RASA MARDOSAITĖ

SIEROS TURINČIŲ Co-Mo OKSIDINIŲ DANGŲ SINTEZĖ, STRUKTŪRA IR ELEKTROKATALIZINĖS SAVYBĖS

DAKTARO DISERTACIJOS SANTRAUKA

FIZINIAI MOKSLAI, CHEMIJA (03P)

Kaunas
2019

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

RASA MARDOSAITĖ

SIEROS TURINČIŲ Co-Mo OKSIDINIŲ DANGŲ SINTEZĖ, STRUKTŪRA IR ELEKTROKATALIZINĖS SAVYBĖS

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, chemija (03P)

Kaunas, 2019

Disertacija rengta 2014–2018 metais Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, Fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje.

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

Lietuvių kalbos redaktorė:
Virginija Stankevičienė (Užsienio kalbų centras, Kauno technologijos universitetas)

Anglų kalbos redaktorius:
Antony Richard Bexon (Užsienio kalbų centras, Kauno technologijos universitetas)

Chemijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:
Prof. habil. dr. Algirdas ŠAČKUS (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03P) – **pirmininkas**;
Doc. dr. Kristina KANTMINIENĖ (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03P);
Prof. dr. Vytas MARTYNAITIS (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03P);
Prof. habil. dr. Rimantas RAMANAUSKAS (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija, 03P);
Doc. dr. Jolanta ROUSSEAU (Artois universitetas, Prancūzija, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, 05T).

Disertacija bus ginama viešame chemijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2019 m. kovo 8 d. 10 val. Kauno technologijos universiteto Rektorato salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-402, 44249 Kaunas, Lietuva.
Tel. (370) 37 300 042; faks. (370) 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2019 m. vasario 8 d.
Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje http://ktu.edu ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

ĮVADAS

Darbo temos aktualumas. Energija, naudojama šiandien, yra pagrįsta iškastiniu kuru, kurio atsargos buvo natūraliai saugomos milijonus metų. Norint paskatinti perėjimą dirbtinio kuro (pavyzdžiui, vandenilis) link, pasaulinė ekonomika pirmiausiai turi sutikti investuoti į H_2 gamybą. Šiuo atžvilgiu, vandens elektrolizė būtų vienas iš ekonomiškiausių ir aplinką tausojančių, atsinaujinančių ir švarių vandenilio gamybos būdų. Tačiau reikia paminėti, kad vienas didžiausių iššūkių ir yra sukurti efektyvius vandenilio išskyrimo elektrokatalizatorius, savo sudėtyje neturinčius tauriųjų metalų.

Pastaruoju metu didelį susidomėjimą sukėlė amorfinės kobalto ir molibdeno sulfidinės sistemos, kurioms būdingos savitos katalizinės savybės. Išskirtinės aktyvumo charakteristikos yra priskiriamos kobalto sulfidams, o molibdeno sulfido junginiams būdingas geras stabilumas. Tikėtina, kad užtikrinus tinkamas šių komponentų sąsėdžio sąlygas, galima gauti jų sinergijos efektą. Siekiant užtikrinti platų Co ir Mo sulfidinių elektrokatalizatorių pritaikymą, reikalingi ekonomiški ir aplinkai draugiški jų sintezės elektrolitai. Remiantis šiuo požiūriu, neorganinės Co ir Mo druskos bei tiokarbamidas, kaip S šaltinis, galėtų turėti pranašumą lyginant su dažniausiai naudojamais brangiais kompleksiniais junginiais.

Darbo tikslas – susintetinti sieros turinčias kobalto-molibdeno katalizines dangas ant elektrai laidaus stiklo plokštelių naudojant potenciodinaminį nusodinimo metodą, ištirti jų struktūrą ir elektrokatalizines savybes vandenilio išskyrimo reakcijai vandeniniame neutraliame fosfatiniame tirpale.

Darbo tikslui pasiekti suformuluoti šie uždaviniai:

1. paruošti sieros turinčias kobalto oksidines, molibdeno oksidines bei mišrias kobalto-molibdeno oksidines dangas ant elektrai laidaus stiklo plokštelių ir pasiūlyti galimą dangų nusodinimo mechanizmą;
2. ištirti nusodintų dangų struktūrą ir morfologiją, palyginti jų elektrokatalizines savybes pH 7 fosfatiniame buferiniame tirpale;
3. optimizuoti mišrių sieros turinčių kobalto-molibdeno oksidinių dangų sintezės sąlygas įvertinant įvairių nusodinimo parametrų įtaką dangų elektrokataliziniam aktyvumui ir stabilumui vandenilio išskyrimo reakcijoje.

Mokslinis disertacijos naujumas. Pirmą kartą įvairių sieros turinčių molibdeno ir kobalto-molibdeno oksidinių dangų sintezei pasiūlytas elektronusodinimo tirpalas, susidedantis iš tiokarbamido ir amonio molibdato. Nustatytos optimizuotos elektrolizės sąlygos, leidžiančios sintetinti aukštos kokybės, stabilias ir aktyvias, sieros turinčias mišrias kobalto-molibdeno oksidines dangas. Nustatytas dangų katodinės aktyvacijos efektas elektrolizės, vykdytos fosfatiniame buferiniame tirpale, metu.

Praktinė darbo vertė. Darbe pristatyti rezultatai papildo žinias apie naujų medžiagų, naudojamų elektrokataliziniam H_2 generavimui iš neutralių vandeninių tirpalų, kūrimą. Šiame darbe pasiūlytas elektrolitas gali būti naudojamas kaip alternatyva naudojamiems brangesniems ir praktinių trūkumų turintiems reagentams. Įrodyta, kad Co–Mo–O–S dangos geba išlaikyti ilgalaikį aktyvumą vandenilio išskyrimo reakcijoje esant 5 mA/cm^2 srovės tankiui.

Darbo rezultatų aprobavimas. Atliktų tyrimų rezultatai yra paskelbti 6 publikacijose: 3 moksliniai straipsniai *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazės žurnaluose, turinčiuose citavimo indeksą ir 3 publikacijos mokslinių konferencijų pranešimų medžiagoje.

Darbo apimtis. Daktaro disertaciją sudaro šie pagrindiniai skyriai: įvadas, literatūros apžvalga, naudotos medžiagos ir metodai, tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, išvados, literatūros sąrašas ir publikacijų disertacijos tema sąrašas. Bendra teksto apimtis – 100 puslapių, kuriuose pateiktos 6 lentelės ir 53 paveikslai. Literatūros sąrašą sudaro 147 šaltiniai.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Vieno etapo elektronusodinimo metodas gali būti naudojamas gauti labai aktyvius ir stabilius Co–Mo–O–S elektrokatalizatorius.
2. Co–Mo–O–S dangų katodinė poliarizacija fosfatiniame buferyje *in-situ* aktyvuoja šiuos vandenilio išskyrimo elektrokatalizatorius.
3. Co–Mo–O–S sintezės sąlygų optimizavimas yra būtinas komponentų sinergijai užtikrinti dangos aktyvumo-stabilumo parametrų atžvilgiu.

1. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI

Medžiagos. Katalizinių dangų sintezei naudotos medžiagos: tiokarbamidas ($(NH_2)_2CS$, ≥ 99 %, Sigma Aldrich), amonio molibdato tetrahidratas ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, ≥ 99 %, Reachem, Slovakija), amonio tetratiomolibdatas (ATTM) ($(NH_4)_2MoS_4$, 99,97 %, Sigma Aldrich) ir natrio perchlorato monohidratas ($NaClO_4\cdot H_2O$, Reachim, Rusija). Vandenilio chlorido rūgštis (HCl, ≥ 37 %, Reachem, Slovakija) naudota keisti sintezės tirpalų pH. Elektrocheminiuose matavimuose naudotas pH 7 fosfatinis buferinis tirpalas paruoštas naudojant dikalio hidrofosfatą (K_2HPO_4, ≥ 99 %, Reachem, Slovakija) ir kalio dihidrofosfatą (KH_2PO_4, ≥ 99,5 %, Reachem, Slovakija). Elektrocheminiams matavimams taip pat naudotas pH 0 vandeninis sieros rūgšties (H_2SO_4, ≥ 96,7 %, Reachem, Slovakija) tirpalas. Darbe naudotos cheminės medžiagos buvo chemiškai arba analitiškai gryni prekybiniai reagentai.

Dangų sintezė. Katalizinės dangos ant elektrai laidaus stiklo substrato buvo nusodintos ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu. Fluoru legiruoto alavo oksido danga (toliau tekste žymima – FTO) padengtos stiklo plokštelės (TEC15, 3,5 × 1 cm, 13 Ω/□) sintezei paruoštos nuvalant jas ultragarsinėje vonelėje paeiliui

šarmo, distiliuoto vandens ir acetono tirpalais. Taip paruoštos FTO plokštelės naudotos kaip darbiniai elektrodai (katodai) termostatuojamoje trijų elektrodų sintezės celėje. Anodas (platinos viela, geometrinis paviršiaus plotas apie 15 cm^2) buvo atskirtas nuo katodo membranine pertvara. Lyginamuoju elektrodu naudotas $Ag,AgCl|KCl_{(sot)}$. Visos darbe suformuotos dangos gautos potenciala cikliškai skleidžiant ribose nuo –1,2 V iki 0,2 V. 1 mol/l $(NH_2)_2CS$, 0,05 mol/l $CoCl_2$, 0,05 mol/l $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ir 0,05 mol/l $(NH_4)_2MoS_4$ vandeniniai pradinių medžiagų tirpalai naudoti darbiniams elektrolitams ruošti. Bendras sintezei naudoto tirpalo kiekis celėje – 100 ml. Po sintezės bandiniai buvo nuplaunami distiliuotu vandeniu ir išdžiovinami kambario temperatūroje. Kai kurios dangos, paruoštos naudojant tiokarbamidą, papildomai kaitintos 3 val. 300 ºC temperatūroje azoto atmosferoje.

Co–O–S dangų sintezė. Remiantis kituose darbuose aprašyta kobalto sulfidinių dangų sintezės kambario temperatūroje metodika [1], Co–O–S dangos ant FTO substrato buvo nusodintos iš elektrolito (100 ml), turinčio 0,005 mol/l $CoCl_2$ ir 0,5 mol/l tiokarbamido (pH 7), atitinkamai, kaip kobalto ir sieros šaltinių. Sintezės temperatūra buvo keičiama 20–50 ºC ribose, dangas nusodinant 1–5 ciklais. Visais sintezės atvejais buvo gauti juodos spalvos Co–O–S bandiniai.

