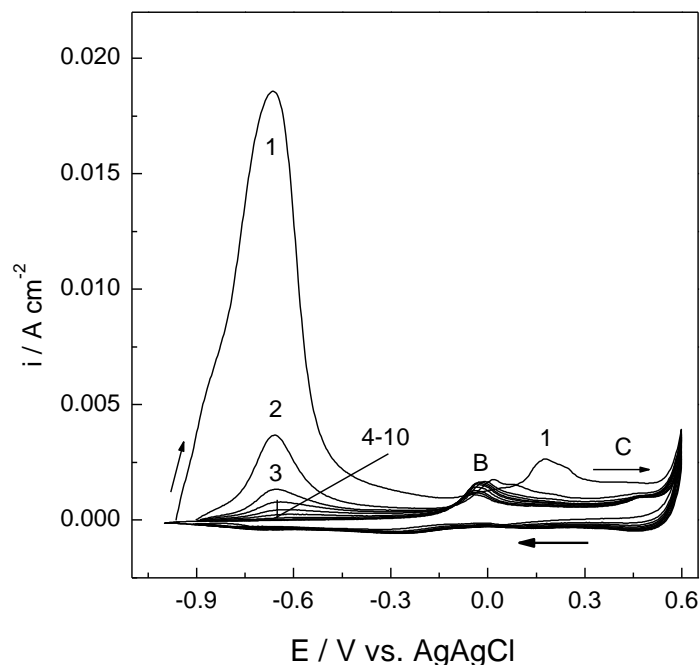
Co išeiga pagal srovę, paskaičiuota pagal masės pokytį ir Faradėjaus dėsnį, sudarė apie 50 %. Taigi, proceso metu gana intensyviai vyksta vandenilio skyrinimas.

4.2. Kobalto hidro/oksido elektrocheminis formavimas ant nanostruktūrinio Co substrato. Voltamperometriniai ir EKKM tyrimai

Vienu iš darbo tikslų buvo suformuoti didelio paviršiaus ploto Co oksidines struktūras, pasižyminčias pagerintomis talpinėmis charakteristikomis. Šiuo tikslu atlikome nanostruktūrinio Co substrato oksidinimą šarminėje terpėje.

Norėdami gauti informaciją apie oksidacijos metu vykstančius procesus ir jų grįžtamumą, atlikome ciklinės voltamperometrijos matavimus. Co substratas buvo cikliškai poliarizuojamas teigiama, o po to neigiama kryptimi intervale $-1,0 \text{ V} \div 0,6 \text{ V}$, 20 mV s^{-1} greičiu 1 M NaOH tirpale. Pirmieji voltamperogramų ciklai (4.3 pav.) rodo, kad poliarizavimo metu vyksta negrįžtami anodiniai procesai. Pirmasis ciklas pasižymi ryškiu anodiniu maksimumu. Vėliau su kiekvienu ciklu maksimumo aukštis mažėja. Šio maksimumo potencialai gerai atitinka kobalto hidroksido arba kobalto oksido [117] formavimosi reakcijų standartinius potencialus :

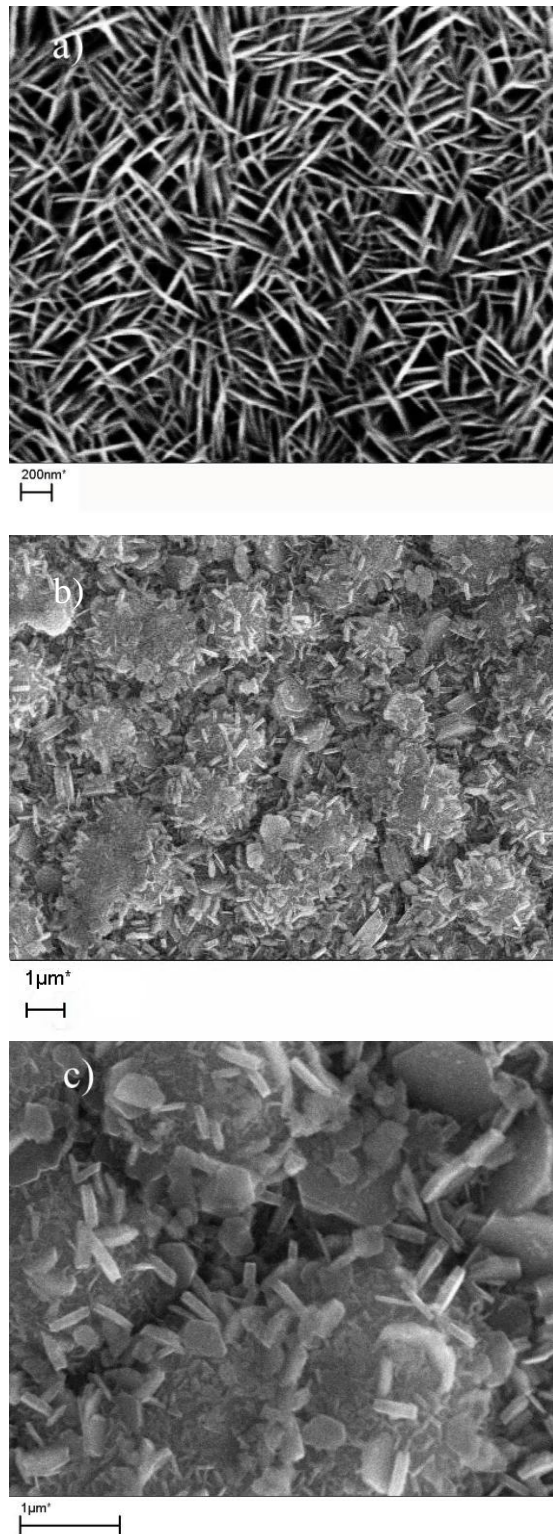




4.3 pav. Ciklinės voltamperogramos elektrochemiškai nusodinto kobalto ant anglinio plieno 1M NaOH tirpale (10 ciklų). Potencialo skleidimo greitis 20 mV s^{-1} . Ciklo eilės numeris nurodytas ties kreivėmis.

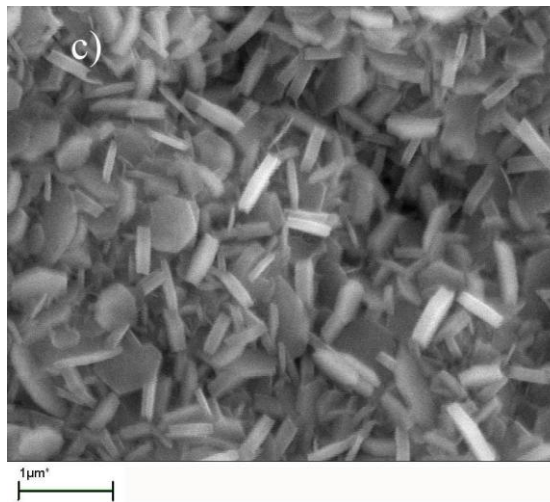
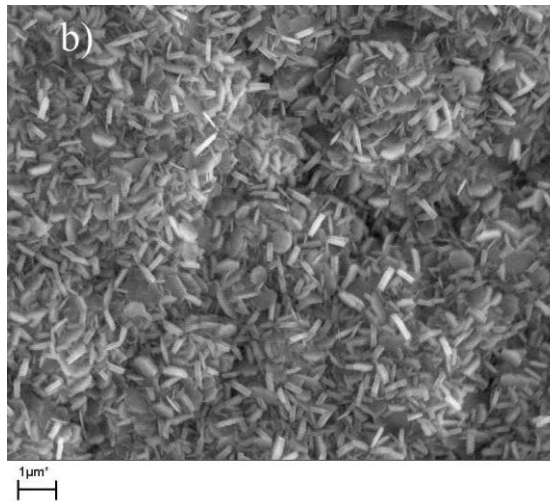
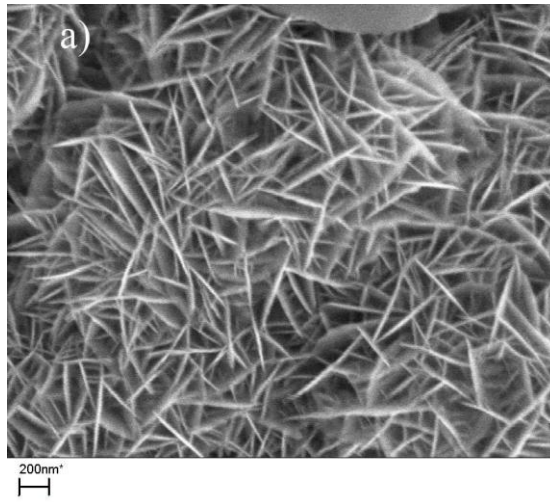
Paviršiaus SEM tyrimai rodo, kad daugkartinio ciklinimo metu elektrochemiškai nusodinto kobalto siūlinė struktūra transformuojama į hidoksido žiedinę struktūrą (4.4 b pav.).

Elektrodo masės pokyčių, kurie vyksta ciklinio poliarizavimo metu, įvertinimui panaudojame EKKM metodą. Tuo tikslu kvarco kristalas buvo padengtas geležies danga panaudojant magnetroninį – plazminį dengimą. SEM nuotraukos (4.5 pav.) rodo, kad ant grynos magnetroninės - plazminės geležies dangos susiformuoja panaši Co struktūra, kaip ir ant anglinio plieno (4.4 pav.).



4.4 pav. Paviršiaus morfologija:

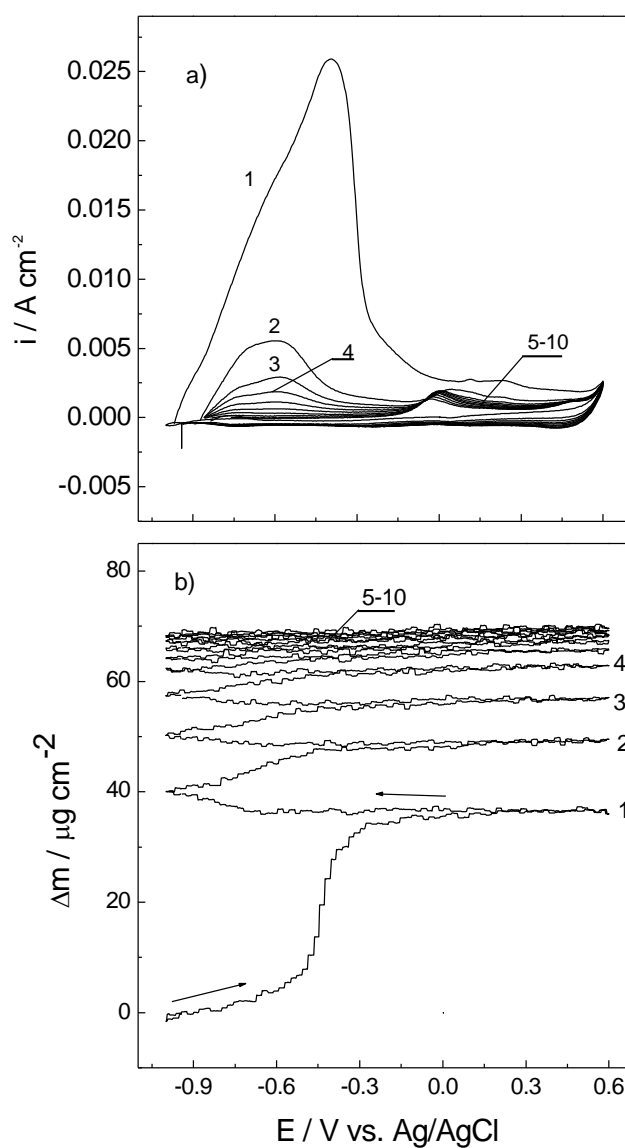
a) elektrochemiškai nusodinta nanostruktūrinė Co danga ant plieno; b) ir c) paviršius, susiformavęs ant Co substrato po 1820 poliarizacijos ciklų 1M NaOH tirpale, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



4.5 pav. Paviršiaus morfologija:

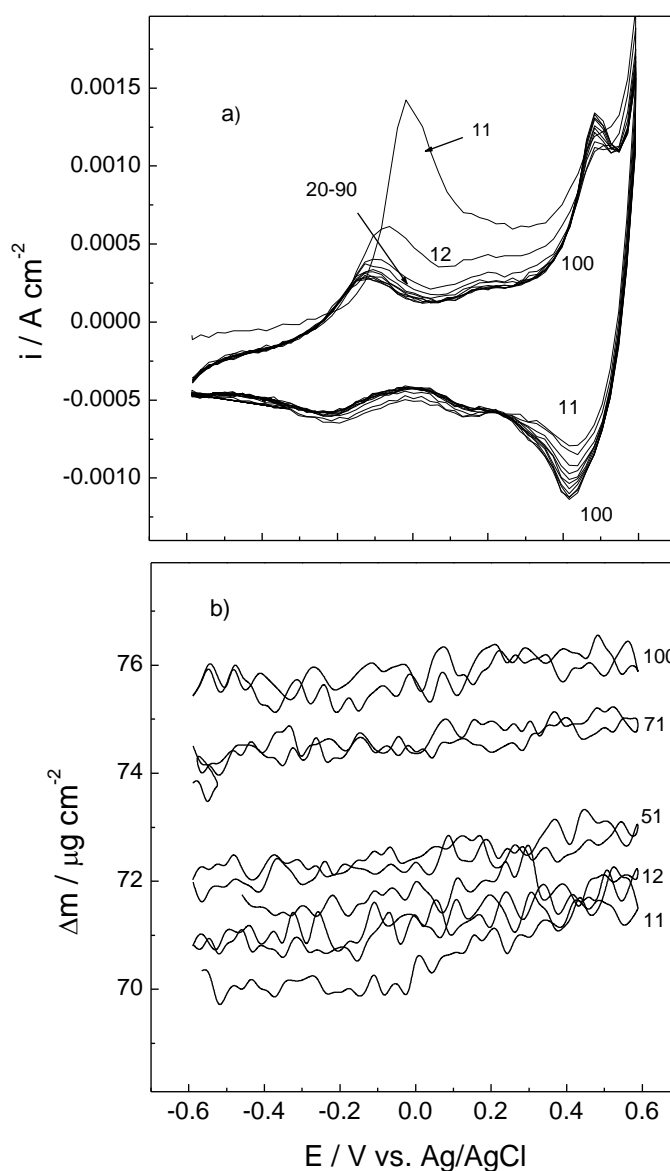
a) elektrochemiškai nusodinta nanostruktūrinė Co danga ant magnetroninės geležies dangos; b) ir c) paviršius, susiformavęs ant Co substrato (a) po 100 poliarizacijos ciklų 1M NaOH tirpale, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Toliau EKKM metodu buvo tirtas elektrocheminis Co hidro/oksido formavimas ant nanostruktūrinės Co dangos ciklinio poliarizavimo metu. 4.6 pav. aiškiai matome, kad anodinį maksimumą (a, Nr.1) atitinka eksponentinis elektrodo masės augimas (b, Nr.1).



4.6 pav. Ciklinės voltamperogramos (a) ir Co elektrodo masės pokyčio priklausomybė nuo elektrodo potencialo (b) 1M NaOH tirpale. Ciklo eilės numeris nurodytas ties kreivėmis.