Mo–O–S dangų sintezė. Elektrocheminis Mo–O–S dangų nusodinimas buvo vykdomas kambario temperatūroje naudojant dviejų tipų skirtingų Mo ir S šaltinių tirpalus: (a) amonio tetratiomolibdato (ATTM; $(NH_4)_2MoS_4$) tirpalą, (b) amonio molibdato ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$) ir tiokarbamido ($(NH_2)_2CS$) tirpalą.

a) Remiantis kituose darbuose aprašyta sintezės iš ATTM reagento metodika [2], molibdeno sulfidinės dangos ant FTO substrato nusodintos iš elektrolito (100 ml), turinčio 0,005 mol/l ATTM ir 0,1 mol/l $NaClO_4$ (pH 5,7). Bandiniai, suformuoti potenciala skleidžiant 20 ciklų 50 mV/s greičiu, šiame darbe buvo naudojami kaip lyginamieji etalonai Mo–O–S dangų aktyvumui įvertinti.

b) Analogiškai Co–O–S dangų sintezės metodikai, Mo–O–S dangos ant FTO nusodintos iš tirpalo (100 ml), turinčio 0,005 mol/l $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ir 0,5 mol/l tiokarbamido (pH 8,3). Bandiniai suformuoti skleidžiant potenciala 3 ciklus 5 mV/s potencialo skleidimo greičiu.

Visais sintezės atvejais (a ir b) gauti rusvos spalvos Mo–O–S bandiniai.

Co–Mo–O–S dangų sintezė. Elektrocheminė Co–Mo–O–S dangų sintezė buvo vykdoma kambario temperatūroje naudojant dviejų tipų elektrolitus.

a) Sintezės iš ATTM tirpalas buvo papildytas kobalto druskos priedu, atsižvelgiant į kituose darbuose nustatytą optimalų Co(II) druska:ATTM santykį 1:3 [3]. Tirpalas (100ml), turintis 0,0017 mol/l $CoCl_2$, 0,005 mol/l ATTM ir 0,1 mol/l $NaClO_4$ (pH 5,3), naudotas Co–Mo–O–S dangoms iš ATTM nusodinti. Sintezė vykdyta skleidžiant potenciala 20 ciklų 50 mV/s greičiu. Gauti rusvos spalvos bandiniai.

b) Remiantis Co–O–S ir Mo–O–S (b) dangų nusodinimo metodikomis, paruoštas sintezės tirpalas (100ml), turintis 0,005 mol/l $CoCl_2$, 0,005 mol/l $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ir 0,5 mol/l tiokarbamido (pH 8). Co–Mo–O–S dangos iš

molibdato-tiokarbamido suformuotos potencialą skleidžiant 3 ciklus 5 mV/s greičiu. Siekiant nuosekliau ištirti šių bandinių struktūrą ir savybes, buvo keičiami įvairūs sintezės parametrai: pradinės Co ir Mo šaltinių koncentracijos, nusodinimo tirpalo pH ir nusodinimo ciklų skaičius.

Analizės metodai. *Rentgeno spindulių difrakcinė analizė* (*RDA*) atlikta D8 Advance difraktometru (Bruker AXS, Karlsruhe, Vokietija) naudojant CuKα spinduliuotę.

Suformuotų dangų paviršiaus nuotraukos gautos *skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) „*Quanta FEG 200“ (FEI). Dangų paviršiaus elementinė sudėtis nustatyta *rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometru (EDS)* „Bruker AXS“.

Infraraudonojo (IR) spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė atlikta spektrometru „Perkin Elmer FT-IR System“ (Perkin Elmer, JAV). Analizei naudota vakuume supresuota tabletė. Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400 cm^{-1}.

Ramano spektroskopijos analizė atlikta naudojant *inVia* „Raman microscope“ (Renishaw, UK) spektrometrą. Spinduliuotės sužadinimo šaltinis – lazeris: bangos ilgis – 532 nm, galingumas keistas 0,35–3,5 mW ribose.

Ultravioletinės – regimosios šviesos (UV–RŠ) atspindžio spektrai dangoms užrašyti „Lambda 35 UV–Vis“ spektrofotometru (Perkin Elmer Instruments Co. Ltd., JAV), standartu naudojant $BaSO_4$. Matavimai atlikti 200–800 nm intervale.

Dangų paviršiaus topografijos nuotraukos gautos naudojant *atominės jėgos mikroskopą* „NT–206“ (Micro-test machines Co., Ltd., Baltarusija).

Rentgeno spindulių fotoelektroninė spektroskopija (RFES) atlikta „ULVAC-PHI Versaprobe 5000“ spektrometru, turinčiu monochromatinės Al Kα spinduliuotės (1486,6 eV) šaltinį.

Atominė absorbcinė spektroskopija (AAS) atlikta „Perkin Elmer 403“ (JAV) spektrometru. Bandinių atomizacija vykdyta liepsnoje naudojant acetileno-oro mišinį. Molibdeno kiekis dangose nustatytas matuojant absorbciją ties 313,26 nm bangos ilgiu.

Šviežiai nusodintų dangų storis išmatuotas naudojant „Ambios XP–200“ *profilometrą*.

Tirpalų pH išmatuotas „Knick 766 Laboratory“ *pH-metru*.

Elektrocheminiai matavimai Co–O–S, Mo–O–S ir Co–Mo–O–S dangoms atlikti potenciostatu / galvanostatu „BioLogic SP–150“ (Science Instruments, Prancūzija) su įdiegta *EC–Lab® V10.39* programine įranga. Tiesinio skleidimo voltamperometrijos, chronopotenciometrijos ir chronoamperometrijos matavimai atlikti naudojant trijų elektrodų sistemą, sudarytą iš darbinio elektrodo (katalizinė danga ant FTO substrato), lyginamojo $Ag,AgCl|KCl_{(sot)}$ elektrodo ir pagalbinio elektrodo (platinos viela). Eksperimentinių tyrimų metu deguonis iš tirpalų nebuvo šalinamas. Paruoštų dangų elektrokatalizinė elgsena tirta 1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale (pH 7) ir 1 mol/l sieros rūgšties tirpale (pH 0).

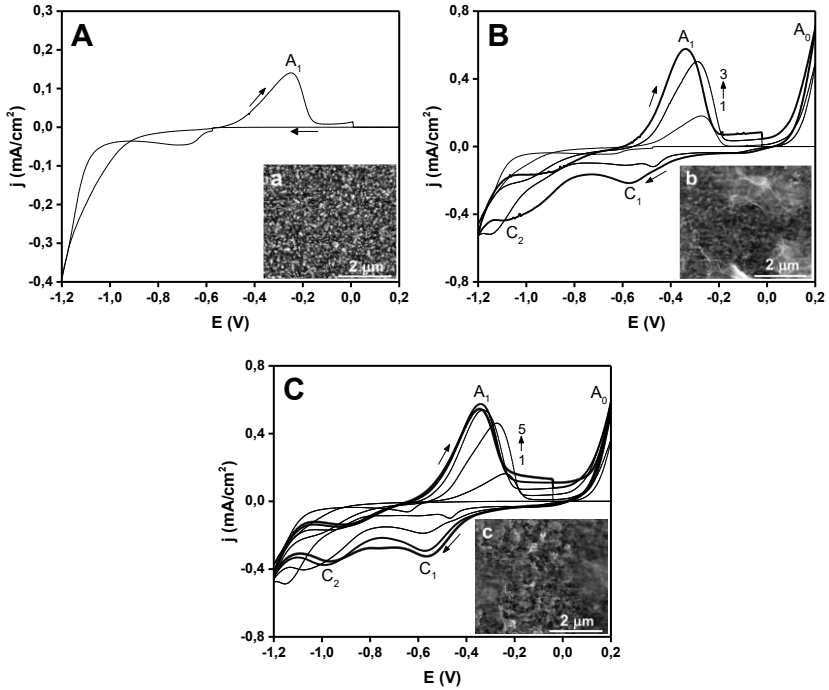
Šiuose tirpaluose taip pat poliarizuota ir polikristalinės platinos plokštelė (geometrinis paviršiaus plotas – 2 cm^2), kuri naudota kaip etalonas lyginant su paruoštų Co–O–S, Mo–O–S ir Co–Mo–O–S dangų aktyvumu.

2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

2.1. Co–Mo–O–S dangų sintezė ir elektrokatalizinės savybės

2.1.1. Co–O–S dangos

Pirminiame darbo etape buvo suformuotos sieros turinčios kobalto oksidinės dangos (Co–O–S) ant elektrai laidaus stiklo plokštelių. Remiantis literatūra, nusodinimo elektrolitas buvo sudarytas iš kobalto chlorido ir tiokarbamido, kaip kobalto ir sieros jonų šaltinių, o sintezė vykdyta ciklišk ai skleidžiant potencialą elektrolite nuo +0,2 iki –1,2 V. Sintezės metu pastebėtas būdingųjų smailių augimas didėjant nusodinimo ciklų skaičiui, o kartu – korėtos struktūros formavimasis ant elektrodo paviršiaus (*žr.* 1 pav.).



1 pav. FTO elektrodo ciklinės voltamperogramos, gautos nusodinant Co–O–S dangas 1, 3 ir 5 (A, B ir C) CV nusodinimo ciklais. Intarpai: Co–O–S dangų SEM nuotraukos, esant ×50 000 didinimui

Apibendrinus literatūroje pateiktus duomenis, siūlomas kobalto sulfidinių dangų nusodinimo mechanizmas gali būti aprašytas (1) – (10) reakcijų lygtimis. Dangos formavimasis pirmajame sintezės cikle yra susijęs su katodiniu kobalto junginių elektronusodinimu bei greta vykstančia vandenilio išsiskyrimo reakcija:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (1)$$

$$Co^{2+}_{(aq)} + 2OH^- \rightarrow Co(OH)_{2(ads)} \quad (2)$$

$$Co(OH)_{2(ads)} + 2e^- \rightarrow Co_{(s)} + 2OH^- \quad (3)$$

Kai potencialas skleidžiamas teigiamesnių verčių link, voltamperogramose išryškėja anodinis pikas A_1, siejamas su keletu persidengiančių efektų. Pasyvaus sluoksnio susidarymas bei kobalto junginių oksidacija gali būti aprašomi (4) – (7) lygtimis:

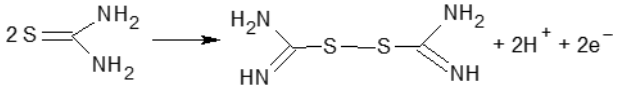
$$Co + H_2O \rightarrow Co(H_2O)_{(ads)} \quad (4)$$

$$Co(H_2O)_{(ads)} \rightarrow Co(OH)^+ + H^+ + 2e^- \quad (5)$$

$$Co(OH)^+ + H_2O \rightarrow Co(OH)_2 + H^+ \quad (6)$$

$$Co(OH)_2 \rightarrow CoO + H_2O \quad (7)$$

Šiame potencialų intervale taip pat neišvengiamai vyksta tiokarbamido (TU) elektrocheminė oksidacija susidarant formamidindisulfidui (FD):



(8)

Dangos formavimasis toliau siejamas su kobalto ir tiokarbamido kompleksų susidarymu ir šių junginių redukcija iki kobalto sulfido:

$$Co^{2+} + 2TU \rightarrow Co(TU)_2^{2+} \quad (9)$$

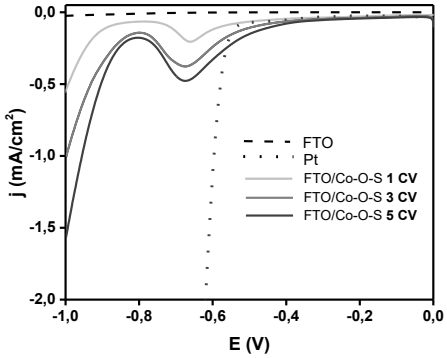
$$Co(TU)_2^{2+} \rightarrow CoS \quad (10)$$

Nustatyta, kad mokslinėje literatūroje gana mažai dėmesio skiriama tiokarbamido elektrocheminei elgsenai tokioje sistemoje aprašyti, todėl šiame darbe pasiūlyta papildyti mechanizmą konkrečiomis anodinių smailių A_0 ir A_1 bei katodinių smailių C_1 ir C_2 atsiradimo priežastimis. Remiantis literatūra, aprašančia tiokarbamido bei sieros junginių elektrocheminį aktyvumą [4], padaryta prielaida, kad sieros prijungimas prie elektronusodintų kobalto oksidinių junginių vyksta per tiokarbamido elektrooksidaciją ant elektrodo paviršiaus (A_1), susidarančių tarpinių junginių dalinę oksidaciją iki S ir jos junginių (A_0). Gautieji junginiai redukuojasi katodinėje ciklo dalyje (C_1), pasibaigiančioje TU/FD elektrodesorbcija (C_2) nuo elektrodo paviršiaus. Gaunama sieros turinti danga.

Eksperimentiškai nustatyta, kad, keičiant sintezės temperatūrą nuo 20 °C iki 50 °C, sintezės procesas vyksta intensyviau, tačiau gaunamos netolygios ir mechaniškai nestabilios dangos. Toliau sintezė vykdyta kambario temperatūroje.

Nustatyta, kad Co–O–S dangų sintezė sėkmingai gali būti vykdoma keičiant nusodinimo ciklų skaičių. Kambario temperatūroje paruoštų 1, 3 ir 5 CV ciklų dangų katalizinės savybės įvertintos tiesinio skleidimo voltamperometrijos

metodu (*žr.* 2 pav.). Šiuo atveju, poliarizuojant nusodintas sieros turinčias kobalto oksidines dangas fosfatiniame buferiniame tirpale (pH 7) pastebėta, kad greta katalizinio vandenilio išskyrimo vyksta redukcijos procesai ir dangos irimas (katodinė smailė esant –0,7 V potencialui).

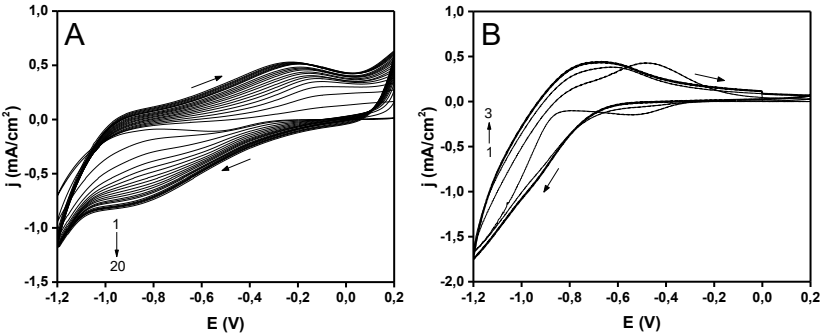


2 pav. FTO/Co–O–S elektrodų tiesinio skleidimo voltamperogramos fosfatiniame buferiniame tirpale. Potencialo skleidimo greitis 5 mV/s

2.1.2. Mo–O–S dangos

Atlikus literatūros apžvalgą galima teigti, kad molibdeno sulfidinės dangos elektrochemiškai dažniausiai gaunamos naudojant amonio tetratiomolibdatą (ATTM), savo cheminėje sudėtyje turintį tiek Mo, tiek S jonų. Tačiau potenciodinaminės sintezės metu pastebėta, kad šis reagentas nėra stabilus. Jo tirpale formuojasi nuosėdos ir kompleksiniai junginiai, kurie išsėda ant celės paviršių – tokiu atveju reagentas užteršia elektrocheminę įrangą ir apsunkina visą sintezę. Tam tikslui, kaip alternatyva, šiame darbe pasiūlytas amonio molibdato ir tiokarbamido, kaip Mo ir S šaltinių, sintezės tirpalas.

3 paveiksle pateiktos ciklinės voltamperogramos, gautos nusodinant molibdeno sulfidines dangas ant elektrai laidaus stiklo plokštelių. 20 CV ciklų sintezė vykdyta iš ATTM turinčio elektrolito (*žr.* 3A pav.). Jos metu gautos tolygios ir stabilios, rusvos spalvos dangos. Atlikus 3 CV ciklų sintezę iš molibdato-tiokarbamido elektrolito (*žr.* 3B pav.), gautos vizualiai identiškos, tačiau net trečdaliu storesnės dangos, lyginant su pagamintomis iš ATTM elektrolito. Dangų sintezei naudotas tiokarbamido-molibdato tirpalas eksperimentų metu išliko stabilus.



3 pav. FTO elektrodo ciklinės voltamperogramos, gautos nusodinant Mo–O–S dangas: (A) 20 CV ciklų skleista sintezės tirpale, turinčiame 0,005 mol/l $(NH_4)_2MoS_4$ ir 0,1 mol/l $NaClO_4$ ir (B) 3 CV ciklai skleisti sintezės tirpale, turinčiame 0,005 mol/l $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ir 0,5 mol/l $(NH_2)_2CS$

Remiantis literatūros duomenimis, dangų sintezės iš ATTM mechanizmas gali būti apibendrintas (12) – (14) lygtimis:

$$MoS_4^{-2} \rightarrow MoS_3 + \frac{1}{8}S_8 + 2e^- \quad (12)$$

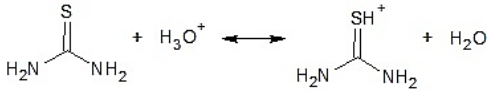
$$MoS_3 + \frac{1}{8}S_8 + 2e^- \rightarrow MoS_4^{-2} \quad (13)$$

$$MoS_4^{-2} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow MoS_2 + 2HS^- + 2HO^- \quad (14)$$

Sintezė iš molibdato-tiokarbamido elektrolito (*žr.* 3B pav.) tikriausiai pagal šį mechanizmą nevyksta, nes remiantis eksperimentiniais ir literatūroje pateiktais duomenimis galima teigti, kad molibdenas katodiškai išsodinamas įvairios stechiometrijos ir valentingumo oksidų pavidalu. Molibdatų elektroredukcija gali būti išreikšta lygtimi:

$$MoO_4^{-2} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow MoO_2 + 4OH^- \quad (15)$$

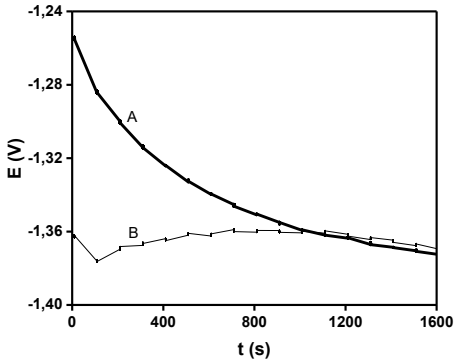
Yra žinoma, kad vandeniniuose tirpaluose molibdeno oksidinių junginių paviršius įkrautas neigiamai, tad teigiamą krūvį įgavęs tiokarbamidas ((16) lygtis), dėl elektrostatinių jėgų yra adsorbuojamas ant šių Mo–O paviršių. Stebimas su elektroadsorbcija sietinas anodinės srovės padidėjimas, užfiksuotas Mo–O–S dangų nusodinimo ciklinėse voltamperogramose, esant –0,7 V potencialo vertėms (*žr.* 3 pav. B).



(16)

Siekiant palyginti suformuotų dangų elektrokatalizines savybes, vandenilio išskyrimo reakcija laboratorijoje buvo imituojama vykdant 5 mA/cm^2 pastovaus srovės tankio elektrolizę. Šios sąlygos leidžia užtikrinti nenutrūkstamą ir

intensyvų vandenilio išsiskyrimą. Iš 4 paveiksle pateiktų chronopotenciogramų matyti, kad Mo–O–S dangos, pagamintos tiek iš tiomolibdato, tiek iš molibdato-tiokarbamido elektrolitų, geba katalizuoti vandenilio išsiskyrimą pH 7 tirpale. Nenutrūkstamai vykdant elektrolizę pastebėta, kad danga, pagaminta iš molibdato-tiokarbamido elektrolito, po kurio laiko pasiekia palyginimui naudoto, iš ATTM elektrolito pagaminto, elektrokatalizatoriaus aktyvumą. Iš pateiktų duomenų matyti, kad Mo–O–S dangoms būdingas didesnis stabilumas nei Co–O–S bandiniams. Tačiau molibdeno dangoms 5 mA/cm^2 srovės tankis užtikrinamas tik esant gana didelėms viršįtampio vertėms.