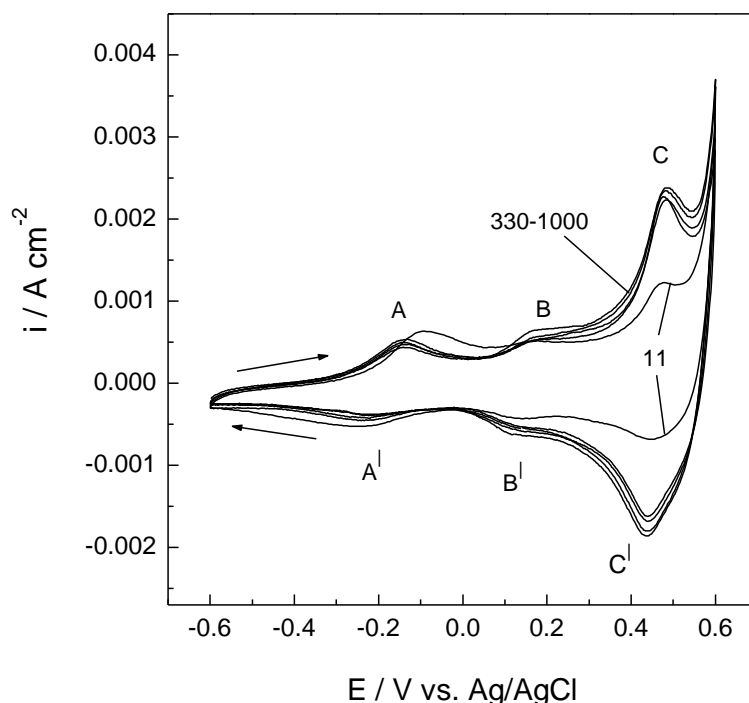
Toliau plačiame potencialų intervale ($\sim -0,3 \text{ V} \div 0,6 \text{ V}$) elektrodo masė praktiškai nesikeičia. Skleidžiant potencialą priešinga kryptimi, srovės tankis yra nežymus ir elektrodo masė išlieka beveik nepakitusi (ji šiek tiek padidėja tik prie mažesnių nei $-0,7 \text{ V}$ potencialo verčių). Didėjant ciklų skaičiui, stebimas masės prieaugis, kuris maždaug po 10 ciklų pasiekia ribinę vertę: $\Delta m \approx 70 \mu\text{g cm}^{-2}$.



4.7 pav. Ciklinės voltamperogramos (a) ir Co elektrodo masės pokyčio priklausomybė nuo elektrodo potencialo (b) 1 M NaOH tirpale. Ciklo eilės numeris nurodytas ties kreivėmis.

Šie EKKM rezultatai patvirtina, kad Co hidro/oksidas formuojamas tik potencialų srityje, atitinkančioje pirmojo ciklo anodinį maksimumą. Elektrodas su hidro/oksidu suformuotu po 10-ties ciklų potencialų intervale $-1,0 \text{ V} \div 0,6 \text{ V}$ buvo toliau tiriamas siauresniame potencialų intervale ($-0,6 \text{ V} \div 0,6 \text{ V}$) (4. 7 pav.). Nuo 11-ojo iki 100-jo ciklo elektrodo masės prieaugis yra labai nežymus ir sudaro $\sim 6 \mu\text{g cm}^{-2}$ (4.7 b pav.). Po 100 potencialo skleidimo ciklų bendras masės prieaugis yra $76 \mu\text{g cm}^{-2}$.

Toliau tyrėme Co hidro/oksido pseudotalpines charakteristikas. Yra žinoma, kad elektrodams, pasižymintiems talpinėmis savybėmis, yra būdingas ciklinių voltamperogramų anodinių ir katodinių sričių simetrija. Idealiu atveju, kai procesas yra visiškai grįžtamas, anodinio ir katodinio maksimumų potencialų vertės yra vienodos.

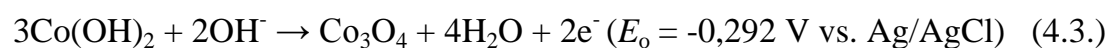


4.8 pav. Ciklinės voltamperometrijos matavimai atlikti po eksperimento pateikto 4.3 pav. Elektrodo potencialas skleidžiamas potencialų intervale $-0,6 \text{ V} \div 0,6 \text{ V}$ 1000 ciklų, 1 M NaOH tirpale, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Mūsų gauti duomenys (4.8 pav.) parodė, kad daugkartinio potencialo skleidimo metu – 0,6 V ÷ 0,6 V intervale, redoks sistema yra grįžtama, t.y. anodiniai maksimumai A, B, C turi katodinius atitikmenis A', B', C'. Daugkartinio potencialo skleidimo metu (4.8 pav.) srovės maksimumas C didėja (11^{asis} ir 330^{asis} ciklai). Tolimesnis ciklų skaičiaus didinimas nuo 330 iki 1000 srovės tankio beveik nekeičia. Tai parodo gerą oksido sluoksnio atsparumą įkrovimo/iškrovimo ciklams. Ši savybė yra labai svarbi praktiniu požiūriu, naudojant kobalto oksidą superkondensatorių gamybai.

Aptarsime elektrodinius procesus, vykstančius ant Co hidro/oksido daugkartinės ciklinės poliarizacijos metu. Trys kreivių maksimumai (4.8 pav., A, B ir C) atitinka pagrindines elektrochemiškai suformuoto oksido sluoksnio transformacijas. Iš Purbe diagramų žinoma, kad kobaltas turi kelis oksidacijos laipsnius: Co²⁺, Co³⁺ ir Co⁴⁺, kuriuos atitinka junginiai - Co(OH)₂, HCoO₂⁻, Co₃O₄, Co(OH)₃ ir CoO₂. Srovės maksimumus atitinka reakcijos [107, 118, 119]:

(A)



(B)



(C)



EKKM duomenys (4.7 pav.) parodė, kad procesai, vykstantys srovės maksimumuose A, B ir C (4. 8 pav.), elektrodo masės ženkliai nedidina. Tai

reiškia vyksta krūvio pernašos reakcijos oksido struktūroje, nepakeičiant bendros elektrodo masės, kaip ir numato 4.3 - 4.7 lygtys.

Co hidro/oksido formavimo metu ties $E = 0,1 \text{ V} \div 0,2 \text{ V}$ stebime antrąjį srovės maksimumą (4.6 pav.). Šis maksimumas atsiranda tik pirmojo ciklo metu. Toliau (2-10 ciklai) atsiranda kitas maksimumas ties $E \sim 0,0 \text{ V}$, kurį atitinka elektrodo masės pokytis $2-3 \mu\text{g cm}^{-2}$ (4.9 b pav.). Galime manyti, kad pirmojo ciklo metu vyksta reakcija (4.6), t. y. $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{CoOOH}$. Šios reakcijos standartinis potencialas $E^0 = 0,122 \text{ V}$ ir elektrodo masė padidėja dėl dviejų deguonies atomų ir protono prisijungimo. Skleidžiant potencialą priešinga kryptimi CoOOH greičiausiai transformuojamas į CoO (4.4) arba $\text{Co}(\text{OH})_2$ (4.5), bet ne į Co_3O_4 (žinoma, kad Co_3O_4 yra elektrochemiškai nestabilus). Taigi, daugkartinių ciklų metu (4.6) reakcija slopsta ir vyraujančia tampa reakcija $\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CoOOH}$ ($E^0 = -0,156 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) (4.5), kurios metu elektrodo masė praktiškai nekinta, ką ir patvirtina eksperimentiniai duomenys.

Iš gautų duomenų galima padaryti išvadą, kad šarminiame elektrolite ant Co paviršiaus vyksta trys pagrindiniai elektrocheminiai procesai: hidroksido susidarymas pagal reakciją $\text{Co} \rightarrow \text{Co}(\text{II})$ ir tolesnė jo transformacija: $\text{Co}(\text{II}) \rightarrow \text{Co}(\text{III}) \rightarrow \text{Co}(\text{IV})$. Šios redoks reakcijos ir apsprendžia sistemos pseudotalpines savybes.

Literatūrinėje dalyje minėjome, kad pseudotalpą lemia elektrodo paviršiuje vykstančios krūvio pernašos reakcijos. Iš ciklinės voltamperogramos gali būti apskaičiuojamas krūvio kiekis, reikalingas redukuoti arba oksiduoti elektroaktyvią medžiagą. Tuo tikslu, suintegravus anodinę arba katodinę kreivės dalį laiko atžvilgiu gauname elektros krūvį, atitinkantį oksiduotos arba redukuotos medžiagos kiekį. Šie duomenys yra pateikti 4.1 lentelėje. Galime teigti, kad elektrodiniai procesai, vykstantys Co hidro/oksido paviršiuje, yra grįžtami, nes anodiniai ir katodiniai krūvio kiekiai yra artimi.

4.1 lentelė. Anodinių ir katodinių krūvių kiekių ir jų skirtumų vertės, nustatytos - 0,6 V ÷ 0,6 V intervale. Potencialų skleidimo greitis – 20 mV s⁻¹

| Ciklo Nr. | Q_a , mC cm ⁻² | Q_c , mC cm ⁻² | $Q_a - Q_c$, mC cm ⁻² |
|-----------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| 11 | 33,8 | 36,2 | -2,4 |
| 330 | 34,9 | 31,0 | 3,9 |
| 530 | 34,4 | 31,7 | 2,7 |
| 730 | 37,0 | 33,2 | 4,2 |
| 930 | 38,5 | 35,7 | 2,8 |
| 1620 | 42,2 | 45,8 | 3,6 |
| 1800 | 43,4 | 52,4 | 9,0 |

Elektrocheminė pseudotalpa (C), kurią lemia redoks reakcijos, gali būti apskaičiuota krūvių (Q) dalinant iš potencialų intervalo (ΔE), kuriame buvo atlikti voltamperometriniai matavimai. Pagal 4.8 pav. duomenis buvo nustatyta, kad Co hidro/oksido, suformuoto ant nanostruktūrinio kobalto substrato, talpa 100-jo ciklo metu yra $C \approx 0,03 \text{ F cm}^{-2}$ (talpos buvo skaičiuojamos iš anodinių krūvių).

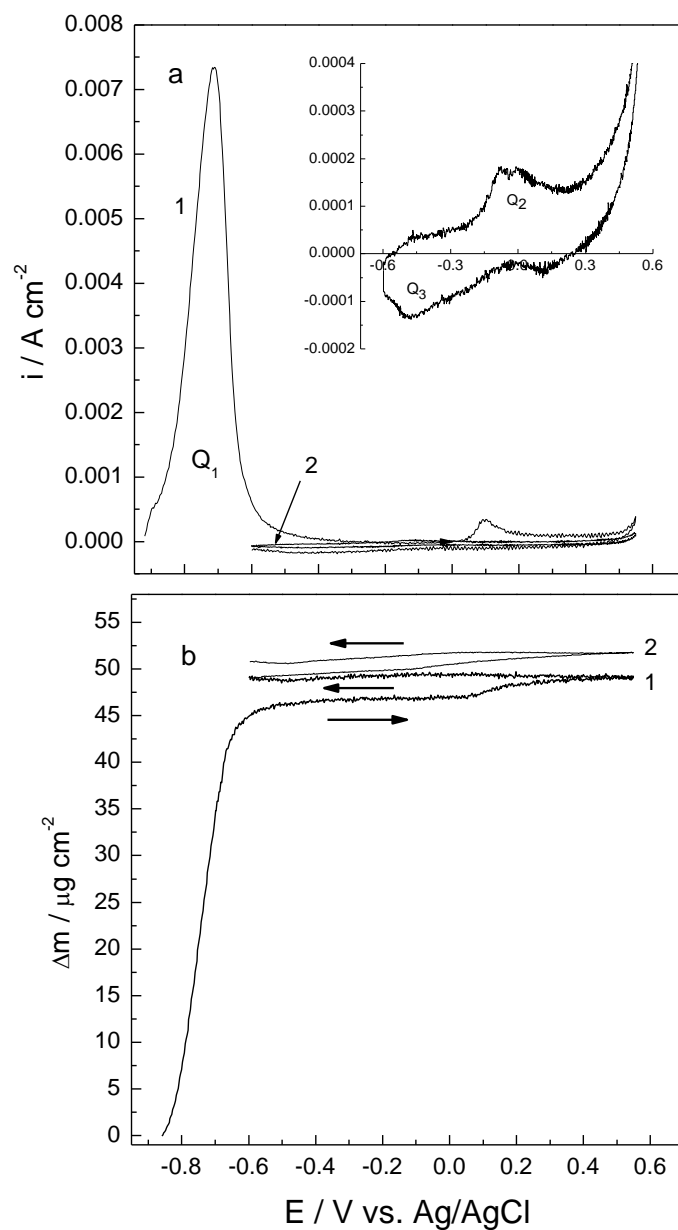
Superkondensatorių talpinių charakteristikų įvertinimui dažnai naudojamas dydis - savitoji talpa, kuri išreiškiama elektroaktyviosios medžiagos vienam gramui:

$$C = \frac{Q}{\Delta E m} \quad (4.8)$$

C – talpa (F), Q - elektros krūvis (C), ΔE - potencialų intervalas (V), m – masė (g)

Toks skaičiavimas yra logiškas, kai elektroaktyvią medžiagą formuojame ant elektrochemiškai inertiško paviršiaus, pvz., Co(OH)₂ ant nerūdijančio plieno [99] arba CoS_x ant nikelio [102 - 104]. Mūsų tyrimų atveju toks skaičiavimas netinka, nes kobalto hidroksidas yra formuojamas *in situ* iš metalo pagrindo,

t.y. substratas yra elektrochemiškai aktyvus ir kiekvieno potencialo skleidimo metu susidaro papildomas Co(OH)_2 kiekis, kol pasiekiami masės ribinė vertė (4.7 pav.). Tik dalis oksido (tikriausiai išorinis sluoksnis, kuris sąveikauja su elektrolito jonais) dalyvauja redoks reakcijoje ir skaičiavimas “vienam gramui” šiuo atveju sumažina paskaičiuotą savitąją talpą, nes masę sudaro aktyvioji ir “balastinė” hidroksido dalys. Svarbu paminėti, kad EKKM matavimų metu nustatomi tik prisijungusio prie pagrindo deguonies kiekiai (O^{2-} arba OH^-), neatsižvelgiant į metalo masę (Co^{2+}). Taigi, norint paskaičiuoti tikrąją susidariusios medžiagos masę, reikia tiksliai žinoti jos cheminę sudėtį. EKKM metodu buvo nustatyta, kad bendras elektrodo masės padidėjimas po 10 ciklų sudaro $\Delta m \approx 70 \mu\text{g cm}^{-2}$ (4.6 pav.). Masė padidėja daugiausia dėl O^{2-} prisijungimo (protono masės indėlis yra labai nedidelis). Padarius prielaidą, kad susidaro Co(OH)_2 , galima paskaičiuoti atitinkantį masės prieaugį $\Delta m \approx 117 \mu\text{g cm}^{-2}$. Pagal formulę 4.8 galima įvertinti savitąją talpą $C = 256 \text{ F g}^{-1}$. Tai talpa, paskaičiuota visam susidariusiam Co(OH)_2 kiekiui. Turint omenyje, kad redoks reakcijoje dalyvauja tik išorinis elektrodo medžiagos sluoksnis, iškyla klausimas, kokia susidariusio Co hidro/oksido sluoksnio masės dalis dalyvauja krūvio kaupime. Šiuo tikslu buvo atlikti papildomi tyrimai. Co hidro/oksidai buvo formuojami tik pirmojo ciklo metu skleidžiant potencialą mažu greičiu (2 mV s^{-1}) intervale $-1,0 \text{ V} \div 0,6 \text{ V}$ (4.9 pav.).



4.9 pav. Nanostruktūrinės Co dangos ciklinės voltamperogramos (a) ir EKKM duomenys (b), gauti 1M NaOH tirpale ($\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$). Ciklo eilės numeris nurodytas ties kreivėmis. Intarpe parodytas 2 ciklas potencialų intervale $-0,6 \text{ V} \div 0,6 \text{ V}$.