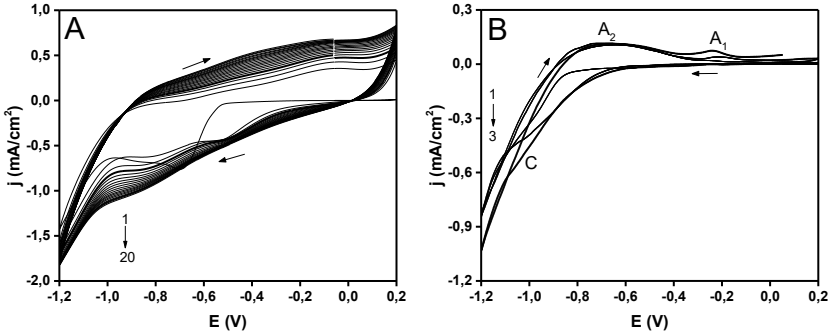
4 pav. Mo–O–S dangų chronopotenciogramos fosfatiniame buferiniame tirpale, esant pastoviam katodiniam 5 mA/cm^2 srovės tankiui. Dangos paruoštos iš (A) $CoCl_2$, $(NH_4)_2MoS_4$ ir $NaClO_4$ ir (B) $CoCl_2$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ir $(NH_2)_2CS$ elektrolitų

2.1.3. Co–Mo–O–S dangos

Siekiant sujungti kobalto junginių aktyvumo savybes ir molibdeno junginių katalizinį stabilumą, buvo ieškoma mišrių dangų sintezės sąlygų, leidžiančių suformuoti sieros turinčias Co–Mo oksidines dangas. 5 paveiksle pateiktos ciklinės voltamperogramos, gautos nusodinant Co–Mo–O–S dangas iš ATTM (*žr.* 5A pav.) ir molibdato-tiokarbamido elektrolito (*žr.* 5B pav.). Iš pateiktųjų sintezės rezultatų matyti, kad kobalto priedas padidina stebimąsias sroves, bet kardinaliai nekeičia molibdeno dangų nusodinimo ciklinių voltamperogramų pobūdžio (*žr.* 3 pav.).

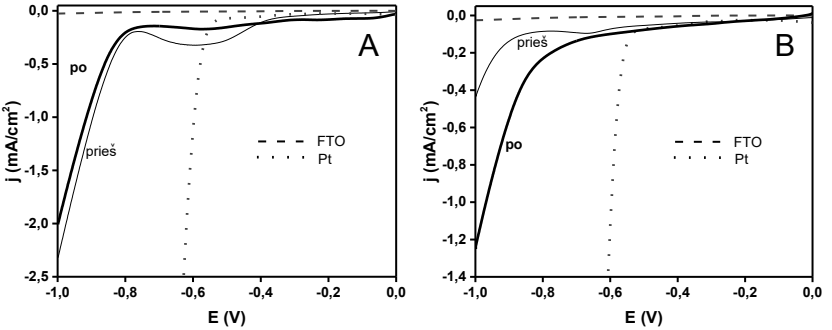
Mokslinėje literatūroje rasta įrodymų, kad sieros turinčios mišrios Co–Mo dangos iš ATTM nusodinamos, kai susidaro molekulinis kompleksas $(NH_4)_2[Co(MoS_4)_2]$. Tačiau pastebėta, kad 5A paveiksle pateiktos sintezės metu vyko nuolatinis pašalinių nuosėdų formavimasis tirpale. Tuo metu sintezė iš kobalto chlorido, amonio molibdato ir tiokarbamido elektrolito (*žr.* 5B pav.) išryškino dėsningumus, kuriems būdinga visų trijų komponentų įtaka: Mo ir Co oksidinių junginių sąsėdis sąlygoja tiek smailės A_2 atsiradimą, būdingą molibdeno dangos ir tiokarbamido elektroadsorbcijai, tiek smailę A_1, sietiną su kobalto ir

tiokarbamido junginių oksidacija. 5B paveiksle pateiktos sintezės metu pastebėtas katodinis petis C gali būti priskirtas anksčiau aptartai TU/FD elektrodesorbcijai nuo elektrodo paviršiaus.



5 pav. FTO elektrodo ciklinės voltamperogramos, gautos nusodinant Co–Mo–O–S dangas: (A) 20 CV ciklų skleista sintezės tirpale, turinčiame 0,0017 mol/l $CoCl_2$, 0,005 mol/l $(NH_4)_2MoS_4$ ir 0,1 mol/l $NaClO_4$ ir (B) 3 CV ciklai skleisti sintezės tirpale, turinčiame 0,005 mol/l $CoCl_2$, 0,005 mol/l $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ir 0,5 mol/l $(NH_2)_2CS$

Suformuotoms Mo–O–S ir mišrioms Co–Mo–O–S dangoms atlikta palyginamoji analizė, kai tiesinio skleidimo voltamperogramos užrašytos prieš ir po 5 mA/cm^2 elektrolizę, tokiu būdu įvertinant dangų stabilumą (*žr.* 6 pav.).



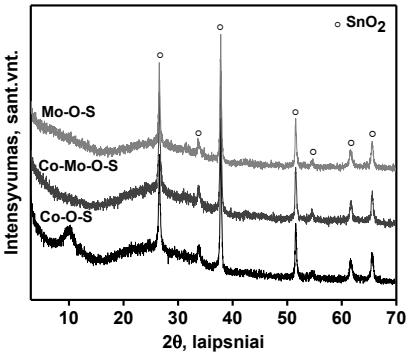
6 pav. FTO/Co–Mo–O–S elektrodų tiesinio skleidimo voltamperogramos fosfatiniame buferiniame tirpale prieš ir po 5 mA/cm^2 elektrolizę. Dangos paruoštos iš (A) $CoCl_2$, $(NH_4)_2MoS_4$ ir $NaClO_4$ ir (B) $CoCl_2$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ir $(NH_2)_2CS$ nusodinimo elektrolitų

Pastebėta, kad tiek Co–Mo–O–S dangos, pagamintos iš ATTM elektrolito, (*žr.* 6A pav.), tiek visi Mo–O–S bandiniai linkę prarasti aktyvumą, todėl ir generuojamos srovės po elektrolizės sumažėja. Tačiau išskirtinis elgesys užregistruotas mišrioms Co–Mo–O–S dangoms, pagamintoms iš molibdato-tiokarbamido elektrolito (*žr.* 6B pav.). Nustatyta, kad šios kompozicijos

katalizatorius ne tik neprarado katalizinio aktyvumo, bet po elektrolizės tapo aktyvesnis. Toliau šiame darbe buvo ruošiami ir tiriami Co–Mo–O–S bandiniai, pagaminti naudojant tik $CoCl_2$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ir $(NH_2)_2CS$ elektrolitą.

2.2. Co–O–S, Mo–O–S, Co–Mo–O–S dangų struktūra ir morfologija

7 paveiksle pateiktos šviežiai nusodintų Co–O–S, Mo–O–S ir Co–Mo–O–S dangų rentgenogramos, iš kurių matyti, kad visi suformuoti bandiniai yra amorfinės struktūros. Dėl mažo kristališkumo, rentgeno spindulių difrakcinės analizės spektre matomos tik SnO_2 būdingosios smailės.

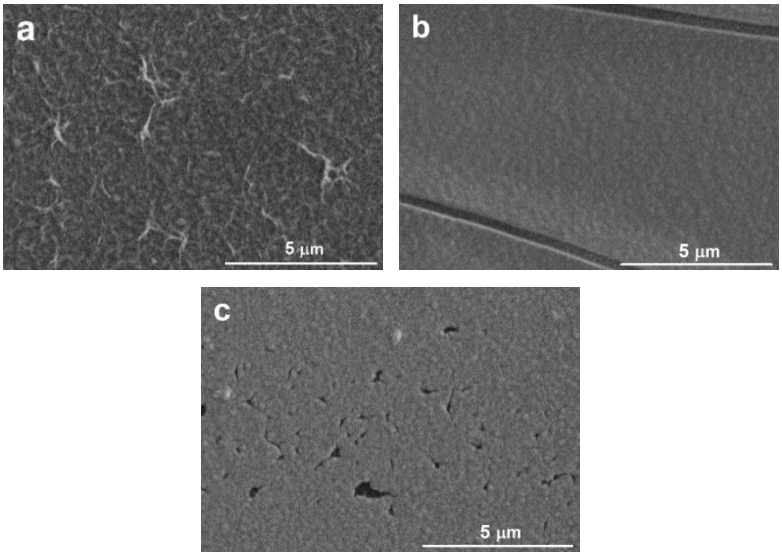


7 pav. Šviežiai paruoštų Co–O–S, Mo–O–S ir Co–Mo–O–S dangų ant FTO stiklo rentgenogramos

Atlikus infraraudonųjų spindulių (IR) absorbcijos analizę ir Ramano spektroskopiją patvirtinta Co–O–S, Mo–O–S ir Co–Mo–O–S bandinių neorganinė sudėtis. IR spektruose užfiksuota plati absorbcijos juosta (maksimumas ties ~3400 cm^{-1}) priskirtina didelio kiekio OH^- grupių valentiniams virpesiams. Šių grupių buvimą taip pat patvirtina juosta ties ~1630 cm^{-1}, priklausanti vandens molekulių deformaciniams virpesiams. S–O grupių virpesiai, patvirtinantys sieros įterpimą dangoje, užfiksuoti ~1000 cm^{-1} dažnių srityje. Co, Mo ir S atomų buvimas paruoštose dangose patvirtintas Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopijos (EDS) metodu.

Suformuotos Co–O–S, Mo–O–S ir Co–Mo–O–S dangos buvo iškaitintos inertinėje atmosferoje. Terminis apdorojimas pagerino tik Mo–O–S bandinių kristališkumą, o kobalto turintys bandiniai išliko amorfinės struktūros. Įvertinta kaitinimo įtaka dangų optinėms savybėms bei sudėčiai. Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopijos metodu nustatyta, kad dangose yra S, Mo (5 at. %), Co (10–20 at. %) ir didelis deguonies kiekis (70–80 at. %). Remiantis gautaisiais rezultatais, šiame darbe paruošti bandiniai buvo pavadinti sieros turinčiomis oksidinėmis dangomis. Eksperimentiškai nustatyta, kad kaitinimas 300 ^oC temperatūroje kenkia dangų elektrokatalizinėms savybėms, todėl tolesniuose tyrimuose naudotos tik naujai pagamintos dangos.

8 paveiksle pateiktos naujai nusodintų Co–O–S, Mo–O–S ir Co–Mo–O–S dangų SEM nuotraukos. Pastebėta, kad didesnis Co–O–S junginių aktyvumas gali būti susijęs su korėta ir didesnio paviršiaus ploto struktūra (*žr.* 8A pav.). Stabilumas Mo–O–S dangoms gali būti siejamas su kompaktiška, gumbelių tipo struktūra (*žr.* 8B pav.). Mišrioms Co–Mo–O–S dangoms būdinga tarpinė morfologija: gumbelių pavidalo kompaktiškas paviršius turi susiformavusių, atvirų elektrolitui angų (*žr.* 8C pav.).



8 pav. Co–O–S (a), Mo–O–S (b) ir Co–Mo–O–S (c) dangų, nusodintų naudojant 3 CV ciklus SEM nuotraukos, esant ×10 000 didinimui

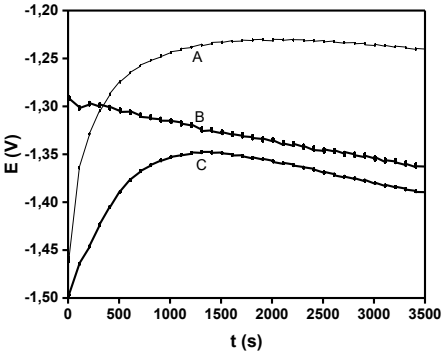
2.3. Co–Mo–O–S dangų sintezės sąlygų optimizavimas

Iš pateiktų duomenų matyti, kad, naudojant $CoCl_2$ + $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ + $(NH_2)_2CS$ elektrolitą, galima gauti aktyvius Co–Mo–O–S elektrokatalizatorius, todėl iškilo poreikis optimizuoti jų sintezės sąlygas. Tam tikslui buvo tiriama pradinių medžiagų koncentracijų, sintezės tirpalo pH ir nusodinimo ciklų skaičiaus įtaka gaunamų dangų struktūrai, sudėčiai ir katalizinėms savybėms.

2.3.1. Pradinių medžiagų koncentracijų įtaka

Siekiant įvertinti pradinių Co ir Mo šaltinių koncentracijų įtaką gaunamoms dangoms, metalų jonų koncentracija sintezės tirpale buvo keičiama net iki 5 kartų. Iš 9 paveiksle pateiktų chronopotenciometrinės analizės rezultatų matyti, kad, vykdant vandenilio išskyrimo reakciją 5 mA/cm^2 pastovaus srovės tankio sąlygomis, danga, pagaminta naudojant nedideles pradinių medžiagų

koncentracijas, yra aktyviausia (*žr.* 9 pav., A kreivė). Viršįtampio mažėjimas elektrolizės pradžioje stebimas bandiniams, kurių sintezė vykdyta iš tirpalų, kuriuose Co:Mo santykis buvo 1:1 (*žr.* 9 pav., A ir C kreivės). Reikia paminėti, kad dangų, gautų naudojant didesnes metalų koncentracijas, aktyvumas buvo mažesnis. Pastebėtas bandinių, pagamintų iš elektrolitų su didesne kobalto koncentracija, dangų tirpimas, taip pat viršįtampio didėjimas vandenilio išskyrimo reakcijoje (*žr.* 9 pav., B kreivė). Remiantis šiais duomenimis, tolesniuose tyrimuose buvo naudojamos dangos, pagamintos iš elektrolito, turinčio 0,005 mol/l $CoCl_2$ ir 0,005 mol/l $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$.

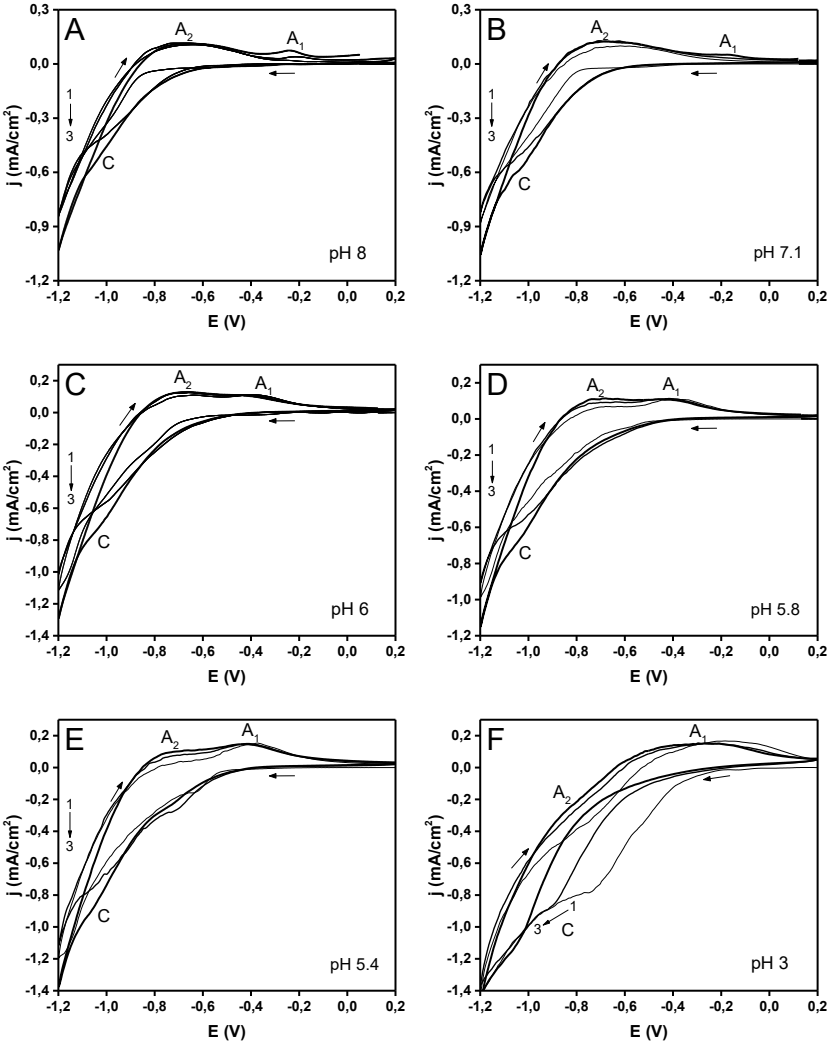


9 pav. Co–Mo–O–S dangų chronopotenciogramos fosfatiniame buferiniame tirpale esant pastoviam katodiniam 5 mA/cm^2 srovės tankiui. Dangos paruoštos, esant skirtingoms pradinėms Co/Mo koncentracijoms (mol/l): 0,005/0,005 (A), 0,02/0,005 (B) ir 0,025/0,025 (C)

2.3.2. Sintezės tirpalo pH įtaka

Antrajame sintezės sąlygų optimizavimo etape buvo keičiamas elektrocheminei sintezei naudojamo tirpalo pH. Šiam tikslui naudota druskos rūgštis, o terpės pH keista nuo pradinės vertės pH 8 iki pH 3. Iš voltamperogramų (*žr.* 10 pav.) matyti, kad mažėjant nusodinimo tirpalo pH, didėja anodinės smailės A_1 vertės ir kinta abiejų smailių A_1 ir A_2 tarpusavio aukščių santykis: kai tirpalo pH 6, anodinių smailių intensyvumai tampa beveik lygūs.

Šių dangų paviršiaus analizė parodė, kad mažėjant tirpalo pH vertei, gaunamos vis storesnės dangos su kintamu šiurkštumu ir paviršine struktūra (*žr.* 1 lentelė). Tiriant suformuotų dangų sudėtį Rentgeno spindulių energijos dispersijos (EDS) ir fotoelektroninės spektroskopijos (RFES) metodais nustatyta, kad dangose, paruoštose iš pH 6 tirpalo, Co:Mo santykis yra labai artimas 1:1. Šie rezultatai dera su kitų autorių darbais, kuriuose užfiksuota, kad iš bendro vandeninio Co–Mo tirpalo molibdenas lengviau išsodinamas mažesnių, o kobaltas – priešingai, aukštesnių pH verčių sąlygomis [5]. Šiame darbe nustatyta, kad norint užtikrinti efektyvų abiejų metalų sąsėdį, palankiausia dirbti naudojant pH 6 tirpalą.

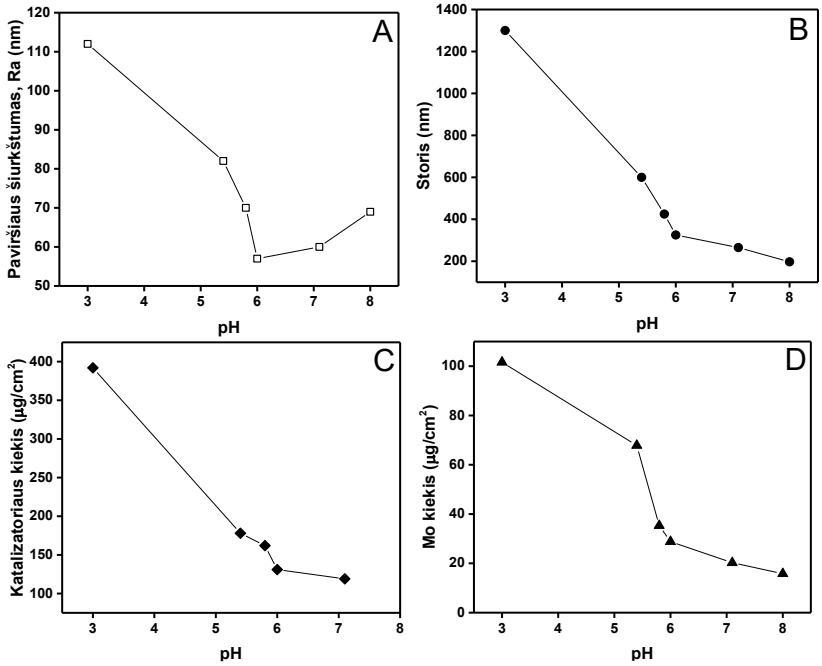


10 pav. FTO elektrodo ciklinės voltamperogramos, gautos nusodinant Co–Mo–O–S dangas 3 CV ciklais iš pradinio (A) ir reguliuoto pH (B-F) elektrolito, turinčio 0,005 mol/l $CoCl_2$, 0,005 mol/l $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ir 0,5 mol/l $(NH_2)_2CS$