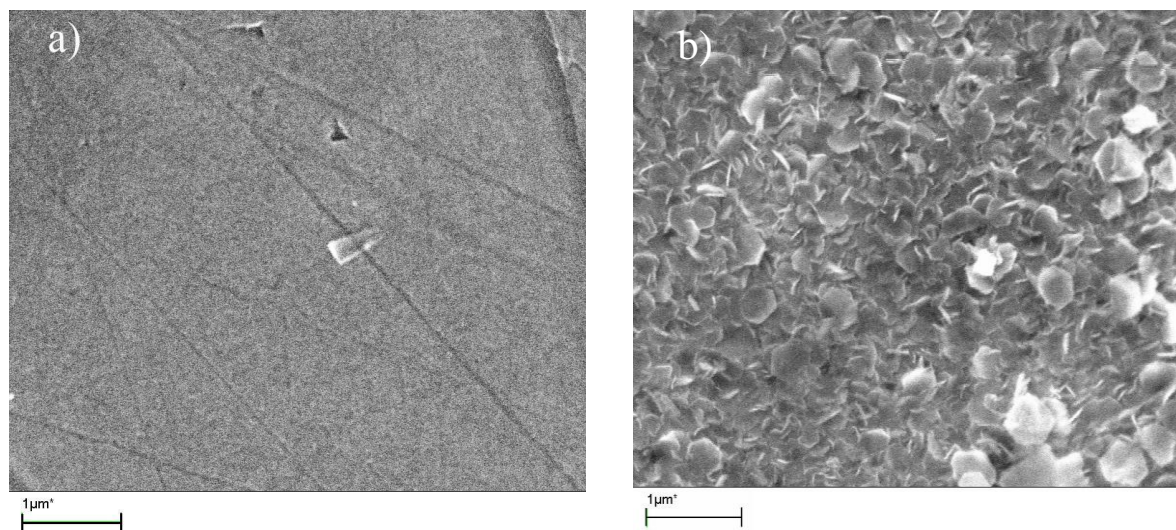
Antrojo ciklo metu potencialų intervale $-0,6 \text{ V} \div 0,6 \text{ V}$ buvo tiriamos susidariusio oksido redoks savybės. Tuo pat metu EKKM metodu buvo registruojami elektrodo masės pokyčiai (4.9 pav.). Krūvio kiekis, sunaudotas hidrokso sluoksnio susidarymui, Q_1 yra 10 kartų didesnis negu redoks reakcijos anodinis ir katodinis krūviai Q_2 ir Q_3 (4.9 pav. ir intarpas). Krūvio kiekis, tenkantis reakcijai $\text{Co} \rightarrow \text{Co(II)}$, yra $Q_1 = 0,565 \text{ C cm}^{-2}$, o redoks reakcijoms $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(IV)}$, (kurios atsako už pseudotalpą), $Q_2 \sim Q_3 \sim 0,055 \text{ C cm}^{-2}$. Toks krūvio kiekių skirtumas leidžia manyti, kad tik $\sim 10\%$ viso susiformavusio Co hidrokso kiekio dalyvauja pseudotalpos procese. Taigi, savitosios talpos vertė, perskaičiuota vienam gramui elektroaktyvaus hidrokso, priartėja prie ribinės reikšmės 2421 F g^{-1} , kuri seka iš Faradėjaus dėsnio. Savitoji talpa $C = 256 \text{ F g}^{-1}$, nustatyta iš EKKM duomenų (4.7 pav.), sudaro tik $\sim 10\%$ ribinės reikšmės. Šie duomenys patvirtina elektroaktyviosios masės dalies įvertinimo patikimumą.

4.3. Kobalto hidro/oksido elektrocheminis formavimas ant metalurginio kobalto ir magnetroninės-plazminės dangos. Voltamperometriniai ir EKKM tyrimai.

Co substrato nanostruktūrinimo įtaka oksidų pseudotalpinėms savybėms buvo įvertinta palyginant įvairius substratus: nanostruktūrinį, metalurginį kobaltą ir magnetroninę-plazminę dangą. Ant metalurginio Co paviršiaus hidro/oksido sluoksnis buvo formuojamas tokiomis pat sąlygomis, kaip ir ant nanostruktūrinės Co dangos, t.y. poliarizuojant elektrodą potencialų intervale $-1,0 \text{ V} \div 0,6 \text{ V}$ 1M NaOH tirpale 10 ciklų. Susidariusio hidro/oksido redoks savybės buvo tirtos potencialų intervale $-0,6 \text{ V} \div 0,6 \text{ V}$ 1M NaOH tirpale daugkartinio elektrodo poliarizavimo metu.

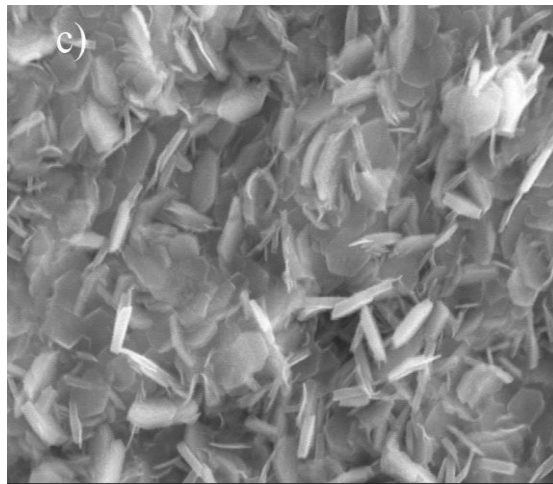
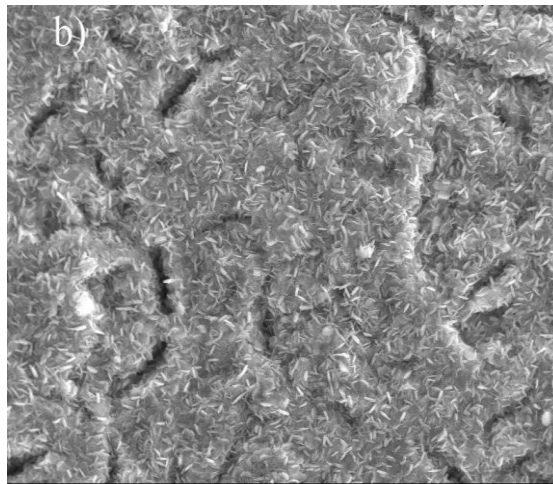
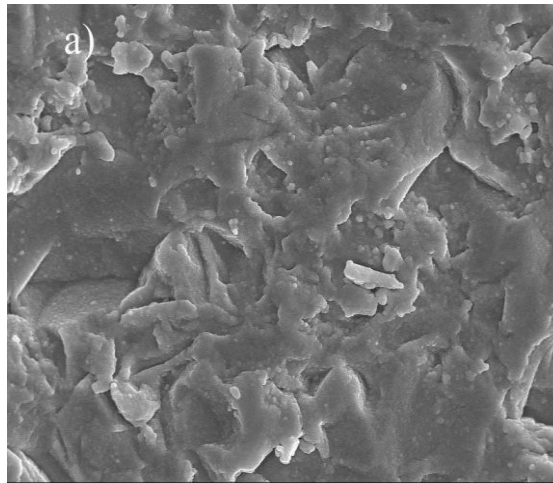
Kobalto hidro/oksido sluoksnis ant metalurginio Co substrato (4.10 b pav.) yra tankesnis, mažiau porėtas ir, tuo pačiu, turi mažesnę paviršiaus plotą

nei hidro/oksidai, suformuotas ant elektrochemiškai nusodintos nanostruktūrinės Co dangos (4.4 b pav.).



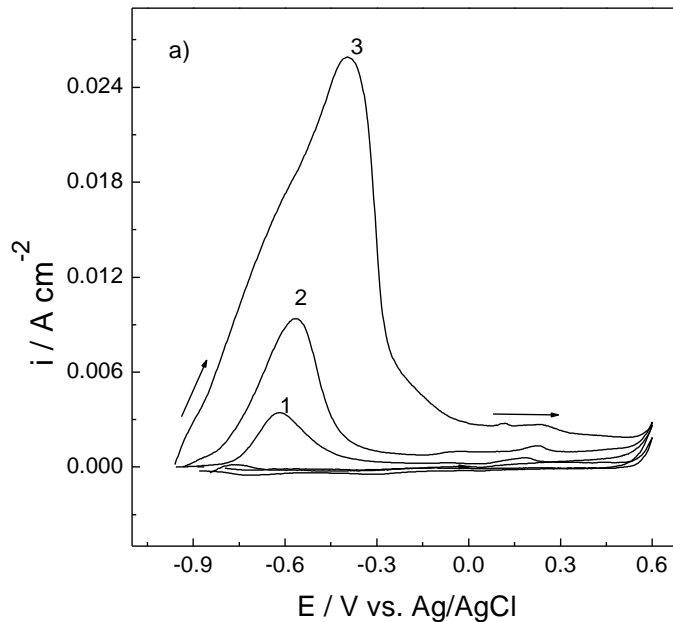
4.10 pav. Metalurginio kobalto (a) ir kobalto hidro/oksido (b), susidariusio po 100 poliarizacijos ciklų, paviršiaus morfologija. 1 M NaOH, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Magnetroninės-plazminės kobalto dangos (4.11 a pav.) paviršiaus morfologija labai skiriasi nuo elektrochemiškai nusodintos nanostruktūrinės kobalto dangos morfologijos (4.4 a pav.). SEM nuotraukos rodo, kad susidaro plokšti netvarkingi Co aglomeratai. Po oksidų formavimo ant magnetroninės Co dangos susidaro panaši morfologija, kaip ir nanostruktūrinės Co dangos atveju (4.4 b, c pav.).



4.11 pav. Magnetroninės-plazminės kobalto dangos ant kvarco kristalo (a) ir po 100 polarizacijos ciklų (b,c) paviršiaus morfologija.

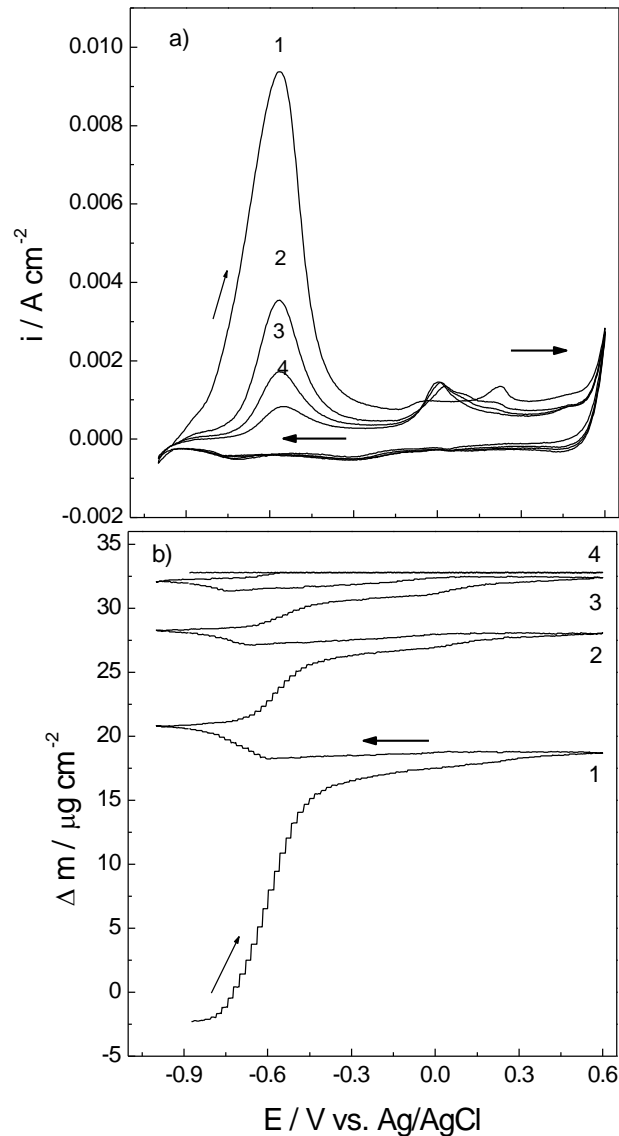
Iš voltamperogramų, pateiktų 4.12 pav., aiškiai matyti, kad pirmojo potencialo skleidimo ciklo srovės maksimumas priklauso nuo paviršiaus struktūrinių-morfologinių savybių.



4.12 pav. Pirmasis polarizacijos ciklas 1 M NaOH, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$: 1 – metalurginis Co, 2 – magnetroninė Co danga, 3 – elektrochemiškai nusodinta nanostruktūrinė Co danga.

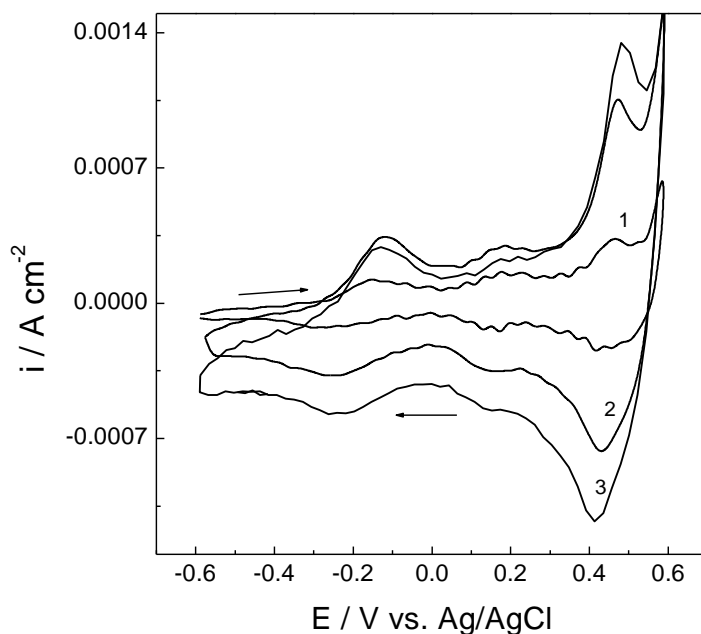
Matome, kad didžiausias elektros kiekis yra sunaudojamas elektrocheminiams procesams nanostruktūrinės dangos atveju. Tai rodo, kad šios dangos aktyvusis paviršiaus plotas yra žymiai didesnis nei metalurginio Co ar magnetroniniu-plazminiu būdu suformuotos Co dangos.

Atitinkamai, EKKM tyrimai parodė, kad masės padidėjimas magnetroninių - plazminių dangų atveju (4.13 pav.), yra beveik dvigubai mažesnis, palyginus su nanostruktūrinės Co dangos masės padidėjimu (4.7 pav.).



4.13 pav. Ciklinės voltamperogramos (a) ir EKKM duomenys (b), gauti 1 M NaOH tirpale ant magnetroninės Co dangos, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Ciklo eilės numeris nurodytas ties kreivėmis.

Jau minėjome, kad nanostruktūrinio Co dangos atveju ciklinimo metu bendras elektrodo masės padidėjimas sudaro $\Delta m \approx 76 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$, tuo tarpu magnetroninės Co dangos tik $\Delta m \approx 44 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ (po 100 polarizacijos ciklų). Vėlgi, toks skirtumas gali būti paaiškintas didesniu nanostruktūrinės Co dangos paviršiumi.



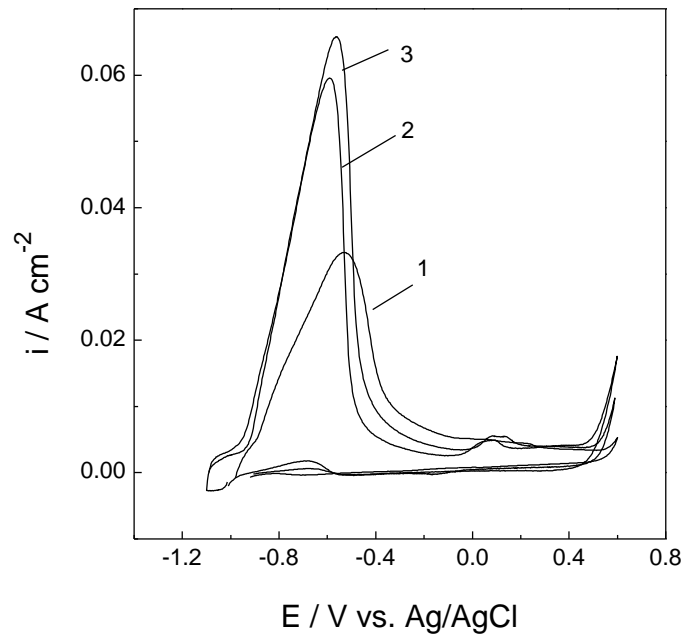
4.14 pav. 100-ojo ciklo voltamperogramos 1 M NaOH tirpale, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$: 1 – metalurginis Co, 2 – magnetroninė Co danga, 3 – elektrochemiškai nusodinta nanostruktūrinė Co danga.