1 lentelė. Co–Mo–O–S dangų, nusodintų naudojant 3 CV ciklus skirtingo pH sintezės tirpaluose, charakteristikos

Eil. Nr.	Nusodinimo tirpalo pH	Dangos storis (nm), *± 25 nm*	Paviršiaus šiurkštumas (nm), R_a	Co:Mo santykis (EDS)	Co:Mo santykis (RFES)
1	8,0	197	69	1 : 0,8	1 : 0,3
2	7,1	265	60	1 : 0,8	1 : 0,6
3	6,0	315	57	1 : 1,1	1 : 1
4	5,8	425	70	1 : 1,2	1 : 2,1
5	5,4	600	82	1 : 2,4	1 : 3
6	3,0	1300	112	1 : 3	1 : 4,8

11 paveiksle pateiktos nustatytos Co–Mo–O–S dangų paviršiaus šiurkštumo, storio, katalizatoriaus kiekio ir molibdeno kiekio bandiniuose priklausomybės nuo sintezės tirpalo pH. Pastebėtas parametrų verčių lūžio taškas, atsirandantis išskirtinai pH 6 sąlygomis.

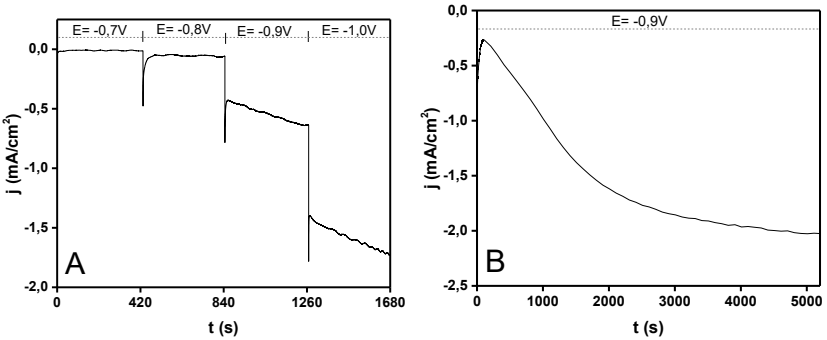


11 pav. Sintezei naudoto tirpalo pH įtaka dangų paviršiaus šiurkštumui (A), storiui (B), katalizatoriaus kiekiui (C) ir Mo kiekiui dangoje (D)

Siekiant palyginti gautų dangų elektrokatalizinį aktyvumą, jos katodiškai poliarizuotos, esant 5 mA/cm^2 srovės tankiui. Be to, užrašytos tiesinio skleidimo

voltamperogramos *prieš* ir *po* intensyvaus vandenilio išsiskyrimo reakcijos. Elektrolizės metu pastebėta beveik visų Co–Mo–O–S bandinių *in-situ* elektrodo aktyvacija, o pH 6 tirpale pagamintų dangų besitęsiantis aktyvacijos efektas bei vandenilio išskyrimo reakcijos viršįtampio mažėjimas užfiksuotas net elektrolizės pabaigoje.

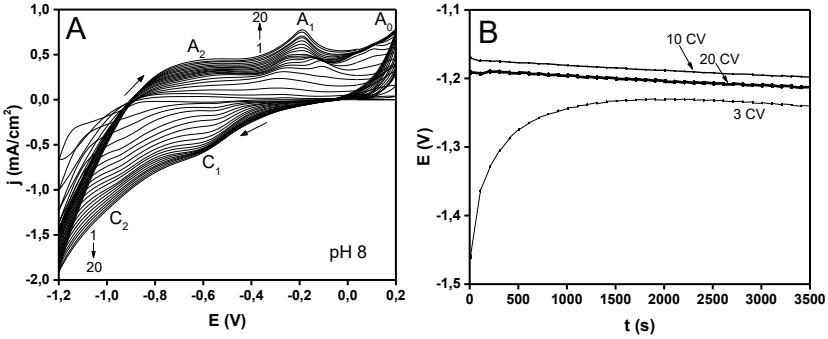
pH 6 sąlygomis pagamintos mišrios Co–Mo–O–S dangos panaudotos išsamesniems chronoamperometriniams tyrimams (*žr.* 12 pav.). Nustatyta, kad elektrodo aktyvacija prasideda esant –0,9 V potencialui (*žr.* 12A pav.) ir tęsiasi dar apie 1,5 val. (*žr.* 12B pav.). Po šių eksperimentų vizualiai nepakitusioje dangoje rastas nedidelis kiekis fosforo, dangos šiurkštumas padidėjo beveik 2 kartus, pastebėtas porų atsiradimas. Šiuos efektus galimai sukelia katodinė aktyvacija, kuri padidina kataliziškai aktyvių centrų skaičių bei pagreitina elektronų pernašą dangoje. Be to, fosforo atsiradimas bandiniuose gali būti siejamas su kataliziškai labai aktyvių metalų fosfidų formavimusi dangoje.



12 pav. Co–Mo–O–S dangos, paruoštos naudojant 3 CV ciklus ir pH 6 tirpalą, chronoamperometriniai matavimai, esant skirtingiems potencialams (A) ir pastoviam –0,9 V potencialui (B) fosfatiniame buferiniame tirpale

2.3.3. Nusodinimo ciklų skaičiaus įtaka

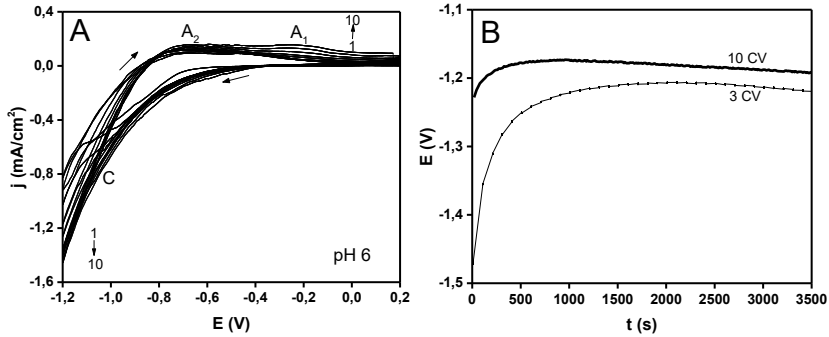
Trečiajame Co–Mo–O–S dangų sintezės sąlygų optimizavimo etape katalizatoriaus kiekis buvo didinamas didinant nusodinimo ciklų skaičių. 10 CV ciklų sintezė iš pH 8 tirpalo ciklinėse voltamperogramose išryškino anodinės smailės A_1 augimą. Nors dangos aktyvumas 5 mA/cm^2 elektrolizės metu padidėjo (*žr.* 13B pav.), vizualiai pastebėta, kad danga liko mechaniškai pažeista. Atlikta 20 CV ciklų sintezė (*žr.* 13A pav.) parodė, kad katalizatoriaus aktyvumas sumažėja didinant jo kiekį dangoje. Panaši katalizatoriaus elgsena ir sintezės dėsningumai išryškėjo ir bandiniui, paruoštam iš pH 7,1 tirpalo.



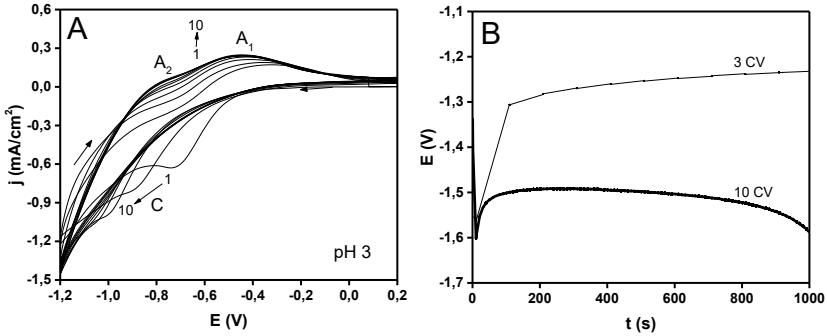
13 pav. FTO elektrodo ciklinės voltamperogramos, gautos nusodinant Co–Mo–O–S dangas iš pH 8 tirpalo naudojant 20 CV ciklų (A). Dangų, nusodintų naudojant 3, 10 ir 20 CV ciklų, aktyvumo palyginimas, esant 5 mA/cm^2 elektrolizės sąlygoms fosfatiniame buferiniame tirpale (B)

Suformavus 10 CV ciklų dangą iš pH 6 tirpalo pastebėtas tolygus anodinių smailių augimas (*žr.* 14A pav.), dangos aktyvumas 5 mA/cm^2 elektrolizėje padidėjo (*žr.* 14B pav.), o didesnis katalizatoriaus kiekis dangos stabilumo nesumažino.

Nustatyta, kad 10 CV ciklų sintezė iš pH<6 tirpalų yra neefektyvi. Bandiniams būdingas anodinės smailės A_2 augimas (*žr.* 15A pav.) ir gana greitas dangos irimas vandenilio išskyrimo reakcijoje (*žr.* 15B pav.).



14 pav. FTO elektrodo ciklinės voltamperogramos, gautos nusodinant Co–Mo–O–S dangas iš pH 6 tirpalo, naudojant 10 CV ciklų (A). Dangų, nusodintų naudojant 3 ir 10 CV ciklų, aktyvumo palyginimas esant 5 mA/cm^2 elektrolizės sąlygoms fosfatiniame buferiniame tirpale (B)

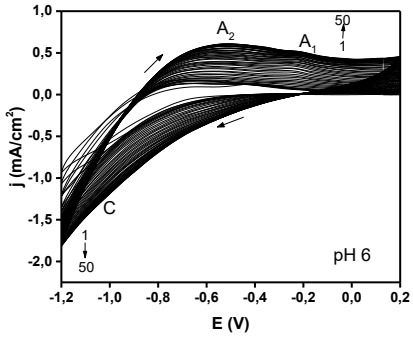


15 pav. FTO elektrodo ciklinės voltamperogramos, gautos nusodinant Co–Mo–O–S dangas iš pH 3 tirpalo, naudojant 10 CV ciklų (A). Dangų, nusodintų naudojant 3 ir 10 CV ciklų, aktyvumo palyginimas esant 5 mA/cm^2 elektrolizės sąlygoms fosfatiniame buferiniame tirpale (B)

2.4. Co–Mo–O–S taikymo perspektyvos

Optimizuojant Co–Mo–O–S dangų sintezės sąlygas buvo pastebėtas sinergijos efektas, kai dangos suformuotos iš pH 6 tirpalų. Tolygiai augant anodinėms smailėms A_1 ir A_2, Co ir Mo santykis dangose tampa artimas 1:1 (*žr.* 1 lentelė). Svarbu paminėti, kad vandenilio išskyrimo reakcijoje dangoms, pagamintoms naudojant pH 6 tirpalus, yra būdingas tiek stabilumas, tiek didelis aktyvumas.

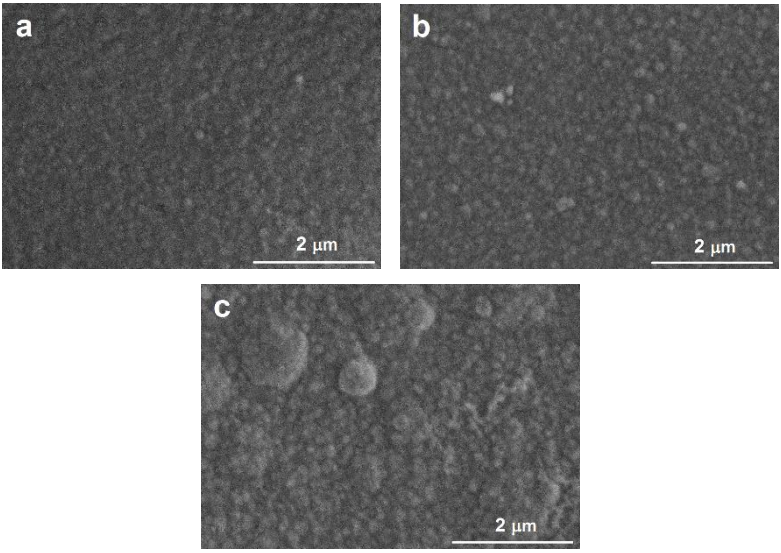
Remiantis gautaisiais duomenimis išsamiau tirti šiomis sąlygomis nusodintų dangų bandiniai. Sėkmingai suformuota 50 V ciklų mišri Co–Mo–O–S danga (*žr.*16 pav.). Gauta juodos spalvos, tolygi, veidrodinio blizgesio danga, turinti kiek mažiau nei po 10 % kobalto ir molibdeno, keletą procentų sieros bei didelį kiekį (>50 %) deguonies.



16 pav. FTO elektrodo ciklinės voltamperogramos, gautos nusodinant Co–Mo–O–S dangą iš pH 6 tirpalo, naudojant 50 CV ciklų

Atlikus profilometrinius matavimus nustatyta, kad pH 6 tirpale suformuotų dangų storis auga, didėjant nusodinimo ciklų skaičiui. 315 nm, 510 nm ir 1950 nm sluoksnių storis išmatuotas atitinkamai: 3 CV, 10 CV ir 50 CV Co–Mo–O–S bandiniams.

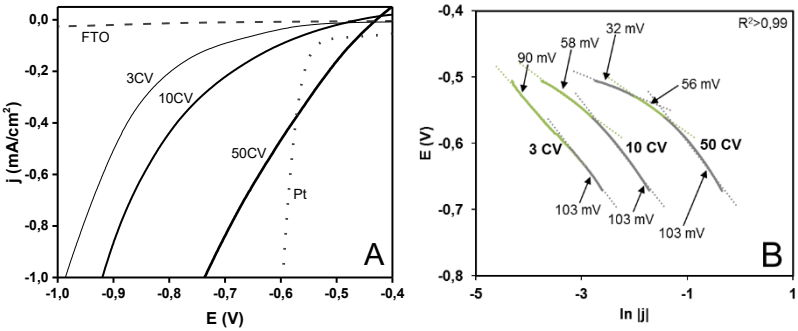
17 paveiksle pateiktos 3 CV, 10 CV ir 50 CV Co–Mo–O–S dangų SEM nuotraukos, kuriose matoma tanki, kartu su sluoksnio storiu auganti gumbelių pavidalo dangų morfologija.



17 pav. Co–Mo–O–S dangų, nusodintų iš pH 6 tirpalo, naudojant 3 CV (a), 10 CV (b) ir 50 CV(c) ciklų, SEM nuotraukos, esant ×20 000 didinimui

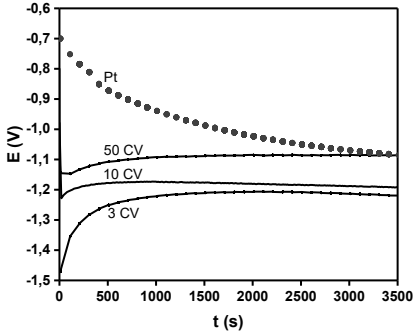
Poliarizuojant 3 CV, 10 CV ir 50 CV ciklų dangas fosfatiniame buferiniame tirpale pastebėtas katalizinio aktyvumo didėjimas, didėjant katalizatoriaus kiekiui. 18A paveiksle pateiktos tiesinio skleidimo voltamperogramos, iš kurių matyti, kad 50 CV Co–Mo–O–S danga geba generuoti 1 mA/cm^2 srovės tankį, esant tik 140 mV viršįtampiui.

Katalizinis dangų aktyvumas patvirtintas atlikus Tafelio analizę ir skaičiavimus pagal atitinkamas tiesinio skleidimo voltamperogramas (*žr.* 18B pav.). Eksperimentiškai nustatyta, kad didinant katalizatoriaus kiekį, nedidelių viršįtampių sąlygomis Tafelio konstantos b vertė mažėja (90 mV, 58 mV, 32 mV atitinkamai: 3 CV, 10 CV, 50 CV dangoms) – ši tendencija įprastai siejama su perspektyvaus katalizatoriaus savybėmis. Esant didesniems viršįtampiams, b vertė išlieka stabili ir yra lygi 103 mV. Padaryta prielaida, kad vandenilio išskyrimo reakcija, kurią katalizuoja pagaminta 50 CV ciklų danga, vyksta pagal Volmerio-Heyrovskio-Tafelio mechanizmą, artimą polikristalinės platinos elektrodui.



18 pav. Tiesinio skleidimo voltamperogramos fosfatiniame buferiniame tirpale Co–Mo–O–S dangoms, nusodintoms naudojant 3, 10 ir 50 CV ciklų (A) ir Tafelio lygties grafinės priklausomybės (B)

19 paveiksle pateiktos 3 CV, 10 CV, 50 CV Co–Mo–O–S bandinių elektrodų ir etalonu pasirinkto polikristalinės platinos elektrodo potencialo kitimo laike kreivės pH 7 fosfatiniame buferiniame tirpale. 1-ą valandą vykdant vandenilio išskyrimo reakciją pastovaus 5 mA/cm^2 srovės tankio elektrolizės sąlygomis užfiksuota, kad Co–Mo–O–S danga, paruošta pH 6 tirpale, naudojant 50 CV ciklų, aktyvumu prilygsta polikristalinei platinai.



19 pav. Co–Mo–O–S dangų, nusodintų naudojant 3, 10 ir 50 CV ciklų, ir Pt elektrodo elgsena vandenilio išskyrimo reakcijoje 5 mA/cm^2 elektrolizės sąlygomis fosfatiniame buferiniame tirpale

IŠVADOS

1. Vieno etapo elektrocheminiu potenciodinaminiu metodu susintetintos įvairios sieros turinčios kobalto ir molibdeno oksidinės dangos ant elektrai laidaus stiklo. Įrodyta, kad šis elektronusodinimas vykdomas kambario temperatūroje, potencialų intervale nuo –1,2 V iki 0,2 V, kobalto(II) ir molibdeno(VI) druskų bei tiokarbamido elektrolite, yra efektyvus metodas gauti vandenilio išskyrimo elektrokatalizatorius, veiklius pH 7 fosfatiniame buferyje. Pasiūlyti dangų susidarymo mechanizmai.

2. Patvirtinta, kad naudojant tiokarbamido ir kobalto(II) chlorido tirpalą, elektrochemiškai suformuojamos amorfinės, korėtos struktūros sieros, turinčios kobalto oksidinės (Co–O–S) dangos. Nusodintų Co–O–S dangų elektrocheminė elgsena parodė, kad jos gali būti taikomos kaip aktyvūs vandens skaidymo elektrokatalizatoriai, tačiau dangoms būdinga greita korozija.

3. Naudojant tiokarbamido ir amonio molibdato elektrolitą, sėkmingai nusodintos amorfinės, sieros turinčios molibdeno oksidinės (Mo–O–S) dangos. 245 nm storio, tolygaus paviršiaus dangoms būdingas daug didesnis stabilumas nei Co–O–S elektrokatalizatoriui, o apskaičiuotoji Tafelio konstantos b vertė lygi 85 mV, esant 100 mV viršįtampiui.

4. Lyginant su atskirais Co–O–S ir Mo–O–S elektrokatalizatoriais, kobalto ir molibdeno oksidinių dangų sąsėdis gerokai pagerina suformuotų mišrių Co–Mo–O–S dangų stabilumo ir aktyvumo savybes. Vykdant ilgalaikę elektrolizę pastovaus 5 mA/cm^2 srovės tankio sąlygomis pastebėtas vandenilio išsiskyrimo viršįtampio sumažėjimas, sietinas su Co–Mo–O–S dangų aktyvacija.

5. Nustatyta, kad Co–Mo–O–S dangų aktyvumui didelę įtaką turi sintezei naudojamo elektrolito pH, pradinių medžiagų koncentracija ir elektronusodinimo ciklų skaičius. Optimizavus sintezės sąlygas gauta, kad veikliausios 1950 nm storio dangos pagaminamos tokiomis sąlygomis: elektrolito pH 6, nusodinimo ciklų skaičius – iki 50, Co:Mo santykis artimas 1:1,5.