4.14 pav. yra pateiktos Co hidro/oksidų, suformuotų ant nanostruktūrinės Co dangos, ant metalurginio Co ir ant magnetroninės dangos, voltamperogramos. Skaičiavimai parodė, kad krūvio kiekiai nanostruktūrinės Co dangos atveju yra apie 5 kartus didesni nei ant metalurginio kobalto. Pavyzdžiui, ant metalurginio Co krūvis yra $Q_a = 7,1 \text{ mC cm}^{-2}$ (120-asis ciklas), tuo tarpu ant nanostruktūrinės Co dangos krūvis yra $Q_a = 34 \text{ mC cm}^{-2}$. Literatūroje [92] nurodomos 4 kartus mažesnės Q vertės, palyginus su mūsų gautosiomis nanostruktūrinei Co dangai. Gauti rezultatai parodo, kad paviršiaus nanostruktūrinimas efektyviai padidina oksido elektrocheminę talpą.

4.4. Kobalto hidro/oksido susidarymo ypatumai esant skirtingoms OH koncentracijoms ir potencialo skleidimo greičiams

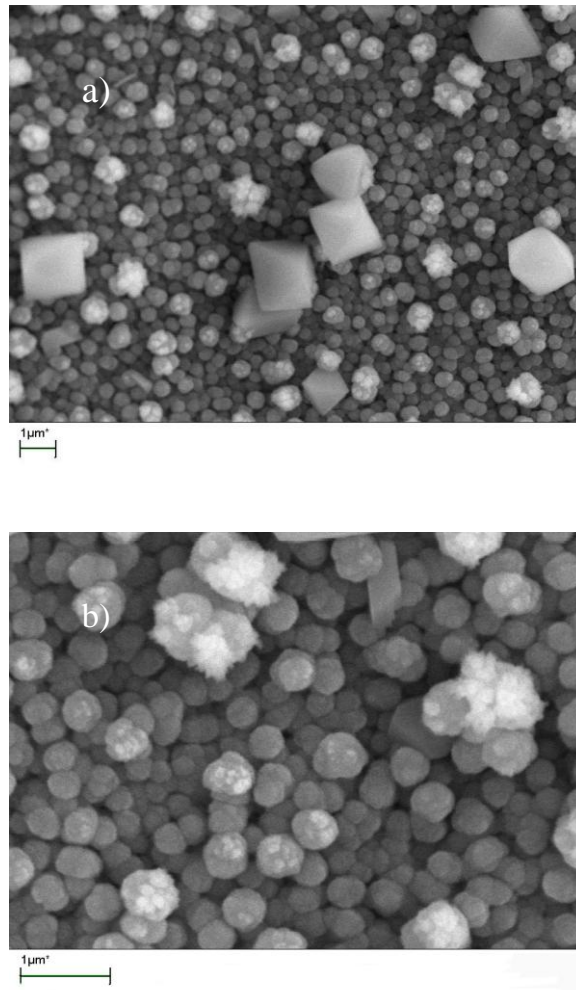
Esminės įtakos oksidų elektrocheminiam formavimui gali turėti elektrolito pH ir poliarizacijos trukmė (potencialo skleidimo greitis). Siekdami

tai išsiaiškinti tyrėme kobalto hidro/oksido susidarymo dėsningumus tirpaluose su įvairiomis NaOH koncentracijomis: 1 M, 5 M ir 8 M.



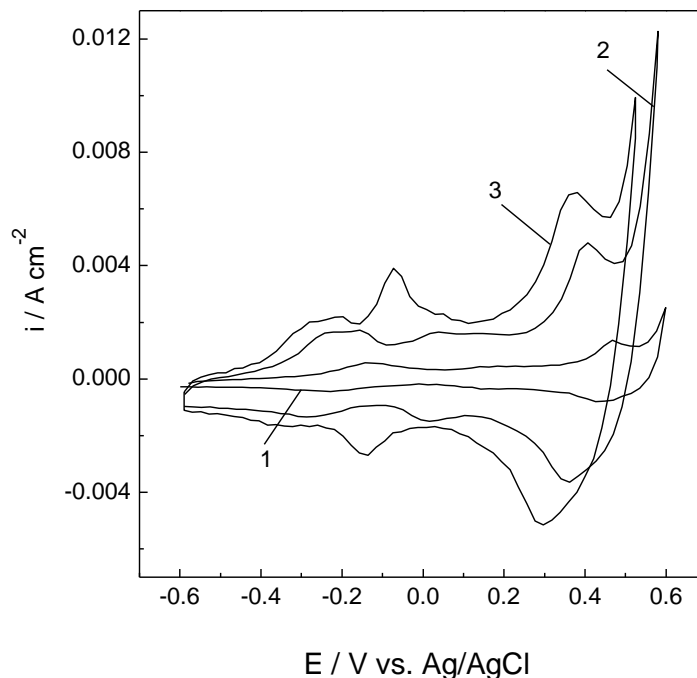
4.15 pav. Ciklinės voltamperogramos, gautos nanostruktūrinei Co dangai tirpaluose su skirtingomis NaOH koncentracijomis (M): 1 - 1, 2 - 5, 3 - 8, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Elektrodo potencialas buvo skleidžiamas 10 ciklų intervale $-1,0 \text{ V} \div 0,6 \text{ V}$, skleidimo greitis 20 mV s^{-1} . Pirmojo ciklo voltamperogramos rodo (4.15 pav.), kad anodinės srovės maksimumas priklauso nuo NaOH koncentracijos. Nuo šarmo koncentracijos priklauso taip pat ir paviršiaus morfologija (4.4 pav. ir 4.16 pav.). 1 M NaOH tirpale susidaro heksagoninės formos Co hidro/oksido plokštelės (4.4 pav.), tuo tarpu 8 M NaOH tirpale susidaro 300-500 nm sferos (4.16 b pav.).



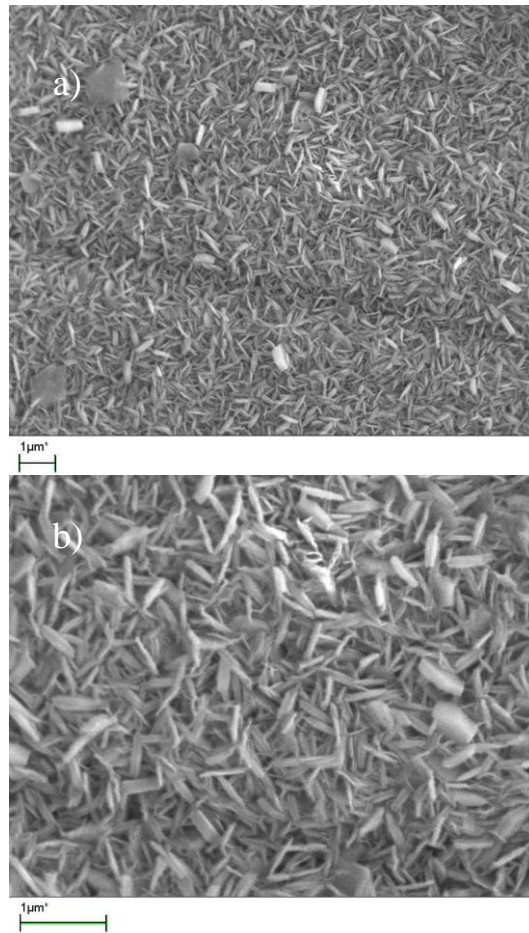
4.16 pav. Kobalto hidro/oksido, suformuoto 8 M NaOH, paviršiaus morfologija.

Oksidų, suformuotų 1 M, 5 M ir 8 M NaOH tirpaluose (4.17 pav.), anodiniai elektros kiekiai (Q_a), atitinkamai sudarė: $0,01564 \text{ C cm}^{-2}$, $0,07834 \text{ C cm}^{-2}$ ir $0,11955 \text{ C cm}^{-2}$. Taigi, tirpalo šarmingumas teigiamai įtakoja pseudotalpą. Pavyzdžiui, didinant koncentraciją nuo 1 M iki 8 M, atitinkamas krūvio kiekis padidėja ~ 8 kartus. Akivaizdu, kad didėjant OH^- koncentracijai susidaro didesnis Co hidroksido kiekis, o tai, savo ruožtu, lemia elektros kiekio padidėjimą.



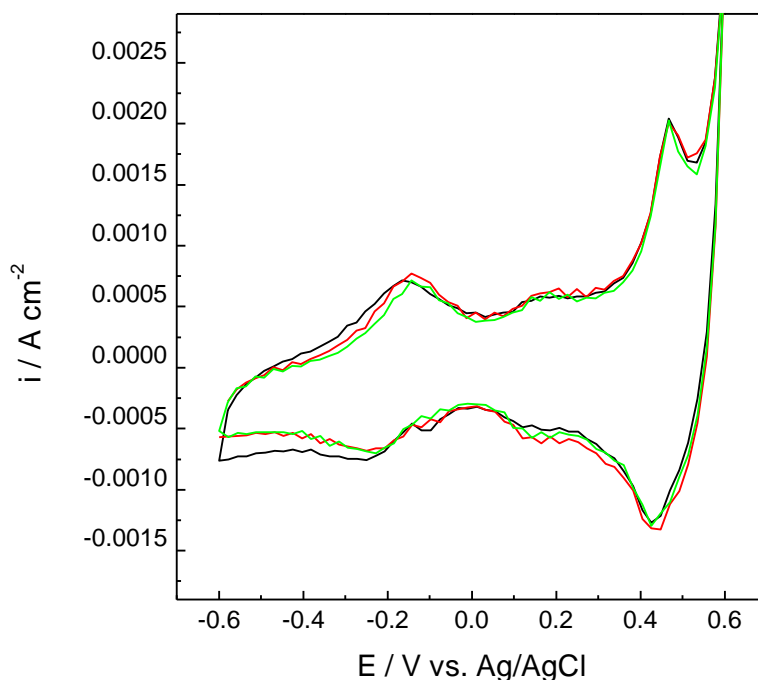
4.17 pav. Ciklinės voltamperogramos Co hidro/oksidų 1 M NaOH tirpale, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ (100-asis ciklas). Co hidro/oksidai suformuoti tirpaluose su skirtingomis NaOH koncentracijomis (M): 1 - 1; 2 - 5; 3 - 8.

Siekiant ištirti pseudotalpos priklausomybę nuo hidro/oksido formavimo laiko potencialas buvo skleidžiamas 20 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} ir 100 mV s^{-1} greičiu. SEM nuotraukos rodo, kad trumpinant hidro/oksido formavimo laiką (skleidžiant potencialą didesniu greičiu) susidaro tankesnis hidro/oksido sluoksnis (4.18 pav.).



4.18 pav. Elektrochemiškai suformuotų 1 M NaOH, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ Co hidro/oksidų paviršiaus morfologija (a, b).

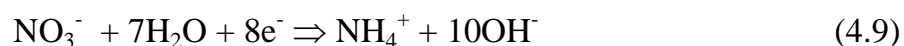
4.19 pav. yra pateiktos kobalto hidro/oksidų, suformuotų prie skirtingų skleidimo greičių ciklinės voltamperogramos. Gauti duomenys parodė, kad potencialo skleidimo greitis, t.y. Co hidro/oksido formavimo laikas, elektrodų pseudotalpą žymesniu mastu nekeičia.



4.19 pav. Co hidro/oksidų ciklinės voltamperogramos (100-asis ciklas, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Co hidro/oksido suformavimo 1 M NaOH tirpale potencialų skleidimo greičiai (mV s^{-1}): — 20, — 50, — 100.

4.5. Elektrocheminis kobalto hidro/oksido formavimas iš kobalto nitrato tirpalų

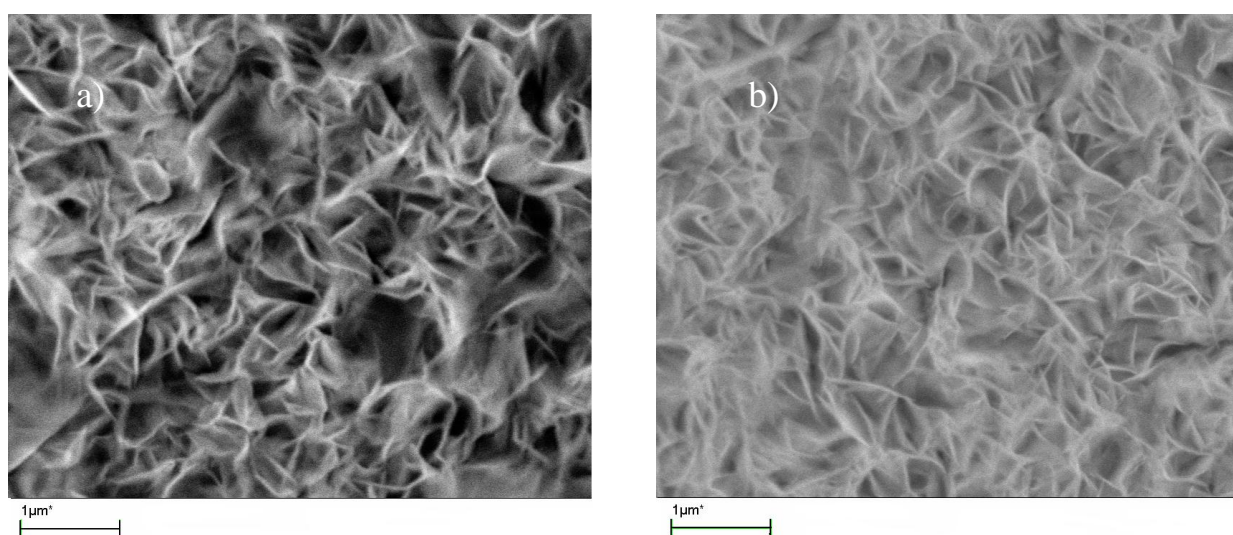
Yra žinoma, kad kobalto hidro/oksidai gali būti elektrochemiškai nusodinti iš kobalto nitratinų tirpalų ant inertinio pagrindo, pvz. aukso arba nerūdijančio plieno [93, 120]. Mes Co hidro/oksidą formavome iš nitratinų tirpalų ant elektrochemiškai nusodinto nanostruktūrinio Co substrato. Esant pakankamai neigiamiems elektrodo potencialams, $\text{Co(NO}_3)_2$ tirpale vyksta reakcija [96]:



Dėl priekatodinio sluoksnio pašarmėjimo ant elektrodo paviršiaus susidaro plonas sluoksnis Co(OH)_2 :

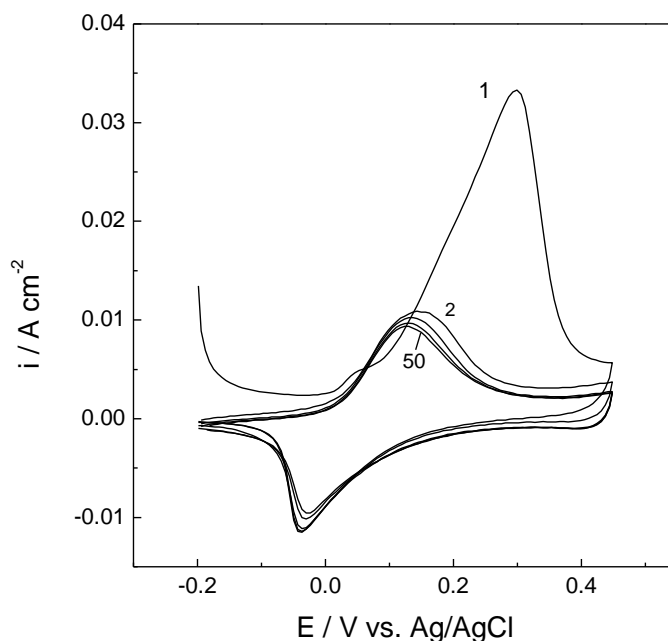


Šis sluoksnis buvo formuojamas prie skirtingų katodinių potencialų. Gautų paviršių morfologija pateikta 4.20 pav.



4.20 pav. Kobalto hidro/oksido, suformuoto 0,1 M $\text{Co(NO}_3)_2$ tirpale prie skirtingų potencialų, paviršiaus morfologija (E , V): (a) - 0,6, (b) - 0,7.

Matome, kad susidaro nanolakštinė porėta paviršiaus struktūra. Esant porėtumui, jonai iš tirpalo lengviau pasiekia gilesnius sluoksnius, be to, dėl didelio aktyvaus paviršiaus ploto tikėtina ir didesnė pseudotalpa. Sluoksnio elektrocheminė elgsena buvo tirta 1 M NaOH tirpale potencialų intervale $-0,2 \div 0,4$ V (4.21 pav.).



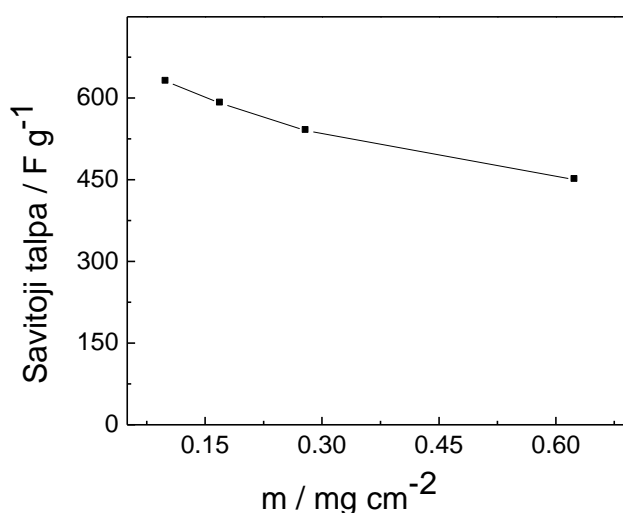
4.21 pav. Ciklinės voltamperogramos kobalto hidro/oksido 1 M NaOH, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Kobalto hidro/oksidas suformuotas 0,1M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ tirpale prie $E = -0,6 \text{ V}$. Ciklo eilės numeris nurodytas ties kreivėmis.

Ciklinėse voltamperogramose matome simetriškus katodinių ir anodinių srovės maksimumus. Manoma, kad pirmojo ciklo metu pagal 4.3 reakciją iš $\text{Co}(\text{OH})_2$ susidaro Co_3O_4 , kuris toliau dalyvauja 4.6 redoks reakcijoje. 2-jo ir 50-jo ciklo maksimumų vertės mažai skiriasi, tai parodo, kad gautasis sluoksnis yra elektrochemiškai gana stabilus.

Pastebėta, kad Co hidro/oksido sluoksnio, katodiškai suformuoto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ tirpale, pseudotalpinė elgsena pasireiškia siauresniame potencialų intervale ($-0,2 \text{ V} \div 0,45 \text{ V}$, 4.21 pav.) palyginus su sluoksniu, suformuotu šarminiame tirpale (4.8 pav.). Literatūroje nurodoma, kad Co nitrato tirpale susidaro Co hidro/oksido α – modifikacija, tuo tarpu, kituose tirpaluose susidaro β – modifikacija [121]. Tikriausia dėl šios priežasties ir skiriasi pseudotalpinės elgsenos potencialų intervalas.

Superkondensatorių savitoji energija priklauso nuo elektrodo masės: kuo daugiau elektroaktyviosios medžiagos, tuo didesnė sistemos energija.

Tačiau, didėjant elektrodo masei, gali pasikeisti kiti superkondensatorių parametrai, pvz. savitoji talpa. Siekdami įvertinti savitosios talpos priklausomybę nuo elektroaktyvios medžiagos masės, iš nitratinų tirpalų nusodinome skirtingus Co hidro/oksido kiekius. Tai buvo pasiekta keičiant poliarizavimo trukmę. Susidariusio Co hidro/oksido masė buvo nustatyta mikrosvarstyklėmis. Savitosios talpos priklausomybė nuo hidro/oksido masės parodyta 4.22 pav.

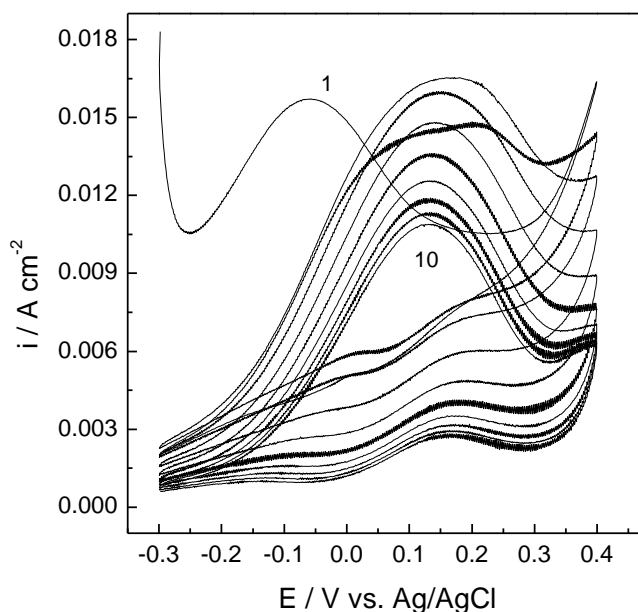


4.22 pav. Savitosios talpos priklausomybė nuo suformuoto Co(OH)_2 masės. Co hidro/oksidą buvo formuojamas 0,1M $\text{Co(NO}_3)_2$ tirpale prie $E = -0,6$ V ant nanostruktūrinio Co substrato.

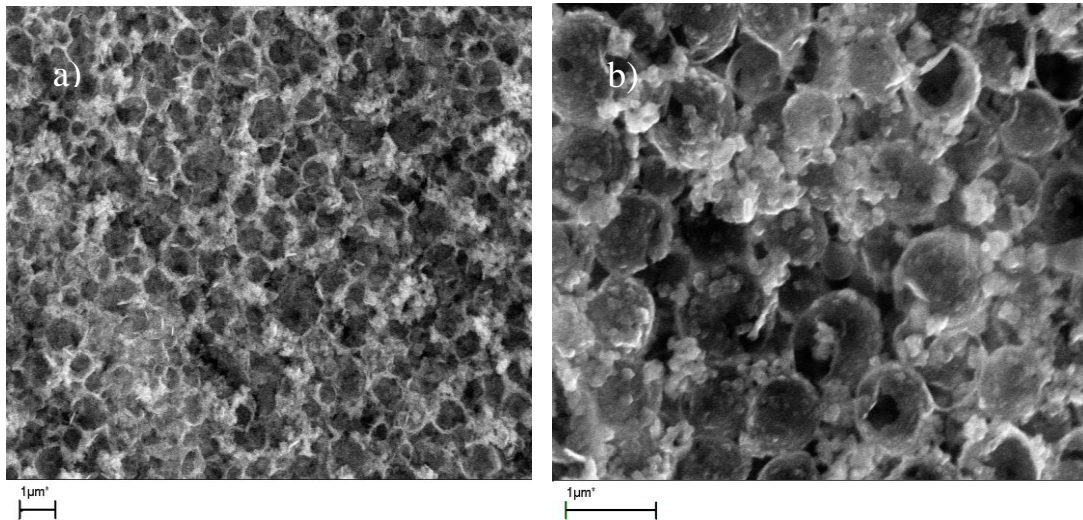
Matome, kad didėjant masei nuo 0,1 iki 0,6 mg cm^{-2} savitoji talpa sumažėja ~30%. Taigi, didėjant bendrai oksido masei, elektroaktyvioji masės dalis mažėja, nes redoks reakcijose dalyvauja ne visas sluoksnis, o tik jo tam tikra išorinė dalis.

4.6. Kobalto hidro/oksido ir kobalto sulfido kompozicija

Literatūrinėje dalyje buvo paminėta, kad superkondensatorių gamyboje yra perspektyvus kobalto sulfidas. Mes tyrėme kobalto sulfido ir kobalto hidro/oksido kompozicijos pseudotalpines savybes. Ši kompozicija buvo formuojama ant nanostruktūrinio Co substrato, poliarizuojant elektrodą 10 ciklų potencialų intervale $-0,3 \text{ V} \div 0,4 \text{ V}$. Optimali tirpalo sudėtis buvo pasirinkta, atlikus tyrimus su įvairiomis NaOH ir Na₂S koncentracijomis. Buvo pasirinktas $10 \text{ g l}^{-1} \text{ Na}_2\text{S} + 5 \text{ g l}^{-1} \text{ NaOH}$ tirpalas, iš kurio nusodinama tokia kompozicija (at.%): O – 27,68; S – 18,96; Co – 53,36 (EDS duomenys). Co(OH)₂-CoS kompozicijos formavimo ciklinės voltamperogramos pateiktos 4.23 pav.

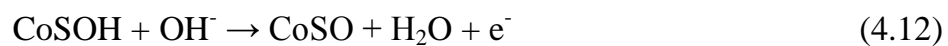
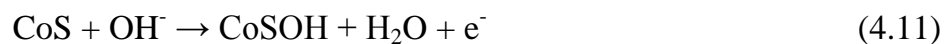


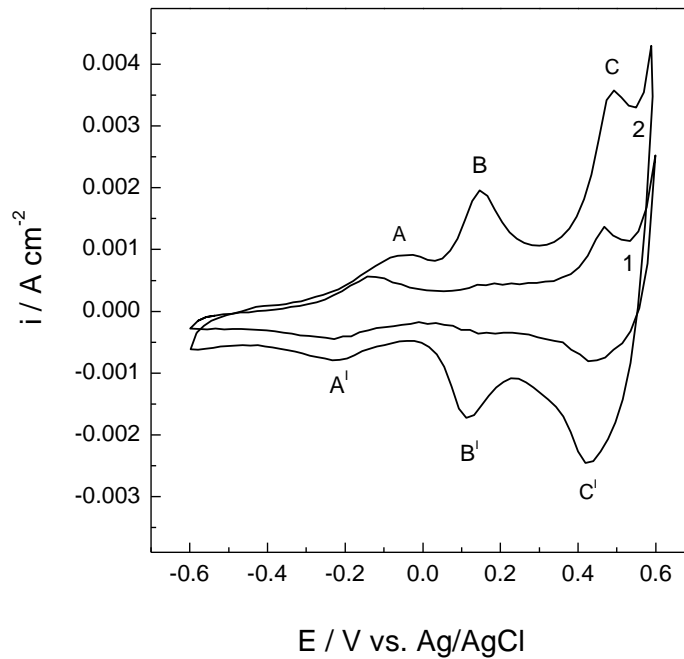
4.23 pav. Co(OH)₂-CoS kompozicijos formavimo ciklinės voltamperogramos. Tirpalo sudėtis: $10 \text{ g l}^{-1} \text{ Na}_2\text{S} + 5 \text{ g l}^{-1} \text{ NaOH}$, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Ciklo eilės numeris nurodytas ties kreivėmis.



4.24 pav. Co(OH)₂-CoS kompozicijos paviršiaus morfologija prie skirtingų didinimų.

4.24 pav. matome, kad Co(OH)₂-CoS kompozicijos paviršiuje susidaro globuliniai tuščiaviduriai aglomeratai, taigi, struktūra gali pasižymėti dideliu paviršiaus plotu. Co(OH)₂-CoS kompozicijos ciklinė voltamperograma ties $E = 0,1 \text{ V} \div 0,15 \text{ V}$ pasižymi srovės maksimumu (2 kr. 4.25 pav.), tuo tarpu Co hidro/oksido voltamperogramoje šis maksimumas žymiai mažesnis (1 kr.). Šio maksimumo padėtis gerai atitinka CoS redoks potencialą [101, 102]. Kobalto sulfido elektrocheminės oksidacijos mechanizmas šarminėje terpėje iki šiol yra diskutuotinas. Autoriai padarė prielaidą, kad elektrocheminės reakcijos vyksta analogiškai kaip ir Co(OH)₂ arba CoO₂ atveju, nes kobalto sulfido redoks potencialai nedaug skiriasi nuo kobalto oksido potencialo, nes deguonis priklauso tai pačiai elementų grupei kaip ir siera [101, 102]. Sulfido elektrocheminis oksidavimas vyksta pagal lygtis:





4.25 pav. Co(OH)_2 (1) ir $\text{Co(OH)}_2\text{-CoS}$ kompozicijos (2) ciklinės voltamperogramos 1 M NaOH tirpale (100-asis ciklas), $\nu = 20 \text{ mv s}^{-1}$.

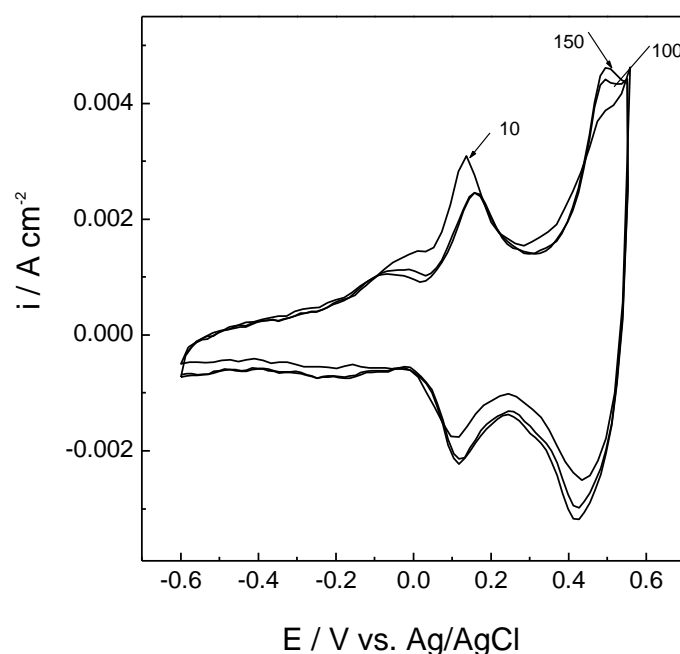
Nustatant $\text{Co(OH)}_2\text{-CoS}$ kompozicijos talpą, buvo pasirinktas potencialų intervalas - 0,35 V ÷ 0,5 V. Esant $E > 0,5 \text{ V}$, pradeda skirtis deguonis. Nustatyta $\text{Co(OH)}_2\text{-CoS}$ kompozicijos talpa siekia $C \approx 0,09 \text{ F cm}^{-2}$. Tuo tarpu kobalto hidro/oksido, suformuoto ant nanostruktūrinės Co dangos, talpa sudarė $C \approx 0,03 \text{ F cm}^{-2}$ (4.2 skyrius). Taigi, galima teigti, kad kobalto sulfido įterpimas į kobalto hidroksidą padidina talpą apie 3 kartus. Šis rezultatas yra svarbus praktiniu požiūriu.

Taip pat skaičiavome $\text{Co(OH)}_2\text{-CoS}$ kompozicijos savitąją talpą, kuri tenka vienam gramui elektroaktyvios medžiagos:

$$C = \frac{Q}{\Delta E \Delta m} = \frac{0,043}{0,85(0,00007)} = 730 \text{ F g}^{-1} \quad (4.13)$$

Šis rezultatas rodo, kad $\text{Co(OH)}_2\text{-CoS}$ kompozicijos savitoji talpa yra apie 3 kartus didesnė palyginus su EKKM metodu nustatyta Co hidro/oksido savitąja talpa (256 F g^{-1}).

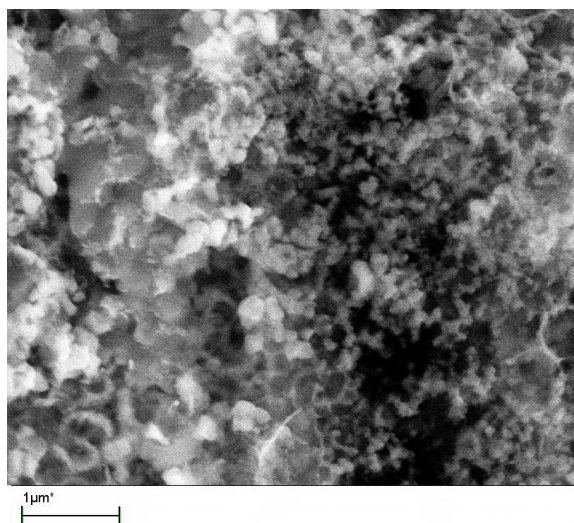
$\text{Co(OH)}_2\text{-CoS}$ kompozicija taip pat pasižymi dideliu elektrocheminiu stabilumu. 4.26 pav. matome, kad po 150 potencialo skleidimo ciklų srovės tankiai ciklinėse voltamperogramose beveik nepasikeitė.



4.26 pav. $\text{Co(OH)}_2\text{-CoS}$ kompozicijos ciklinės voltamperogramos gautos 1 M NaOH tirpale, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Ciklo eilės numeris nurodytas ties kreivėmis.

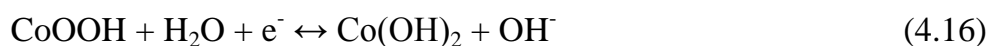
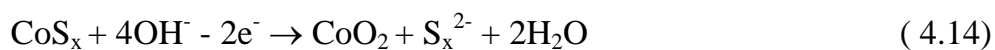
EDS analizė parodė, kad po 100 poliarizacijos ciklų kompozicijos paviršiuje yra (at.%): O – 54,75; S – 8,68; Co – 36,57. Taigi, sieros kiekis po daugkartinio potencialo skleidimo sumažėjo nuo 18,96 iki 8,68 at.%, o deguonies padidėjo nuo 27,68 iki 54,75 at.%. 4.27 pav. matome $\text{Co(OH)}_2\text{-CoS}$ kompozicijos paviršiaus morfologiją po 100 potencialo skleidimo ciklų.

Paviršiaus struktūra šiek tiek pasikeitė (4.24 pav.), porų skaičius sumažėjo ir paviršiuje matome ~80 nm dydžio grūdėlius.



4.27 pav. Co(OH)₂-CoS kompozicijos paviršiaus morfologija po 100 potencialo skleidimo ciklų 1 M NaOH tirpale.

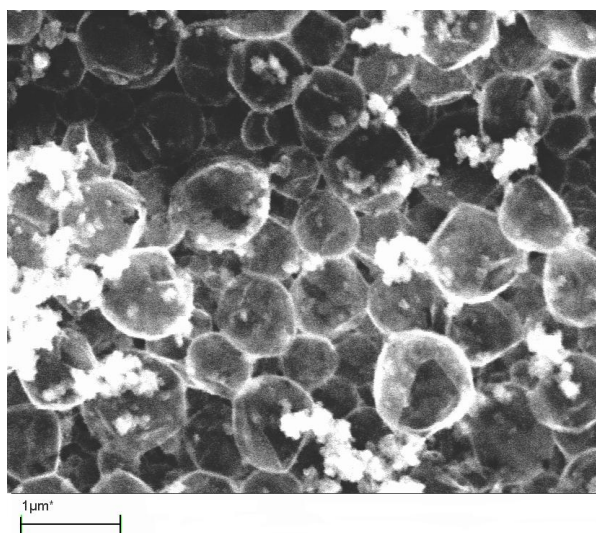
Literatūroje [103] yra duomenų apie sulfidų transformaciją elektrocheminių procesų metu:



Anodinio proceso metu iš CoS_x susidaro CoO₂, kuris grįžtamojo katodinio proceso metu virsta CoOOH ir Co(OH)₂ (reakcijos 4.15 - 4.16). Tai reiškia, kad daugkartinio potencialo skleidimo metu sulfidas transformuojamas į hidroksidą. Tokią išvadą patvirtina ir mūsų gauti EDS analizės duomenys apie sieros kiekio sumažėjimą ir deguonies kiekio padidėjimą.

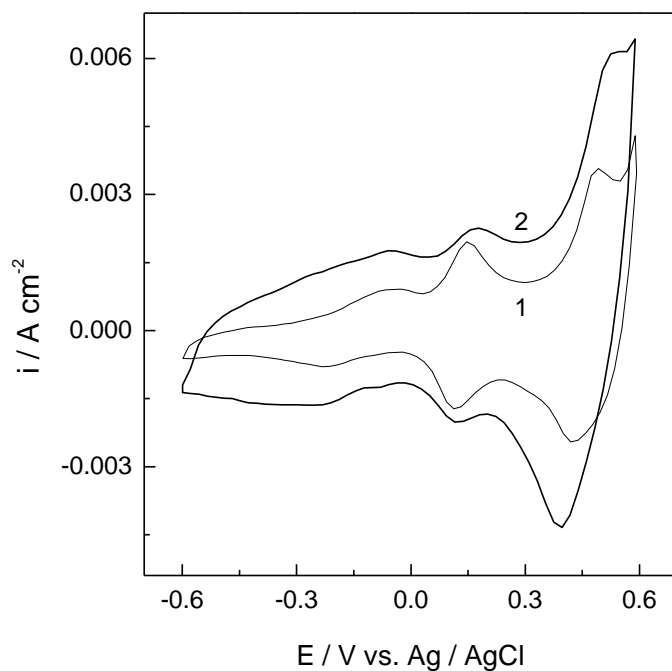
Tyrėme Co(OH)₂-CoS kompozicijos iškaitinimo įtaką elektrocheminei talpai ir paviršiaus dariniams. Kaitinimas buvo atliekamas 1 val. 310⁰ C

temperatūroje. EDS analizė parodė, kad iškaitintoje $\text{Co(OH)}_2\text{-CoS}$ kompozicijoje yra (at.%): O – 50,50; S – 5,56; Co – 43,94. Taigi, po iškaitinimo sieros kiekis sumažėjo nuo 18,5 % iki 5,62 % . Tai patvirtina duomenis [122], kad kaitinant ore aukštoje temperatūroje (virš 310°C) Co_3S_4 virsta CoO . SEM nuotraukoje 4.28 pav. matome, kad $\text{Co(OH)}_2\text{-CoS}$ kompozicijos paviršiaus morfologija kaitinimo metu žymiai nepasikeitė (4.24 b pav.).



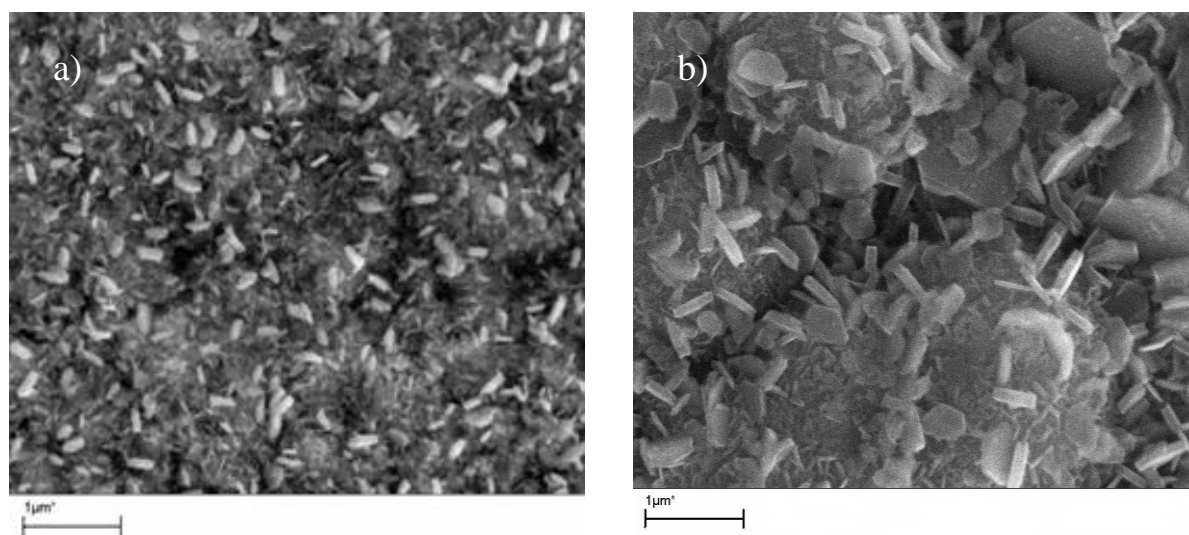
4.28 pav. Iškaitintos 1 val. 310°C temperatūroje $\text{Co(OH)}_2\text{-CoS}$ kompozicijos paviršiaus morfologija.

Kaitinimas taip pat lemia srovių išaugimą, t. y. iškaitinta kompozicija pasižymi didesne pseudotalpa (4.29 pav.). EDS analizė parodė, kad po daugkartinio potencialo skleidimo kompozicijoje beveik nelieta sieros (at.%: O – 62,65; S – 0,37; Co – 36,98). Tai reiškia, kad $\text{Co(OH)}_2\text{-CoS}$ kompozicija greičiausiai transformuojasi į Co(OH)_2 . Padarius prielaidą, kad visa kompozicija transformavosi į Co hidro/oksidadą, pagal 4.8 lygtį buvo apskaičiuota savitoji talpa (po 100-tojo ciklo), kuri sudarė 1080 F g^{-1} . Priminsime, kad neiškaitintos kompozicijos savitoji talpa buvo 730 F g^{-1} .



4.29 pav. Ciklinės voltamperogramos $\text{Co(OH)}_2\text{-CoS}$ kompozicijos 1 M NaOH tirpale, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$: be kaitinimo (1), iškaitinta 1 val. prie $310 \text{ }^\circ\text{C}$ (2) (100-asis ciklas).

Potencialo skleidimas įtakoja iškaitintos kompozicijos morfologiją (4.30 pav.).



4.30 pav. Iškaitintos $\text{Co(OH)}_2\text{-CoS}$ kompozicijos paviršiaus morfologija po 80 potencialų skleidimo ciklų 1 M NaOH (a). Co hidro/oksidas, susiformavęs ant nanostruktūrinio Co substrato šarminiame tirpale (b).

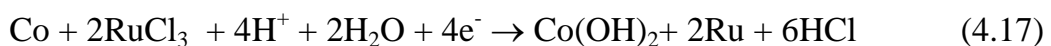
Pavyzdžio paviršiuje matome kobalto hidro/oksidui būdingas heksagoninės formos plokšteles dažnai beveik statmenas paviršiui. Šios plokštelės yra mažesnės nei Co hidro/oksido, suformuoto šarminiame tirpale (4.30 pav.). Taigi, transformacijos metu susidaro kobalto hidro/oksido dalelės su išvystyta struktūra ir, tuo pačiu, dideliu tikroju paviršiaus plotu.

Atlikti tyrimai rodo, kad $\text{Co(OH)}_2\text{-CoS}$ kompozicijos kaitinimas suteikia labai geras pseudotalpines charakteristikas. Toks būdas mūsų darbe pasiūlytas pirmą kartą ir jis neabejotinai turi praktinę svarbą.

4.7. Co-Ru kompozicijos formavimas, voltamperometriniai tyrimai

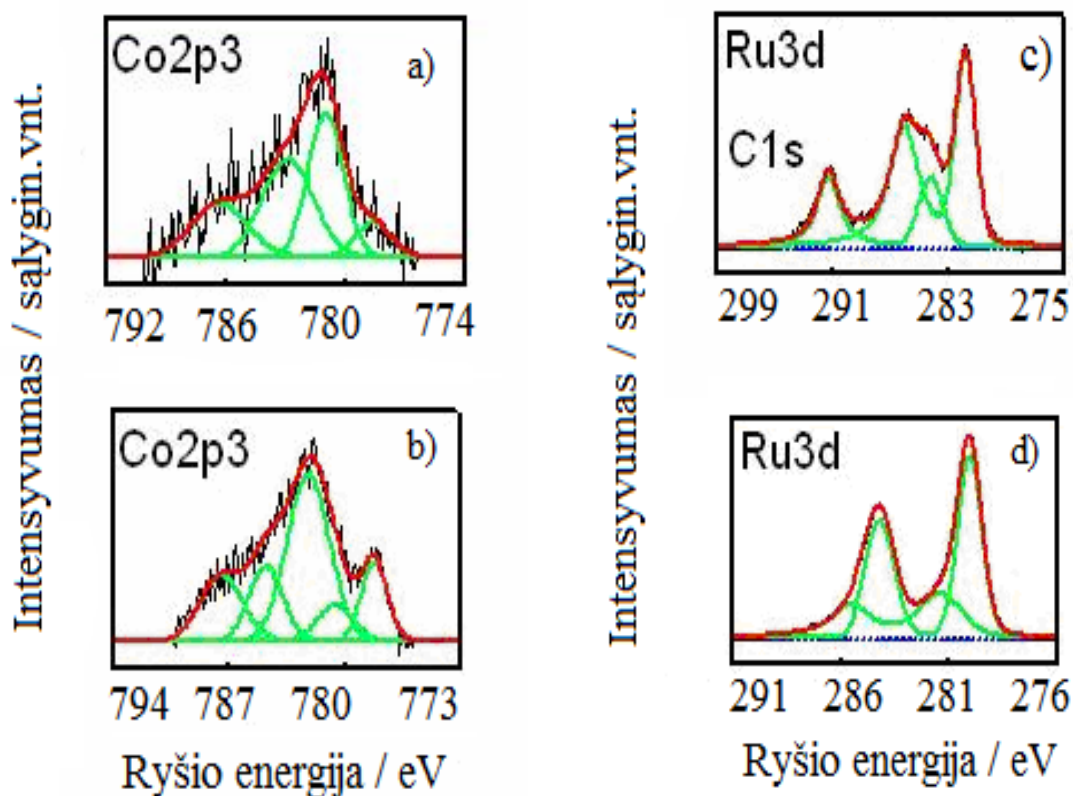
Pastaraisiais metais aktyviai tiriamos RuO_2 kompozicijos su kitais metalų oksidais. Siekiant pakeisti brangų RuO_2 mūsų darbe buvo tirta Co nanostruktūrinimo įtaka Co-Ru kompozicijos pseudotalpai.

Co-Ru kompozicijos buvo formuojamos ant nanostruktūrinio Co substrato (3.2.2 sk.). Yra žinoma, kad rūgštinėje terpėje galima chemiškai redukuoti Ru^{3+} ir Ru^{4+} chloridus metaliniu Zn [119]. Kaip ir metalinio Zn atveju, ant Co elektrodo paviršiaus vyksta analogiška reakcija, kurios metu susidaro Co-Ru hibridinis sluoksnis:



Kad tuo įsitikintume, atlikome tyrimus RFS metodu. Analizė buvo atliekama ir dangos paviršiuje, ir gilesniuose sluoksniuose atlikus paviršiaus ėsdinimą jonizuotu Ar. Apie elementų cheminę būseną buvo sprendžiama pagal jų ryšio energijas. Co-Ru kompozicijos Co $2p_{3/2}$ elektronų ir Ru 3d elektronų ryšio energijos spektrai, gauti paviršiuje ir 20 nm gylyje, yra pateikti 4.31 pav. Matome, kad paviršiuje ir 20 nm gylyje yra ir metalinio (ryšio energijos

maksimumas 778,3 eV), ir oksiduoto kobalto (780,3 eV - CoOOH, 780,1 eV - Co₃O₄, 781,3 eV - Co(OH)₂) (4.31 pav. a,b). Rutenis paviršiuje aptinkamas tik oksiduotoje būsenoje (281,6 eV - RuO₂, 284,6 eV - RuO₃, 284,9 eV - RuO₄, 284,1 eV - RuO), tačiau giliau (pradedant nuo 3,5 nm) yra ir metalinio (4.31 pav. c, d). Taigi, metalinis Ru aptinkamas arčiau Co substrato.



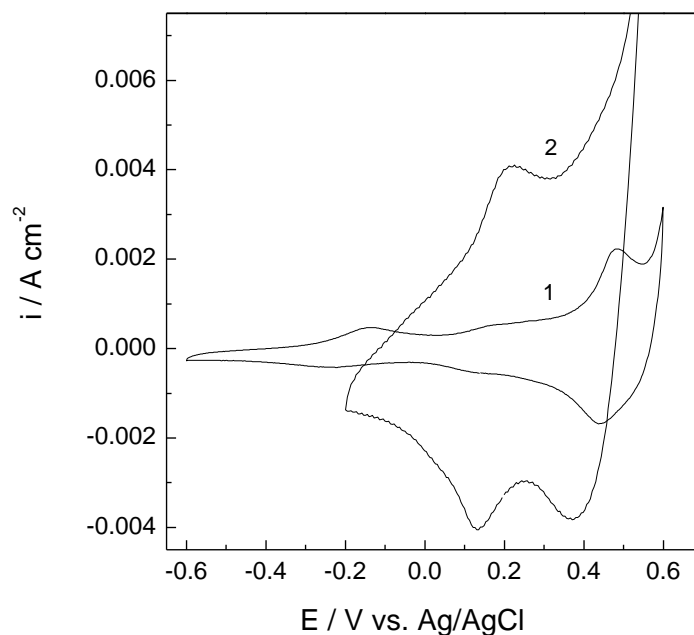
4.31 pav. Co 2p_{3/2} elektronų (a, b) ir Ru 3d elektronų energijų spektrai (c, d), nustatyti paviršiuje (a, c) ir 20 nm gylyje (b, d).

Šie duomenys patvirtina, kad formuojant Co-Ru kompoziciją, Co elektrodo paviršiuje vyksta reakcija 4.17. Ant Co pagrindo susidaro plonas sluoksnis, susidedantis iš metalinio Co, metalinio Ru ir jų oksidinių junginių. Co:Ru santykis pradedant nuo ~7 nm yra beveik pastovus ir lygus ~1:2 (4.3 lentelė).

4.3 lentelė. Co-Ru kompozicijos elementinė sudėtis (atominiais procentais) paviršiuje ir gylyje, nustatyta RFS metodu.

| Elementas at. % | Ėsdinimo gylis, nm | | | | | | |
|--------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 3.5 | 7 | 14 | 21 | 28 | 42 |
| Co | 2,12 | 20,54 | 18,18 | 17,27 | 16,53 | 16,47 | 16,22 |
| Ru | 36,39 | 27,11 | 31,81 | 36,87 | 38,95 | 40,04 | 40,93 |

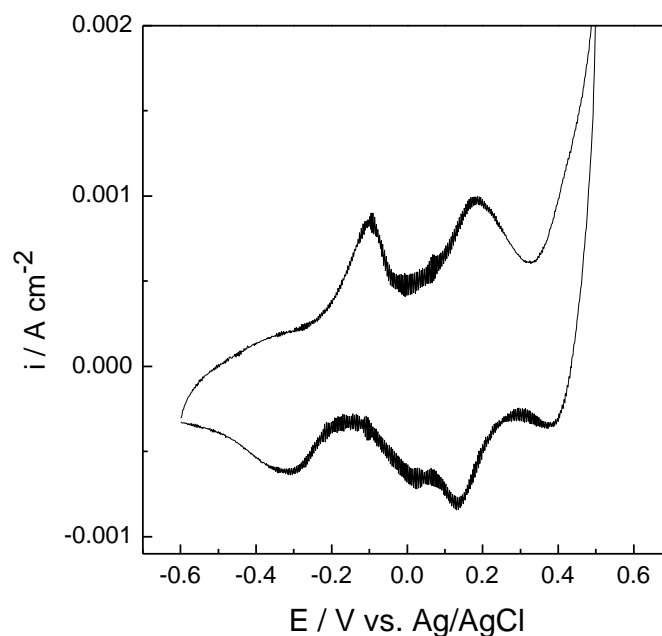
4.32 pav. matome, kad Co-Ru kompozicija pasižymi aukštais srovės tankiais.



4.32 pav. Ciklines voltamperogramos: Co hidro/oksido, suformuoto ant nanostruktūrinės Co dangos 1 M NaOH (1), Co-Ru kompozicijos, suformuotos ant nanostruktūrinės Co dangos (2). 1M NaOH, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Jei visas RuCl_3 virsta RuO_2 , jo masė bus $\sim 1,1 \text{ mg cm}^{-2}$. Tuomet pagal gautus duomenis savitoji talpa bus $\sim 1200 \text{ F g}^{-1}$. Tai yra labai aukšta talpos vertė.

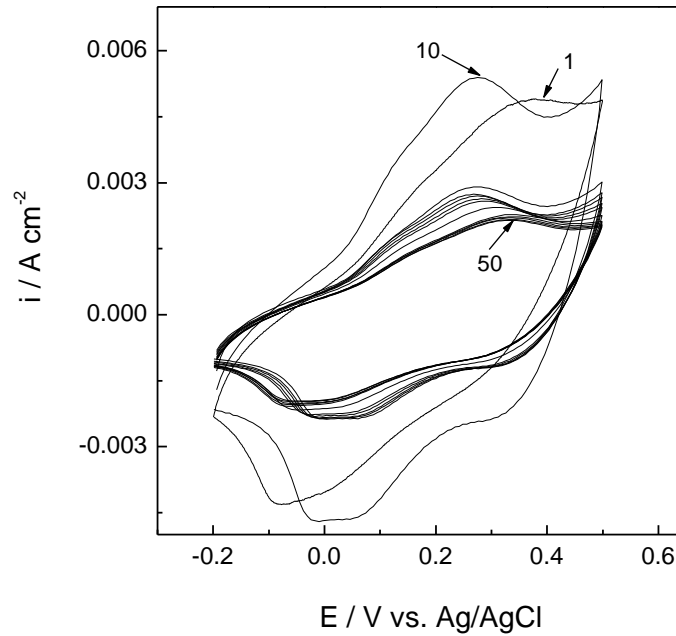
Siekiant įvertinti Co substrato nanostruktūrinimo įtaką Co-Ru kompozicijos pseudotalpai, pastaroji buvo palyginta su gautąja, naudojant metalurginio Co substratą (4.33 pav.)



4.33 pav. Ciklinė voltamperograma Co-Ru kompozicijos, suformuotos ant metalurginio Co, 1 M NaOH tirpalas, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Iš ciklinės voltamperogramos matyti, kad Co-Ru kompozicijų ant metalurginio Co (4.33 pav.) ir nanostruktūrinio Co substrato (4.32 pav.) potencialų intervalai, kuriuose pasireiškia pseudotalpinės savybės, skiriasi. Tai galima paaiškinti tuo, kad nanostruktūrinio Co sąveikaujantis paviršiaus plotas yra didesnis ir paviršiuje susidaro daugiau rutenio oksidinių junginių. Dėl šios priežasties Co-Ru kompozicijos ant nanostruktūrinio Co substrato pseudotalpinė elgsena yra labiau panaši į Ru(III) pseudotalpinę elgseną [55], tuo tarpu ant metalurginio Co - į kobalto hidro/oksido pseudotalpinę elgseną. Co-Ru kompozicijos ant metalurginio Co savitoji talpa siekė 490 F g^{-1} , taigi galima teigti, kad Co substrato nanostruktūrinimas leido pasiekti apie 3 kartus didesnę talpą. Iš gautų duomenų galima daryti prielaidą, kad ypatingai geros

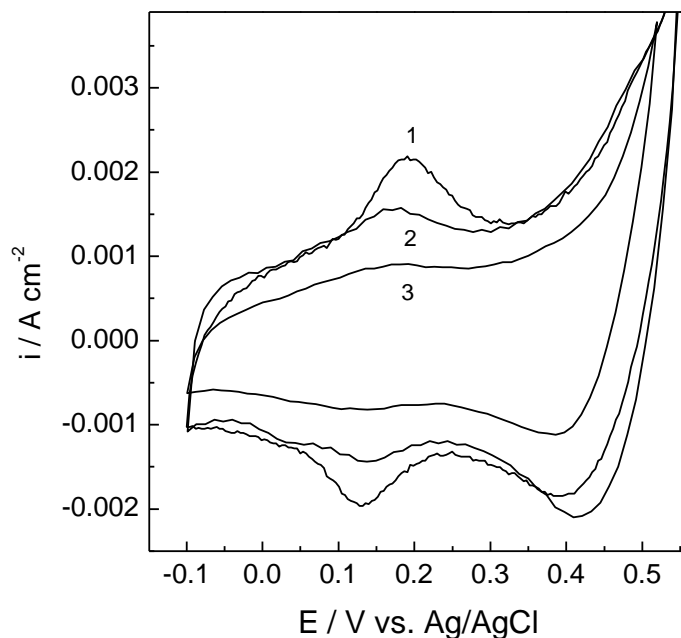
Co-Ru elektrodų talpinės savybės yra dėl $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ cheminės sąveikos su nanostruktūriniu Co.



4.34 pav. Co-Ru kompozicijos, suformuotos 1M NaOH tirpale ant nanostruktūrinės Co dangos ciklinės voltamperogramos, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Ciklo eilės numeris nurodytas ties kreivėmis.

Daugkartinio potencialų skleidimo metu 4.34 pav. matome, kad srovės tankis iš pradžių mažėja ir pradėdamas nuo 25 ciklo išlieka beveik pastovus.

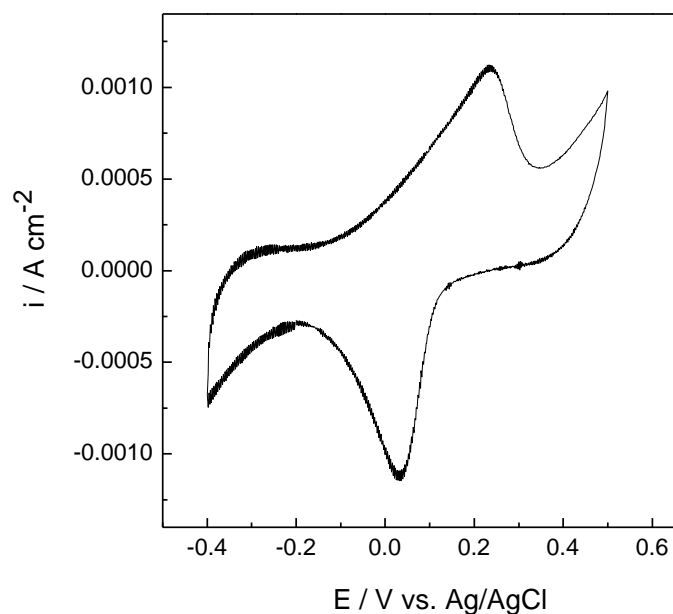
Žinoma, kad hidratuoto RuO_2 savitoji talpa yra žymiai didesnė nei bevandenio RuO_2 . Mūsų darbe buvo tirta iškaitinimo temperatūros įtaka Co-Ru kompozicijos pseudotalpai. Nustatyta, kad iškaitinus elektrodą iki 400°C , srovės tankis sumažėjo (4.35 pav.).



4.35 pav. Ciklinės voltamperogramos Co-Ru kompozicijos: be kaitinimo (1); 175 °C (2); 400 °C (3), 1 M NaOH tirpale, $\nu = 20\ mV\ s^{-1}$.

Gauti rezultatai leidžia daryti išvadą, kad Co – Ru kompozicijos iškaitinimas mažina savitąją talpą.

Kad įvertinti Co įtaką Co-Ru kompozicijos pseudotalpai, buvo formuojamas Ru sluoksnis pagal 4.17 reakciją ant anglinio plieno pagrindo. Fe-Ru kompozicija pasižymi aiškiais talpinėmis savybėmis (4.36 pav.), tačiau srovės tankis panaudojant nanostruktūrinį Co substratą yra žymiai didesnis (4.32 pav.). Mūsų duomenimis, ploni Co-Ru ir jų junginių sluoksniai tokiu būdu buvo gauti pirmą kartą.



4.36 pav. Ciklinės voltamperogramos Fe-Ru kompozicijos 1 M NaOH tirpale, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Pateikti rezultatai parodė, kad Co-Ru kompozicija pasižymi ypatingai geromis pseudotalpinėmis savybėmis. Tačiau reikia pabrėžti, kad tokiu būdu gautuose sluoksniuose sunku kontroliuoti kompozicijos sudėtį, nes proceso metu formuojasi įvairaus oksidacijos laipsnio hidro/oksidai. Matydami atlikto darbo trūkumus, vis dėlto tikimės, kad jo rezultatai bus naudingi, optimizuojant ir tobulinant Co-Ru kompozicijos gavimo sąlygas ant nanostruktūrinio Co substrato.

* * * * *

Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, kad elektrochemiškai nusodinant Co iš šarminio tirpalo susidaro nanopluoštinė struktūra, kuri leidžia padidinti tikrąjį paviršiaus plotą. Eksperimentiniai duomenys patvirtinta, kad suformuotų ant nanostruktūrinės Co dangos hidro/oksidų elektrocheminė pseudotalpa yra maždaug 5 kartus didesnė, nei suformuotų ant metalurginio Co. Sulfidinė kompozicija, suformuota ant nanostruktūrinės Co dangos (18 % CoS), pasižymi iki 3 kartų didesne pseudotalpa, palyginus su sistema be sulfidų. Sulfidinės kompozicijos formavimas ir kaitinimas gali būti pasiūlytas kaip naujas kobalto hidro/oksido, pasižyminčio labai geromis pseudotalpinėmis charakteristikomis, formavimo būdas, kas yra labai svarbu praktiniu požiūriu. Ypač didelė pseudotalpa ($\sim 1200 \text{ F g}^{-1}$) pasižymi Co-Ru kompozicija, suformuota ant nanostruktūrinio Co substrato.

Mūsų darbo rezultatai parodė, kad elektrocheminis nanostruktūrinio Co substrato formavimas gali būti pasiūlytas kaip palyginti paprastas ir ekonomiškai efektyvus metodas, leidžiantis ženkliai padidinti kobalto oksidų pseudotalpas.

5. IŠVADOS

1. Nustatytos elektrocheminio kobalto nusodinimo sąlygos, kurioms esant yra formuojama pluoštinė Co nanostruktūra, pasižyminti dideliu paviršiaus plotu. Optimaliausios formavimo sąlygos yra šios: elektrolitas - $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20 g l^{-1} , NaOH – 100 g l^{-1} , ligandas – 40 ml l^{-1} , srovės tankis- 40 mA cm^{-2} , temperatūra – kambario.
2. Anodiškai poliarizuojant Co nanostruktūrinį substratą, buvo suformuota kobalto hidro/oksido struktūra, pasižyminti didele elektrochemine pseudotalpa. Ši struktūra buvo formuojama tiesialinijinio potencialo skleidimo sąlygomis. Nanogravimetriniai matavimai parodė, kad hidro/oksidą daugiausia susidarė pirmojo poliarizavimo ciklo metu. Charakteringas elektrodo masės augimas buvo nustatytas tik pirmojo potencialo skleidimo metu (teigiama kryptimi), tuo tarpu elektrodo masė praktiškai nekito gražinant potencialą neigiama kryptimi.
3. Ciklinės voltamperometrijos metodu nustatyta, kad kobalto hidro/oksidą šarminėje terpėje pasižymi oksidacijos-redukcijos ir atitinkama pseudotalpumine elgsena. Oksidinis sluoksnis yra stabilus, jis atlaiko keletą tūkstančių poliarizavimo ciklų. Elektrocheminės $\text{Co(II)} \Leftrightarrow \text{Co(III)} \Leftrightarrow \text{Co(IV)}$ reakcijos nėra susijusios su žymesniais elektrodo masės efektais.
4. Ištirta Co substrato struktūrinių ypatumų įtaka kobalto hidro/oksidų pseudotalpai. Šiuo tikslu buvo atlikti tyrimai su pluoštine nanostruktūra, magnetronine-plazmine danga (magnetron sputtering, angl.) ir metalurginiu kobaltu. Nustatyta, kad oksidų, suformuotų ant nanopluoštinės struktūros talpa yra apie 5 kartus didesnė nei oksidų, suformuotų ant mechaniškai apdoroto paviršiaus.
5. Pasiūlytas naujas kobalto oksido, pasižyminčio labai geromis pseudotalpinėmis charakteristikomis, formavimo būdas, kurio esmę

sudaro sulfidinės Co(OH)_2 – CoS kompozicijos formavimas ir kaitinimas. Kobalto sulfido įterpimas į kobalto hidroksidą padidina talpą apie 3 kartus. Iškaitintos prie 310^0 C kompozicijos savitoji talpa sudarė 1080 F g^{-1} , tuo tarpu nekaitintos 730 F g^{-1} .

6. Ypatingai didelė talpa (1200 F g^{-1}) pasižymėjo Co-Ru kompozicija, suformuota ant nanostruktūrinio pluoštinio Co substrato. Nustatyta, kad šios sistemos savybes lemia Ru (III) sąveika su nanostruktūriniu Co.

LITERATŪRA

1. Conway BE In: Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications, Kluwer Academic Publisher/Plenum Press, New York (1999).
2. R. Kötzt, M. Carlen. *Electrochimica Acta*. **45**, 2483 (2000).
3. E. Serrano, G. Rus, J. Garsia-Martinez. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **13**, 2373 (2009).
4. A. Nishino. *J. Power Sources*. **60**, 137 (1996).
5. A. J. Burke. *J. Power Sources*. **91**, 37 (2000).
6. A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp. *J. Power Sources*. **157**, 11 (2006).
7. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. *Science*. **306**, 666 (2004)
8. M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff. *Nano Letters*. **8**, 3498 (2008)
9. A. S. Fialkov. *Russ. J. Electrochem*. **36**, 345 (2000).
10. B. McEnaney, T. D. Burchell. *Carbon Materials for Advanced Technologies*, Pergamon, 1999, p. 1.
11. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309.
12. K. S. W. Singh, D. H. Everett, R. H. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. *Pure Appl. Chem*. **57**, 603(1985).
13. V. Subramanian, S. C. Hall, P. H. Smith, B. Rambabu. *Solid State Ionics*. **175**, 511 (2004).
14. J.Chmiola, G.Yushin, Y.Gogotsi, C.Portet, P. Simon, P. L. Taberna. *Science*. **313**, 1760 (2006).
15. M. Endo, T. Maeda, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, H. Hara, M. S. Dresselhouse. *J. Electrochem. Soc*. **148**, A910 (2001).
16. L. Bonnefoi, P. Simon, J. F. Fauvarque, C. Sarrazin, A. Dugast. *J. Power Sources*. **79**, 37 (1999).

17. K. H. An, K. K. Jeon, J. K. Heo, S. C. Lim, D. J. Bae, Y. H. Lee. J. Electrochem. Soc. **149** A1058 (2002).
18. N. M. Rodriguez. J. Mater. Res. **8**, 3233 (1993).
19. E. Frackowiak, F. Beguin. Carbon. **40**, 1775 (2002).
20. E. Frackowiak, K. Jurewicz, S. Delpeux, F. Beguin. J. Power Sources. **97**, 822 (2001).
21. J. S. Ye, X. Liu, H. F. Cui, W-D. Zhang, F-S. Shen, T. M. Lim. Electrochem. Commun. **7**, 249 (2005).
22. C. Emmenegger, Ph. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann, R. Gallay, A. Züttel. J. Power Sources. **124**, 321 (2003).
23. V. V. N. Obreja. Physica E. **40**, 2596 (2008).
24. Y. T. Kim, T. Mitani. J. Power Sources. **158**, 1517 (2006).
25. Z. Y. Sun, Z. Sun, Z. Liu, B. Han, Sh. Miao, J. Du, Z. Miao. Carbon. **44**, 888 (2006)
26. E. Frackowiak, F. Beguin. Carbon. **39**, 937 (2001)
27. P. Kurzweil. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. *Electrochemical Metal Oxides Capacitors*. 2009, P. 665-678.
28. P. Kurzweil. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. *Electrochemical Double-Layer Capacitors*, 2009, p. 607-634.
29. J. P. Zheng, P.J. Cygan, T.R. Jow. J Electrochem Soc. **142**, 2699 (1995).
30. Z. Chen, S. A. Merryman. In: Proceedings of the 9th International Seminar on Double-layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, (1999) Deerfield Beach, FL .
31. W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, Y. Takasu. Angew. Chem. Int. **42**, 4092 (2003).
32. M. Hughes, G.Z. Chen, M.S.P Shaffer, D.J Fray, A.H. Windle. Chem. Mater. **14**, 1610 (2002).
33. S. Trasatti, G. Buzzanca. J. Electroanal. Chem. **29**, App. 1 (1971)
34. J. P. Zheng, T. R. Jow. J. Electrochem. Soc. **142**, L6 (1995).
35. J. P. Zheng, P. J. Cyang, T. R. Jow. J. Electrochem. Soc. **142**, 2699 (1995).

36. Q. L. Fang, D. A. Evans, S. L. Roberson, J. P. Zheng. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A833 (2001).
37. J. P. Zheng, C. K. Huang. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **5**, 41(2002).
38. J. P. Zheng. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2**, 359 (1999).
39. R. Fu, Z. Ma, J. P. Zheng. *J. Phys. Chem. B.* **106**, 3592 (2002).
40. J. P. Zheng, T. R. Jow. *J. Power Sources.* **62**, 155 (1996).
41. T. R. Jow, J. P. Zheng. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 49 (1998).
42. J. P. Zheng, Y. Xin. *J. Power Sources.* **110**, 86 (2002).
43. J. W. Long, K. E. Swinder, C. I. Merzbacher, D. R. Rolison. *Langmuir.* **15**, 780 (1999).
44. J. W. Long, K. E. Swinder, C. I. Merzbacher, D. R. Rolison. *Langmuir.* **19**, 2532 (2003).
45. J. W. Long, K. E. Ayers, D. R. Rolison. *J. Electroanal. Chem.* **522**, 58 (2002).
46. W. Dmowski, T. Egami, K. E. Swinder-Lyons, C. T. Love, D. R. Rolison. *J. Phys. Chem. B.* **106**, 12677 (2002).
47. D. A. McKeown, P. L. Hagans, L. P. P. Carette, A. E. Russell, K. E. Swinder, D. R. J. Rolison. *Phys. Chem. B.* **103**, 4825 (1999).
48. M. Vukovic, D. J. Cukman. *Electroanal. Chem.* **474**, 167 (1999).
49. C.-C. Hu, Y.-H. Huang. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 2465 (1999).
50. I.-H. Kim, K.-B. Kim. *Electrochem. Solid – State Lett.* **4**, A62 (2001).
51. Y.-Z. Zheng, H-Y. Ding, M-L. Zhang. *Thin Solid Films.* **516**, 7381 (2008).
52. C-C. Hu, M-J. Liu, K-H. Chang. *J. Power Sources.* **163**, 1126 (2007).
53. S. Trasatti, G. Loddi. *Conductive metal oxides. Vol. A*, Amsterdam, Elsevier, 1980.
54. P. Kurzweil. *J. Power Sources.* **190**, 189 (2009).
55. K. Juodkazis, J. Juodkazytė, V. Šukienė, A. Grigucevičienė, A. Selskis. *J. Solid State Electrochem.* **12**, 1399 (2008).
56. I.-H. Kim, K.-B. Kim. *J. Electrochem. Soc.* **153**, A383 (2006).
57. W. Sugimoto, K. Yokoshima, Y. Murakami, Y. Takasu. *Electrochimica Acta.* **52**, 1742 (2006).

58. W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, Y. Takasu. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4092 (2003).
59. V. D. Patake, C. D. Lokhande, O. Sh. Joo. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4192 (2009).
60. Y.-Y. Liang, H. L. Li, X-G. Zhang. *J. Power Sources.* **173**, 599 (2007).
61. B. Ch. Kim, G. G. Wallace, Y. I. Yoon, J. M. Ko, Ch. O. Too. *Synthetic Metals.* **159**, 1389 (2009).
62. X. Liu, P. G. Pickup. *J. Power Sources.* **176**, 410 (2008).
63. Il.-H. Kim, J.-H. Kim, Y.-H. Lee, K.-B. Kim. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A2170 (2005).
64. L. D. Burk, O.J. Murphy, J. F. O'Neill and S. Venkatesan. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **23**, 1659 (1977).
65. Ch.-Ch. Hu, W.-Ch. Chen and K.-H. Chang, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A281 (2004)
66. H. Kim, B. N. Popov. *J. Power Sources.* **104**, 52 (2002).
67. S. Yan, H. Wang, P. Qu, Y. Zhang, Z. Xiao. *Synthetic Metals.* **159**, 158 (2009).
68. Ch.-Ch. Hu, K-H. Chang, M-Ch. Lin, Y-t. Wu. *Nano Letters.* **6**, 2690 (2006).
69. V. Barranco, F. Pico, J. Ibañez, M. A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, M. Kimura, A. Oya, R. M. Rojas, J. M. Amarilla, J. M. Rojo. *Electrochimica Acta.* **54**, 7452 (2009).
70. V. V. Panić, A. B. Dekanski, R. M. Stevanović. *J. Power Sources.* **195**, 3969 (2010).
71. Y-H. Lee, J-G. Oh, H-S. Oh, H. Kim. *Electrochem. Commun.* **10**, 1035 (2008).
72. M.-S. Wu, Y.-A. Huang, G.-H. Yang, J.-J. Jow. *Int. J. Hydrogen Energy.* **32**, 4153 (2007).
73. D. J. Ham, R. Ganesan, J. S. Lee. *Int. J. Hydrogen Energy.* **33**, 6865 (2008).
74. D. Choi, G. E. Blomgren, P. N. Kumta. *Adv. Mater.* **18**, 178 (2006).

75. E. B. Castro, S. G. Real, D. L. F. Pinheiro. *Int J. Hydrogen Energy*. **29**, 255 (2004).
76. H. Y. Lee, J. B. Goodenough. *J. Solid State Chem*. **144**, 220 (1999).
77. S. C. Pang, M. A. Anderson, T. W. Chapman. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 444 (2000).
78. C.-C. Hu, T.-W. Tsou. *Electrochem. Commun.* **4**, 105 (2002).
79. J. Jiang, A. Kucernak. *Electrochim. Acta.* **47**, 238 (2002).
80. Y. U. Jeong, A. Manthiram. *J. Electrochem. Soc.* **149**, A1419 (2002).
81. J.-K. Chang, W.-T. Tsai. *J. Electrochem. Soc.* **150**, A1333 (2003).
82. M. Wu, G. Snook, G. Z. Chen, D. J. Fray. *Electrochem. Commun.* **6**, 499 (2004).
83. K.-W. Nam, K.-B. Kim. *J. Electrochem Soc.* **149**, A346 (2002).
84. T. Morishita, Y. Soneda, H. Hatori, M. Inagaki. *Electrochimica Acta.* **52**, 2478 (2007).
85. Z. J. Lao, K. Konstantinov, Y. Tournayre, S. H. Ng, G. X. Wang, H. K. Liu. *J. Power Sources.* **162**, 1451 (2006).
86. W. Sugimoto, T. Ohnuma, Y. Murakami, Y. Takasu. *Electrochem. Solid State Lett.* **4**, A145 (2001).
87. H. Farsi, F. Gobal, H. Raissi, Sh. Moghiminia. *J. Solid State Electrochemistry.* **14**, 681 (2010).
88. V. Srinivasan, J. W. Weidner. *J. Electrochem Soc.* **144**, L210 (1997).
89. C. Lin, J. A. Ritter, B. N. Popov. *J. Electrochem Soc.* **145**, 4097 (1998).
90. M. Vidotti, R. P. Salvador, E. A. Ponzio, S. I. Córdoba de Torresi. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 3221 (2007).
91. R. S. Jayashree, P. V. Kamath. *J. Mater. Chem.* **9**, 961(1999).
92. T.-C. Liu, W.G. Pell, B. E. Conway. *Electrochim Acta.* **44**, 2829 (1999).
93. V. Srinivasan, J. W. Weidner. *J. Power Sources.* **108**, 15 (2002).
94. V. R. Shindle, S. B. Mahadik, T. P. Gujar, C. D. Lokhande. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 7487(2006).
95. H. K Kim, T. Y. Seong, J. H. Lim, W. I. Cho, Y. S. Yoon. *J. Power Sources.* **102**, 167 (2001).

96. C. C. Hu, T. Y. Hsu. *Electrochim. Acta.* **53**, 2386 (2008).
97. S. G. Kandalkar, J. L. Gunjekar, C. D. Lokhande. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 5540 (2008).
98. L. Cao, F. Xu, Y-Y. Liang, H. L. Li. *Adv. Mater.* **16**, 1853 (2004).
99. L. Cao, M. Lu, H-L. Li. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A871 (2005).
100. E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, M. Ichihara, H. Zhou. *J. Power Sources.* **158**, 779 (2006).
101. Q. Nguyen, L. Wang, G. M. Lu. *Int. J. Nanotechnol.* **4**, 588 (2007).
102. W-J. Zhou, D-D. Zhao, M. W. Xu, C-L. Xu, H. L. Li. *Electrochim Acta.* **53**, 7210 (2008).
103. C. Z. Yuan, X. G. Zhang, B. Gao, J. Li. *Mat. Chem. Phys.* **101**, 148 (2007).
104. M. Jayalakshmi, M. Mohan Rao, B. M. Choudary. *Electrochemistry Communications.* **6**, 1119 (2004).
105. M. Jayalakshmi, M. Mohan Rao. *J. Power Sources.* **157**, 624 (2006).
106. J. Wang, S. H. Ng, G. X. Wang, J. Chen, L. Zhao, Y. Chen, H. K. Liu. *J. Power Sources.* **159**, 287 (2006).
107. F. Tao, Y-Q. Zhao, G-Q. Zhang, H-L. Li. *Electrochem. Commun.* **9**, 1282 (2007).
108. S-J. Bao, C. M. Li, C-X. Guo, Y. Qiao. *J. Power Sources.* **180**, 676 (2008).
109. C. Yuan, B. Gao, L. Su, L. Chen, X. Zhang. *J. Electrochem. Soc.* **156**, A199 (2009).
110. N. Krstajić and S. Trasatti. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2675 (1995).
111. L. M. da Silva, J. F. C. Boodts, L. A. DeFaria. *Electrochimica Acta.* **45**, 2719 (2000).
112. Y. Liu, W. Zhao, X. Zhang. *Electrochimica Acta.* **53**, 3296 (2008).
113. E. Juzeliūnas, S. Lichušina. Patent of the Republic of Lithuania, No.5481 (2008).
114. E. Juzeliūnas. *Chemija.* **20**, 218 (2009).

115. D. Briggs, M. P. Seach (Eds.), Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, Mir, Moscow (1987).
116. C.D. Wangner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Moulder et al., Handbook of X-ray Photoelektron Spectroscopy, Minnesota 55344, Perkin-Elmer, p.190 (1978).
117. W. K. Behl, J. E. Toni, J. Electroanal. Chem., **31**, 63 (1971).
118. L. D. Burke, M. E. Lyons, O.J. Murphy J. Electroanal. Chem. **132**, 247 (1982).
119. Pourbaix, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions; Pergamon: London, p. 322-329 (1966).
120. V.Gupta, T. Kusachara, H. Toyama, Sh. Gupta, N.Miura. Electrochem. Com. **9**, 2315 (2007).
121. R. S. Jayashree and P. Vishnu Kamath, J. Matter. Chem., **9**, 961-963 (1999).
122. F. C. Eze. Semiconductor Science and Technology, **16**, 362 (2001).

MOKSLINIŲ DARBŲ SĄRAŠAS

Svarbiausi disertacinio darbo rezultatai yra publikuoti šiuose moksliniuose žurnaluose:

1. S. Lichušina, A. Chodosovskaja, A. Sudavičius, R. Juškėnas, D. Bučinskienė, A. Selskis and E. Juzeliūnas. *Cobalt-rich Zn-Co alloys: electrochemical deposition, structure and corrosion resistance*. Chemija, 2008, vol. 19, Nr. 1, p. 25-31.
2. S. Lichušina, A. Chodosovskaja, A. Selskis, K. Leinartas, P. Miečinskas, E. Juzeliūnas. *Pseudocapacitive behaviour of cobalt oxide films on nano-fibre and magnetron sputtered substrates*. Chemija, 2008, vol. 19, Nr. 3-4, p. 6-14.
3. S. Lichušina, A. Chodosovskaja, K. Leinartas, A. Selskis, E. Juzeliūnas. *Sulfide-enhanced electrochemical capacitance of cobalt hydroxide on nanofibered parent substrate*. J. Solid State Electrochem., 2010, vol. 14, p. 1577-1584

Pranešimas konferencijoje

1. A. Chodosovskaja, S. Lichušina, B. Šebeka, A. Selskis, A. Sudavičius, E. Juzeliūnas. *Pseudocapacitive properties of Ru-Co mixed oxide electrodes*, "Chemija 2009" p. 61.