6. Parodyta, kad geriausių Co–Mo–O–S dangų elektrokatalizinės savybės yra artimos polikristalinės platinos elektrodo aktyvumui. Remiantis Tafelio analizės duomenimis galima tvirtinti, kad vandenilio išsiskyrimas ant Co–Mo–O–S dangų, esant <200 mV viršįtampiui, vyksta pagal Volmerio-Heyrovskio-Tafelio mechanizmą.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Sun, Y., Liu, C., Grauer, D. C., Yano, J., Long, J. R., Yang, P., Chang, C. J. (2013) Electrodeposited Cobalt-Sulfide Catalyst for Electrochemical and Photoelectrochemical Hydrogen Generation from Water. *Journal of the American Chemical Society*. 135, 17699-17702
2. Merki, D., Fierro, S., Vrubel, H., Hu, X. (2011) Amorphous molybdenum sulfide films as catalysts for electrochemical hydrogen production in water. *Chemical Science*. 2, 1262-1267
3. Merki, D., Vrubel, H., Rovelli, L., Fierro, S., Hu, X. (2012) Fe, Co, and Ni ions promote the catalytic activity of amorphous molybdenum sulfide films for hydrogen evolution. *Chemical Science*. 3, 2515-2525
4. Azzaroni, O., Andreasen, G., Blum, B., Salvarezza, R. C., Arvia, A. J. (2000) Scanning Tunneling Microscopy Studies of the Electrochemical Reactivity of Thiourea on Au(111) Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B*. 104, 1395-1398
5. Huang, J. H., Kargl-Simard, C., Oliazadeh, M., Alfantazi, A. M. (2004) pH-Controlled precipitation of cobalt and molybdenum from industrial waste effluents of a cobalt electrodeposition process. *Hydrometallurgy*. 75, 77-90

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

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

1. Mardosaite, R., Valatka, E. (2019). S-containing molybdenum oxide films as pH neutral hydrogen evolution electrocatalyst prepared by electrodeposition. International Journal of Electrochemical Science 14 (1), 387-401. ISSN 1452-3981
2. Mardosaitė, R., Valatka, E. (2017). Structure and electrocatalytic properties of amorphous cobalt–sulphide films on FTO substrate. Chalcogenide Letters, 14(5), 171-179. ISSN 1584-8663
3. Ostachavičiūtė, S., Mardosaitė, R., Valatka, E. (2014). Photoelectrochemical behavior of WO_3 and TiO_2 films modified with cobalt-based oxygen evolution catalyst. Chemija: mokslo darbai, 25(3), 154-160. ISSN 0235-7216

Konferencijų pranešimų medžiagoje paskelbtos tezės

1. Valatka, E., Mardosaitė, R., Dukštienė, N., Ancutienė, I. (2017). Synthesis and activity of cobalt-sulfide electrocatalysts for photoelectrochemical water splitting. In 21st Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry [e-resource]: Photoelectrochemistry of semiconductors at the nanoscale: from fundamental aspects to practical applications, 23-26 April 2017, Szeged, Hungary
2. Mardosaitė, R., Gustainis, V., Valatka, E. (2017). Structure and morphology of Co-Mo-S films electrodeposited on FTO substrate. In Chemistry and chemical technology 2017: proceedings of the international conference, April 28th, 2017, Kaunas: Kauno technologijos universitetas. ISSN 25387359
3. Mardosaitė, R., Valatka, E. (2016). Structure and properties of electrodeposited cobalt sulfide catalyst. In Chemistry and chemical technology: international conference of Lithuanian Society of Chemistry: Lithuanian Academy of Science, Vilnius, Lithuania, April 28-29, 2016: book of abstracts. ISBN 9786099551135

CURRICULUM VITAE

Pavardė, Vardas	Mardosaitė, Rasa
Tautybė	Lietuvė
Gimimo data	1989 05 10
El. paštas	rasa.mardosaite@ktu.lt rasa.mardosaite@yahoo.com
Išsilavinimas:	
1996-2008	Kauno Viktoro Kuprevičiaus vidurinė mokykla
2008–2012	Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas: chemijos bakalauras
2012–2014	Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas: chemijos magistras
2014–2018	Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas: chemijos doktorantūros studijos

Mokslinių interesų sritis:
Fizikinė chemija, elektrochemija, elektrokatalizė, elektrocheminis vandens skaidymas

SUMMARY

Relevance of the work. The energy used today is based on fossil fuels, which have been stored naturally over millions of years. In order to shift the world to a synthetic fuel like hydrogen, the economy must first be convinced to pay for H_2 production. In this regard, water electrolysis would be one of the most economically and environmentally friendly, renewable, and a clean method to produce hydrogen. However, one of the greatest challenges is to find the path toward an effective and noble-metal-free electrocatalyst formation.

Recently, amorphous cobalt and molybdenum sulfide systems showed an increased interest in individual catalytic features. Particularly, the distinctive activity characteristics were prescribed for cobalt sulfides while the stability features were mostly expressed for molybdenum compounds. Substantial benefits could probably be provided if synergy would affect the mixed composition of Co and Mo sulfide compounds. However, the development of molybdenum sulfide-based materials is limited by the lack of economically and environmentally friendly Mo and S precursors. In order to overcome this drawback, the aqueous solution of the alternative composition with simple inorganic Co and Mo salts and thiourea as a S source may be of great importance when compared to the most commonly used expensive complex precursors.

The aim of the work was to form S-containing cobalt-molybdenum catalytic films on conductive glass substrate using the potentiodynamic deposition method, and to study their structure and electrocatalytic performance for hydrogen evolution reaction in an aqueous neutral phosphate solution.

In order to achieve the aim of the work, the following tasks were formulated:

1. To prepare S-containing cobalt oxide, molybdenum oxide, and cobalt-molybdenum oxide films on conductive glass substrate and to propose possible deposition mechanism of these films.
2. To investigate the structure and morphology of the deposited films and to compare their electrocatalytic performance in a pH 7 phosphate buffer solution.
3. To optimize the synthesis conditions of mixed S-containing cobalt-molybdenum oxide films by assessing the effects of various deposition parameters on films electrocatalytic activity and stability behavior in a hydrogen evolution reaction.

Scientific novelty of the dissertation. For the first time, an electrodeposition bath containing thiourea and ammonium molybdate as the S and Mo precursors was introduced for the synthesis of various S-containing molybdenum and cobalt-molybdenum oxide films.

The optimized electrolysis conditions, enabling synthesis of high quality, stable and electroactive S-containing cobalt-molybdenum oxide films, were

determined. The activation-induced effect was suggested as the reason for the enhanced catalytic performance during electrolysis in a phosphate buffer solution.

Practical significance of the dissertation. The results presented in the dissertation expand the knowledge in the development of new materials for electrocatalytic hydrogen generation from a neutral aqueous solution. The combination of the separate Mo and S precursors, presented in this work, can be suggested as an alternative bath for the dominant and widespread use of the more expensive and practically limited reactants. It was demonstrated that Co–Mo–O–S films are able to maintain the harsh HER conditions at 5 mA/cm^2.

Approval and publications of research results. The results of the research are presented in 5 publications: 2 scientific articles in the journals indexed in *Clarivative Analytics Web of Science* database and 3 articles in the proceedings of scientific conferences.

Structure and content of the dissertation. The dissertation consists of three main chapters covering a literature review, methodology and the results of the research and their discussion. The thesis begins with an introduction and ends with the conclusions, a list of references and a list of publications on the topic of the dissertation. The dissertation text covers 100 pages, it features 6 tables and 53 figures. The list of references includes 147 bibliographic sources.

Statements presented for the defense:

1. Highly active and stable Co–Mo–O–S electrocatalyst can be developed by a one-step electrodeposition technique.
2. Cathodic polarization of Co–Mo–O–S films in phosphate buffer provoke the in-situ activation of these HER electrocatalysts.
3. The optimization of Co–Mo–O–S synthesis conditions is essential for the synergy of components in terms of film activity-stability characteristics.

CONCLUSIONS

1. One-step potentiodynamic electrochemical deposition was applied for the synthesis of various S-containing cobalt and molybdenum oxide films on conductive glass substrates. The room temperature electrodeposition, set between -1.2 V and 0.2 V potentials in an electrolysis bath containing cobalt (II) and molybdenum (VI) salts and thiourea, was proved to be an efficient technique for the synthesis of HER electrocatalysts active in pH 7 phosphate buffer solution. The mechanisms of film formation were proposed.

2. It was confirmed that the electrodeposition from thiourea and cobalt (II) chloride bath leads to the formation of amorphous, honeycomb-like S-containing cobalt oxide (Co–O–S) films. The electrochemical behaviour of Co–O–S films showed a possibility to be applied as an active electrocatalysts in electrochemical water splitting; however, the prepared films suffered from fast corrosion.

3. Amorphous S-containing molybdenum oxide (Mo–O–S) films were successfully electrodeposited using a thiourea and ammonium molybdate bath. The films had a thickness of 245 nm, a smooth surface, an enhanced stability compared to Co–O–S electrocatalysts, and a Tafel slope of 85 mV at an overpotential of 100 mV.

4. The codeposition of cobalt and molybdenum oxide films significantly improved the stability and activity properties of the prepared Co–Mo–O–S films as compared to the individual Co–O–S and Mo–O–S electrocatalysts. The prolonged electrolysis at a constant current density of 5 mA/cm^2 resulted in the decrease of HER overpotential and was associated with an activation-induced effect for Co–Mo–O–S films.

5. It was determined that the activity of Co–Mo–O–S films was extremely dependent on the pH of the electrolysis bath, the precursor concentration and the number of electrodeposition cycles. The optimization of the synthesis conditions revealed that the best HER performance was obtained for 1950 nm thick films prepared under the following conditions: pH 6 solution, up to 50 deposition cycles, the Co:Mo ratio being close to 1:1.5.

6. The electrocatalytic behavior of the best-performing Co–Mo–O–S films was found to be very close to the polycrystalline Pt electrode. The results of a Tafel analysis suggested that the HER on the surface of Co–Mo–O–S films proceeded through the Volmer-Heyrovsky-Tafel path at the overpotentials < 200 mV.

UDK 546.732-31+546.77-31+546.221+544.654.076.324.4:546.11](043.3)
SL344. 2019-01-21, 1,75 leidyb. apsk. l. Tiražas 56 egz.
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas