



VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
ANALIZINĖS IR APLINKOS CHEMIJOS KATEDRA

Dovydas Vdovinskis
Nanomedžiagų chemija
Magistro baigiamasis darbas

GELEŽIES-KOBALTO KOMPOZITŲ TAIKYMAS VANDENS
SKALDYMO REAKCIJAI

Darbo vadovai:
Dr. L. Tamašauskaitė–Tamašiūnaitė
Prof. habil. dr. Stasys Tautkus

(leidimas ginti, data, parašas)

Darbo įteikimo data _____
Registracijos Nr. _____

Vilnius 2020



VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES
INSTITUTE OF CHEMISTRY
DEPARTMENT OF ANALYTICAL AND ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Dovydas Vdovinskis

Chemistry of nanomaterials

Master thesis

**APPLICATION OF IRON-COBALT COMPOSITES FOR WATER
SPLITTING REACTION**

Scientific advisers:

Dr. L. Tamašauskaitė–Tamašiūnaitė

Prof. habil. dr. Stasys Tautkus

(permission to defend, date, signature)

Date of submission _____

Registration No. _____

Vilnius 2020

TURINYS

ĮVADAS	4
SANTRUPOS.....	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA	6
1.1 Mikrobangų sintezės metodas	6
1.1.1 Elektromagnetinis spektras mikrobangų sintezėje	7
1.1.2 Mikrobangų dielektrinis kaitinimas.....	8
1.1.3 Dielektrinės savybės.....	9
1.1.4 Mikrobangų ir tradicinis kaitinimas	11
1.2 Vandens skaldymo reakcija	12
1.2.1 Vandens skaldymo mechanizmas.....	14
1.3 Kuro elementai	15
1.3.1 Vandenilio kuro elementas	16
2. EKSPERIMENTŲ METODIKA.....	17
2.1 Reagentai, medžiagos ir tirpalai	17
2.2. Aparatūra	17
2.3. Tirpalų ruošimas	17
2.4. Katalizatorių formavimas	18
2.5. Katalizatorių charakterizavimas	18
2.5.1. ICP-OES analizė.....	18
2.5.2. SEM ir EDS tyrimai	18
2.5.3. Elektrocheminiai matavimai.....	18
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	19
3.1. Katalizatorių formavimas ir charakterizavimas.....	19
3.1.1. Fe-Co katalizatoriaus aktyvumo vandenilio išsiskyrimo reakcijai tyrimas.....	23
3.1.2. Fe-Co katalizatoriaus aktyvumo deguonies išsiskyrimo reakcijai tyrimas	29
IŠVADOS.....	33
SANTRAUKA	34
SUMMARY	35
LITERATŪROS SĄRAŠAS	36

ĮVADAS

Šiais laikais gyvename amžiuje, kuriame elektros energijos sunaudojimas vis auga, tad didėja ir iškastinio kuro sunaudojimas, kurio išteklių yra riboti ir sparčiai senka. Todėl stengiamasi rasti alternatyvų iškastiniam kurui, kurios būtų ne tik atsinaujinančios, bet ir aplinkai draugiškos savo elektros energijos gavybos būdais. Viena iš galimų alternatyvų - kuro elementai (KE). KE yra elektrocheminiai įrenginiai, kurie reakcijos cheminę energiją tiesiogiai paverčia į elektros energiją.

Elektrocheminė vandens skaldymo reakcija yra gan paprastas metodas, kuris, katodinės reakcijos metu išskiria aukšto grynumo vandenilį, ir, anodinės reakcijos metu, išskiria aukšto grynumo deguonį. Šios reakcijos metu susidaręs vandenilis gali būti puikus iškastinio kuro, pavyzdžiui, akmens anglių ir naftos, pakaitalas, nes jo degimas nesudaro anglies dioksido (CO_2) ar kitų šiltnamio efektą sukeliančių dujų. Efektyviam kuro elementų veikimui reikalingi katalizatoriai, kurie pasižymėtų puikiomis katalizinėmis savybėmis naudojamo kuro gavimui.

Žinoma, jog taurieji metalai, tokie kaip platina, pasižymi labai geromis katalizinėmis savybėmis, tačiau jie yra ribojami didelės kėpinos, metalo retumo ir metalo apnuodijimu CO dujomis. Tad jau daugelį metų yra bandoma rasti alternatyvų šiems brangiems katalizatoriams. Palyginus neseniai buvo nustatyta, kad daugelis medžiagų, kurių pagrindas susideda iš pereinamųjų metalų, turi didelį potencialą būti labai efektyviais vandens skaldymo elektrokatalizatoriais, kas reiškia jog tokios medžiagos ir galėtų būti ta ieškoma alternatyva. Tokia savybė galioja ir šiame darbe nagrinėjamiems Fe-Co kompozitams, kurie pasižymi efektyviomis elektrokatalizinėmis savybėmis vandens skaldymo reakcijai.

Šio darbo tikslai buvo: suformuoti geležies-kobalto kompozitus, kurie pasižymėtų efektyviomis elektrokatalizinėmis savybėmis vandens skaldymo reakcijai, taikant mikrobangų sintezės metodą; detalus suformuotų katalizatorių paviršiaus morfologijos bei sudėties charakterizavimas skenuojančia elektronine mikroskopija (SEM) ir indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopija (ICP-OES); stiklo anglies elektrodo, dengto Fe-Co kompozitais, elektrokatalizinio aktyvumo vandens skaldymo reakcijai įvertinimas, taikant ciklinės ir linijinės skenuojančiosios voltamperometrijos metodus.

SANTRUPOS

HER – Vandenilio išsiskyrimo reakcija (angl. *Hydrogen evolution reaction*);

OER – Deguonies išsiskyrimo reakcija (angl. *Oxygen evolution reaction*);

KE – Kuro elementas (angl. *Fuel cell*);

VKE – Vandenilio kuro elementas (angl. *Hydrogen fuel cell*);

PVDF – Polivinilideno fluoridas (angl. *Polyvinylidene fluoride*);

Ag/AgCl – Sidabro chlorido elektrodas (angl. *Silver Chloride Electrode*);

CV – ciklinė voltamperometrija;

E – elektrodo potencialas;

SEM – Skenuojančioji elektroninė mikroskopija (angl. *Scanning Electron Microscopy*);

ICP-OES – Indukciskai susietos plazmos optinės emisijos spektrometrija (angl. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*);

j – srovės tankis;

Nr. 1 Fe-Co (H₂O) – pirmas aptariamas suformuotas katalizatorius, kurio pradinės medžiagos buvo tirpinamos vandenyje, pradinių medžiagų molinis santykis 1:1.

Nr. 2 Fe-Co/C (H₂O) – antras aptariamas suformuotas katalizatorius, kurio pradinės medžiagos buvo tirpinamos vandenyje, pradinių medžiagų molinis santykis 1:1, bei į ištirpusių reagentų tirpalą papildomai pridėta grafito miltelių.

Nr. 3 Fe-Co (EG) – trečias aptariamas suformuotas katalizatorius, kurio pradinės medžiagos buvo tirpinamos etilenglikolyje, pradinių medžiagų molinis santykis 1:1.

Nr. 4 Fe-Co/C (EG) – ketvirtas aptariamas suformuotas katalizatorius, kurio pradinės medžiagos buvo tirpinamos etilenglikolyje, pradinių medžiagų molinis santykis 1:1, bei į ištirpusių reagentų tirpalą papildomai pridėta grafito miltelių.

Nr. 1.1 Fe-Co – penktas aptariamas suformuotas katalizatorius yra identiškas Nr. 1 Fe-Co (H₂O) katalizatoriui.

Nr. 1.2 Fe-Co – šeštas aptariamas suformuotas katalizatorius yra taip pat formuojamas katalizatorius kaip ir Nr. 1.1 Fe-Co katalizatorius tik naudojant kitokius mikrobangų krosnelės parametrus.

Nr. 1.3 Fe-Co – septintas aptariamas suformuotas katalizatorius yra formuojamas kaip ir Nr. 1.2 Fe-Co katalizatorius tik skiriasi pradinių medžiagų molinis santykis, kuris yra 1:2.

Nr. 1.4 Fe-Co – aštuntas aptariamas suformuotas katalizatorius yra formuojamas kaip ir Nr. 1.2 Fe-Co katalizatorius tik į ištirpusių reagentų tirpalą papildomai pridedama hidrazino hidrato.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Mikrobangų sintezės metodas

Šiuolaikinėse chemijos laboratorijose naudojamas klasikinis kaitinimas su kiekviena diena vis dažniau yra pakeičiamas į greitesnius ir efektyvesnius kaitinimo metodus, pavyzdžiui, mikrobangų sintezės metodu. Klasikinis kaitinimas, kuriam naudojamos įvairios kaitinimo plytelės ir kiti kaitinimo prietaisai, yra dažnai atliekamas kondensuojamose sistemose. Kondensatorius yra naudojamas tam, kad garuojantis tirpalas susikondensuotų atgal į sistemą, o ne į aplinką [1]. Aukščiausia galima tokių reakcijų temperatūra paprastai yra nustatoma pagal naudojamo tirpiklio virimo temperatūrą, kurios vertė dažniausiai yra pateikiama žinyuose. Klasikinio kaitinimo atveju perkaitinimas, kuris gali būti naudojamas tam, kad pagreitinti reakciją, yra neįmanomas, kadangi atvirai sistemai neįmanoma suteikti papildomo slėgio ir papildoma temperatūra nulems tirpiklio išgaravimą ir atliekamos reakcijos nesėkmę. Būtent dėl tokių priežasčių kai kurios klasikinės cheminės reakcijos užtrunka labai ilgai, galimai net kelias paras ar daugiau, o jų paspartinimas naudojant klasikinį kaitinimą yra labai sudėtingas, bet įmanomas. Pastebimas reakcijų greičio padidėjimas pradėtas publikuoti devintojo dešimtmečio viduryje panaudojus mikrobangų sintezės metodą [2].

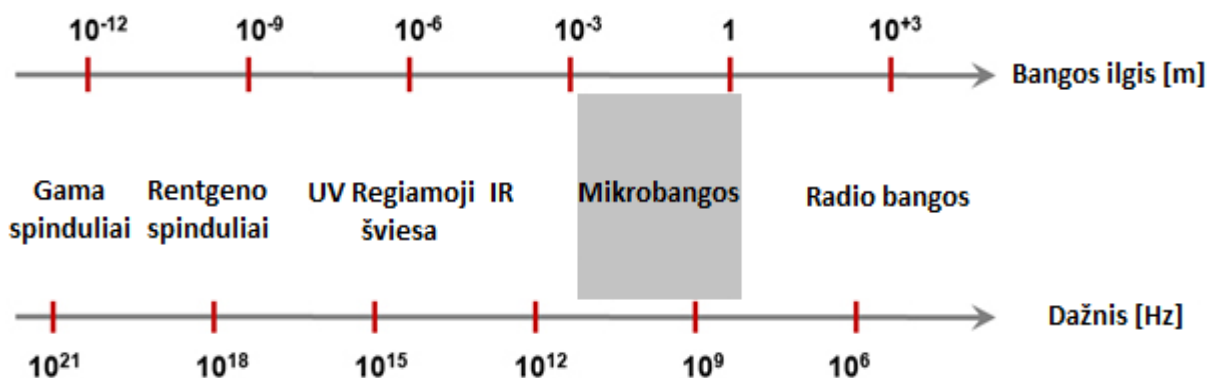
Norint pagreitinti reakcijos greitį, reikia atsižvelgti į Arenijaus lygtį ir laikytis tam tikrų faktorių. Analizuojant Arenijaus lygtį, paprastai yra sakoma, kad temperatūros padidėjimas dešimčia laipsnių Celsijaus padvigubina reakcijos proceso greitį. Toks temperatūros kėlimas padėtų reakciją baigti daug greičiau. Pavyzdžiui, padidinus temperatūrą vos per 20 ° C, reakcijos laikas sumažėja iki ketvirtadalio pradinio laiko [3]. Tai yra jeigu vykdysim reakciją 8 valandas 80 ° C temperatūros verdančiame etanolyje, tai tokia pati reakcija esant 160 ° C temperatūrai gali būti atlikta vos per 2 minutes! Tai galima pasiekti sukūriant uždarą ir sandarią sistemą, kuri, kylant reakcijos temperatūrai, atlaikys inde didėjantį slėgį. Šis principas naudojamas visuose komerciniuose sintezės ir mėginių paruošimo reaktoriuose: reakcijos indai sandariai uždaromi ir kaitinami iki temperatūros, viršijančios reakcijos mišinio virimo temperatūrą. Toks ypač aukštos temperatūros naudojimas suteikia galimybę eksponentiškai sumažinti reakcijos laiką ir leidžia reakcijos produktus pagaminti ne per kelias valandas, o vos per kelias minutes. Mikrobangų sintezės metodas būtent ir suteikia visas šias galimybes saugiai vykdyti reakcijas aukštose temperatūrose. Dėl to šis metodas susilaukė daug šiuolaikinių mokslininkų dėmesio [4].

Kadangi mikrobangų sintezės metodas drąstiškai sumažina reakcijos laiką (nuo dienų iki minučių), šis sintezės metodas pasirodė esąs vertinga technologija bet kuriai cheminei sričiai, kurioje

reikalingas reakcijos mišinio kaitinimas. Todėl nenuostabu, jog dauguma farmacijos, agrochemijos, biotechnologijų ir medžiagų mokslo įmonių jau plačiai naudoja mikrobangų sintezės metodą kaip pagrindinį chemijos laboratorijose atliekamą sintezės metodą [5].

1.1.1 Elektromagnetinis spektras mikrobangų sintezėje

Mikrobangų spinduliuotė yra elektromagnetinė spinduliuotė, esanti 0,3–300 GHz dažnių diapazone, o tai atitinka bangos ilgus nuo 1 mm iki 1 m (žr. 1 paveikslą). Visos buitinės mikrobangų krosnelės, o taip pat ir specialūs mikrobangų sintezei skirti reaktoriai, veikia 2,45 GHz dažniu (atitinkančiu 12,25 cm bangos ilgi). Tokio dažnio skleidžiamos mikrobangų spinduliuotės energija yra per maža molekuliniais ryšiams suskaldyti [6]. Tai reiškia, kad mikrobangų spinduliuotė negali inicijuoti ar sukelti cheminių reakcijų cheminiams reagentams tiesiogiai absorbuojant mikrobangas. Tačiau švitinimas mikrobangomis specifinėse mikrobangų sintezės krosnelėse suteikia unikalų šiluminį poveikį, kuris yra labai naudingas cheminei sintezei. Norint nutraukti molekulinis ryšius ir to dėka inicijuoti chemines reakcijas, reiktų skleisti didesnės energijos spinduliuotę (pvz., UV ar matomą šviesą – tai vadinama fotochemija) [7].

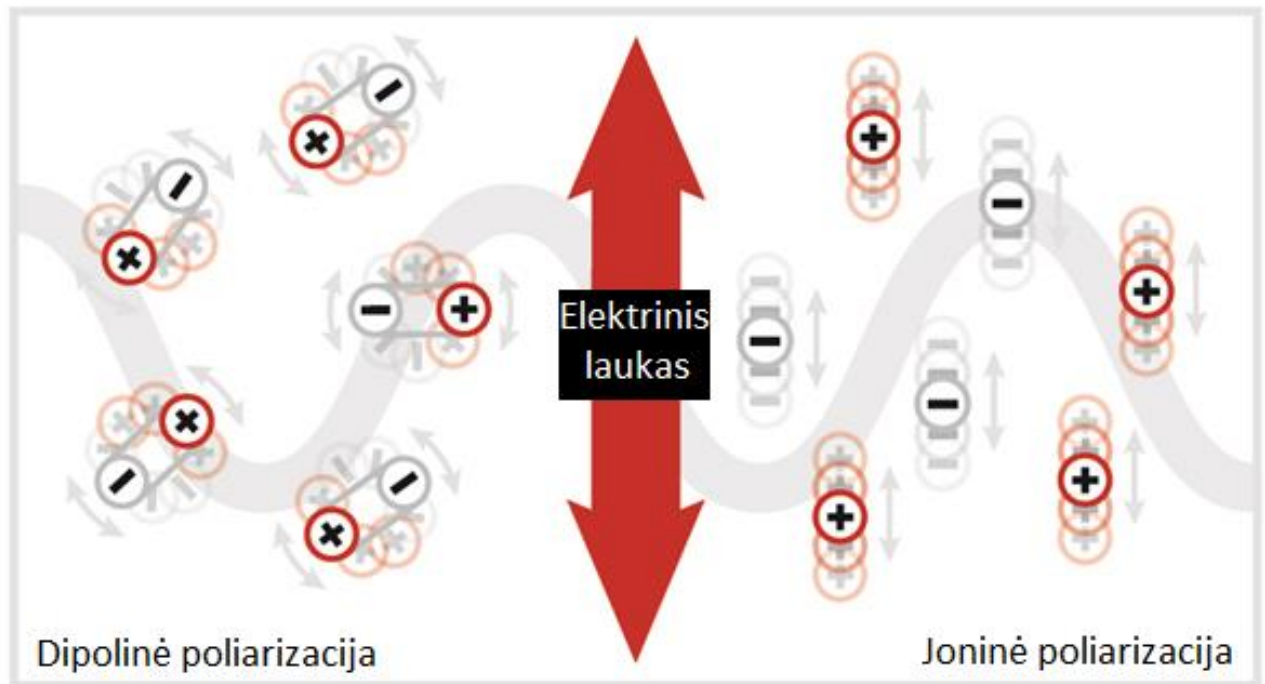


Pav. 1: Elektromagnetinių bangų spektras.

1.1.2 Mikrobangų dielektrinis kaitinimas

Mikrobangų chemija remiasi efektyviu medžiagų (dažniausiai tirpiklių) kaitinimu dielektriniu kaitinimo efektu. Dielektrinis kaitinimas veikia dviem pagrindiniais mechanizmais, kurie yra:

1. Dipolinė poliarizacija (pav. 2).
2. Joninė poliarizacija (pav. 2).



Pav. 2: Schematinis dviejų pagrindinių dielektrinio kaitinimo mechanizmų atvaizdavimas: dipolinė poliarizacija (dipoliai susilygiuoja mikrobangų lauke) ir joninė poliarizacija (jonai juda su mikrobangų lauku).

Dipolinė poliarizacija – tai medžiagos savybė generuoti šilumą, ją apšvitinant mikrobangomis. Tokia molekulė privalo turėti dipolį, t. y. jos molekulinė struktūra turi turėti dalinai neigiamą ir dalinai teigiamą krūvį. Kadangi mikrobangų laukas nuolatos osciliuoja, medžiagų, esančių lauke, dipoliai susilygiuoja su mikrobangų virpesių lauku. Toks medžiagų nuolatinis grupavimasis pagal osciliuojantį lauką sukelia molekulių sukimąsi, dėl ko atsiranda trintis ir galiausiai šilumos energija arba šiluma [8].

Joninė poliarizacija – tai joninių dalelių savybė osciliuoti aukštyn ir žemyn kartu su sklaidžiamu mikrobangų lauku. Toks įkrautų dalelių osciliavimas erdvėje sukelia susidūrimus su kaimyninėmis įkrautomis dalelėmis (jonais), kas taip pat sukuria šilumos energiją arba šilumą [8].

Pavyzdžiui, jeigu kaitinsime mikrobangomis vienodus kiekius distiliuoto vandens ir geriamo vandens iš krano, greičiau įšils vanduo iš krano dėl joninės poliarizacijos, negu distiliuotas vanduo dėl dipolinės poliarizacijos. Taip yra todėl, kad joninės poliarizacijos metu susidūrus osciluojantiems jonams daugiau mikrobangų suteiktos energijos yra paverčiama šilumos energija. Smūgio energija yra didesnė nei trinties energija. Galiausiai, dielektrinio kaitinimo metu elektros energija paverčiama kinetine energija, o ji paverčiama į šilumą.

Remiantis aukščiau minėtais dielektrinio kaitinimo mechanizmais, dujų ir kietų medžiagų kaitinimas mikrobangomis yra beveik neįmanomas. Mikrobangų spinduliuotė negeba kaitinti dujų, nes atstumas tarp dujų molekulių yra per didelis kad jų sukimasis sudarytų pastebimą trinties jėgą. Panašiai yra ir su metalais. Kietosios medžiagos, kaip pavyzdžiui ledas, beveik pilnai praleidžia mikrobangų spinduliuotę, nes kietųjų medžiagų dipoliai yra tvirtai „surišti“ kristalinėje gardelėje ir negali taip laisvai judėti, kaip skystoje būsenoje, todėl taip pat yra nesudaroma trinties jėga ir medžiagos neįšyla. Tačiau yra išimtis ir egzistuoja kietosios medžiagos, kurios gerai absorbuoja mikrobangų spinduliuotę, ir tai yra silicio karbidas, nes jo elektronai gali laisvai judėti, kas lemia labai greitą įkaitimą [9].

1.1.3 Dielektrinės savybės

Kaip pats terminas „dielektrinis kaitinimas“ teigia, medžiaga turi turėti tam tikras dielektrines savybes, kad būtų veiksmingai kaitinama mikrobangų lauke.

Tam tikrų medžiagų (pvz., tirpiklių) sugebėjimas elektromagnetinę energiją paversti į šilumą lemia kaitinimo savybes esant mikrobangų spinduliavimui. Šis sugebėjimas nustatomas pagal vadinamąjį kaitinimo efektyvumo faktorių, $\tan \delta$ (1 lygtis).

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1)$$

Kur ϵ'' yra elektromagnetinės spinduliuotės virtimo į šilumą efektyvumas; ϵ' yra molekulių, esančių elektriniame lauke poliarizuotumas; o $\tan \delta$ yra kaitinimo efektyvumo faktorius.

Kai kurių dažniausiai naudojamų organinių tirpiklių $\tan \delta$ vertės yra apibendrintos 1 lentelėje. Šioje lentelėje pateikiami tirpiklių klasifikavimas į aukštą ($\tan \delta > 0,5$), vidutinį ($\tan \delta 0,1-0,5$) ir mažą

mikrobangų sugertį ($\tan \delta < 0,1$) [5]. Tirpikliai, neturintys dipolio momento, tokie kaip benzenas, yra daugiau ar mažiau mikrobangas praleidžiantys ($\tan \delta < 0,01$) [5].

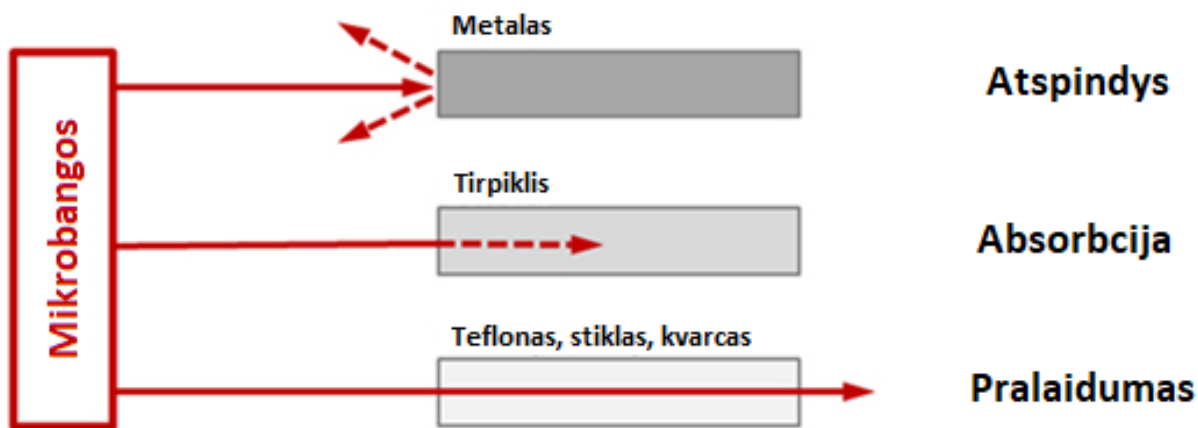
1 lentelė: Dažniausiai naudojami organiniai tirpikliai, klasifikuojami pagal jų kaitinimo efektyvumą ($\tan \delta$) mikrobangų srityje [5].

Didelis ($>0,5$)		Vidutinis ($0,1 - 0,5$)		Mažas ($<0,1$)	
Tirpiklis	$\tan \delta$	Tirpiklis	$\tan \delta$	Tirpiklis	$\tan \delta$
Etilenglikolis	1,350	2-Butanolis	0,447	Chloroformas	0,091
Etanolis	0,941	Dichlorbenzenas	0,280	Acetonitrilas	0,062
DMSO	0,825	NMP	0,275	Etilacetatas	0,059
2-Propanolis	0,799	Acto rūgštis	0,174	Acetonas	0,054
Skruzdzių rūgštis	0,722	DMF	0,161	THF	0,047
Metanolis	0,659	Dichloretanas	0,127	Dichlormetanas	0,042
Nitrobenzenas	0,589	Vanduo	0,123	Toluenas	0,040
1-Butanolis	0,571	Chlorbenzenas	0,101	Heksanas	0,020

Šiame darbe katalizatorių sintezei naudojami tirpikliai yra paryškinti. Etilenglikolis pasižymi geriausiomis mikrobangų spinduliuotę absorbuojančiomis savybėmis, tai reiškia, jog jis greičiausiai pasieks reikiamą kaitinimo temperatūrą [5].

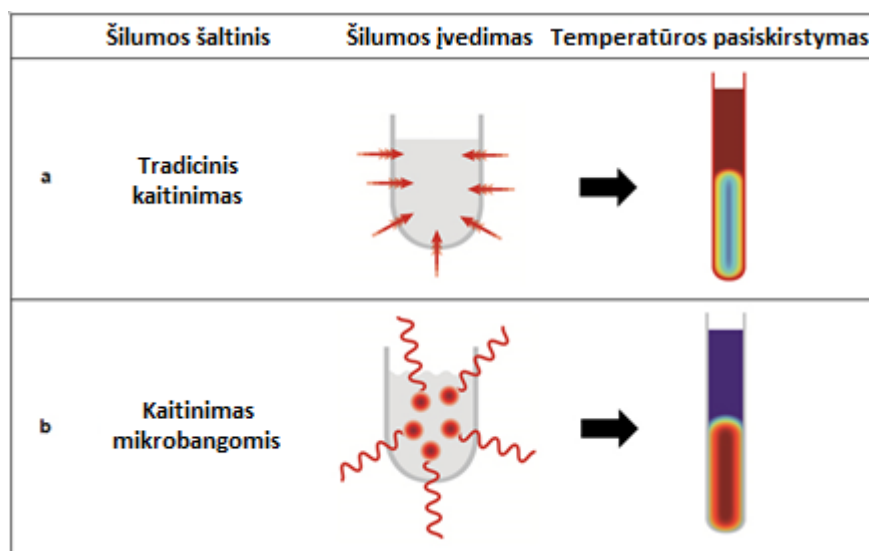
Tačiau tai nereiškia, kad tirpikliai, kurių kaitinimo efektyvumas ($\tan \delta$) yra žemas, negali būti naudojami mikrobangų sintezėje. Ir netgi naudojant nepolinius tirpiklius mikrobangų sintezė yra įmanoma, nes reakcijoje naudojami substratai arba reagentai/katalizatoriai greičiausiai bus poliniai, tad daugeliu atvejų bendrosios reakcijos mišinio dielektrinės savybės bus pakankamos, jog mikrobangos įkaitintų visą sistemą. Jei vis dėlto mišinys yra nepolinis, šildymo procesui palengvinti gali būti pridedami pasyvūs kaitinimo elementai.

Bendru atveju, mikrobangų spinduliuotės sąveika su medžiaga yra apibūdinama trimis skirtingais procesais: absorbcija, bangos pralaidumu ir atspindžiu (3 paveikslas). Labai dielektriškos medžiagos, tokios kaip poliniai organiniai tirpikliai (etilenglikolis), pasižymi stipria mikrobangų sugertimi (absorbcija), kas nulemia greitą terpės įkaitinimą, o nepolinės (mikrobangas nesugeriančios) medžiagos pasižymi labai maža sąveika su mikrobangomis (pralaidumas). Medžiagos, kurios yra pralaidžios mikrobangų spinduliuotei, yra tinkamos naudoti reaktoriuose kaip jų statybinės medžiagos. Jei mikrobangų spinduliuotė atsispindi nuo medžiagos paviršiaus, energija į sistemą beveik neperduodama.



Pav. 3: Įvairių medžiagų sąveika su mikrobangomis: elektros laidininkai (pvz., metalai), sugeriančiosios medžiagos (pvz., tirpikliai) ir izoliacinės medžiagos (pvz., teflonas, stiklas, kvarcas).

1.1.4 Mikrobangų ir tradicinis kaitinimas



Pav. 4: Grafinis šilumos įvedimo į sistemą ir temperatūros pasiskirstymo reakcijos mišinyje atvaizdavimas: a) Tradicinio kaitinimo atveju ir (b) kaitinimo mikrobangomis atveju. Tradicinio kaitinimo metu šiluma konvekcinėmis srovėmis ateina iš išorės ir keliauja į reakcijos mišinį, kas nulemia labai karštas indo sienes, o kaitinimo mikrobangos metu indo sienelės beveik visiškai nesugeria šilumos, kas nulemia tiesioginį reakcijos mišinio kaitinimą molekulinėje skalėje.

Tradiciskai organinė sintezė vykdoma virinant reakcijos mišinį sistemoje, turinčioje kondensatorių, o kaip šilumos šaltinį naudojant karšto aliejaus vonią. Toks reakcijos mišinio kaitinimo būdas yra palyginamai lėtas ir termodinamiškai neefektyvus, nes pirmiausia šilumos energija turi būti perduota iš karšto aliejaus vonios į reakcijos indo paviršių, o tik po to karštas paviršius šildo reakcijos indo turinį (žr. pav. 4 tradicinis kaitinimas). Be to, įkaitęs indo paviršius gali sukelti vietinį perkaitimą ir jautrių medžiagų skilimą.

Priešingai, kaitinimas mikrobangomis yra efektyvus elektros energijos pavertimas šilumos energija, nes jo metu mikrobangų energija yra tiesiogiai perduodama dipoliams ir (arba) jonams, esantiems reakcijos mišinyje. Tai yra įmanoma todėl, kad mikrobangos beveik nesustabdomai praeina pro reakcijos indo sienelę (žr. pav. 3, pralaidumas) ir kaitina reakcijos mišinį molekulinio pagrindu - tiesiogiai sąveikaudamos su molekulėmis, pavyzdžiui, tirpikliais, reagentais, katalizatoriais ir kt. (žr. pav. 3, absorbcija). Būtent dėl šio tiesioginio molekulių kaitinimo ir pradinio indo paviršiaus nešildymo, mikrobangų spinduliuotė lemia atvirkščius temperatūrinius gradientus lyginant tarp kaitinimo mikrobangomis ir tradicinio kaitinimo (žr. pav. 4, kaitinimas mikrobangomis).

Apibendrinant, mikrobangų elektromagnetinė energija yra labai efektyviai paverčiama į šilumos, kas lemia ypač greitus kaitinimo greičius - neatkuriamus naudojant tradicinį kaitinimą. Dėl greito medžiagų įkaitimo iki norimos temperatūros yra slopinami šalutinių produktų susidarymai. Tai reiškia, kad šiuo kaitinimo metodu galima pasiekti didesnes produktų išeigas.

1.2 Vandens skaldymo reakcija

Per pastaruosius kelis dešimtmečius iškastinio kuro suvartojimas kilo su kiekviena diena, kol žmonės suprato, jog iškastinis kuras nėra amžinas, todėl yra privalu rasti jam alternatyvą. Tarp kelių naujų atsinaujinančių energijos šaltinių kandidatų - vandenilio energija sulaukė didžiulio dėmesio ne tik dėl neprilygstamo gausumo, išskiriamos energijos kiekio ir švarumo, bet ir dėl savo potencialo kaupti energiją, generuojamą iš kitų ekologiškų energijos šaltinių, tokių kaip saulės, vėjo, potvynio ir geoterminės energijos. Suprantama, jog vandenilio dujos, kurios gaunamos vandens skaldymo metu, gali būti puikus iškastinio kuro, pavyzdžiui, akmens anglių ir naftos, pakaitalas, nes jo degimas nesudaro anglies dioksido (CO₂) ar kitų šiltnamio efektą sukeliančių dujų [10].

Elektrocheminė vandens skaldymo reakcija yra gan paprastas metodas, kuris, katodinės reakcijos metu, išskiria aukšto grynumo vandenilį (kalbama apie HER), ir, anodinės reakcijos metu, išskiria aukšto grynumo deguonį (kalbama apie OER) [11–15]. Tačiau, norint atlikti vandens

skaldymo procesą, reikia „perlipti“ didelį energetinį barjerą, kad reakcija pasistūmėtų produktų linkme, o tam yra sunaudojama daug elektros energijos. Dėl to yra labai svarbu sukurti labai efektyvius katalizatorius, kurių dėka būtų sumažinta reakcijos aktyvacijos energija, kas lemtų lengvesnį produktų (vandenilio ir deguonies) išsiskyrimą. Vandens skaldymo reakcijai palengvinti yra naudojami katalizatoriai, susidedantys beveik vien tik iš tauriųjų metalų pagrindo - tokio kaip Pt, RuO₂ ar IrO₂, kas labai apsunkina šios technologijos plėtrą dėl tauriųjų metalų savikainos. Todėl sukurti naujus mažų sąnaudų ir didelio efektyvumo katalizatorius tapo didelis, bet labai svarbus iššūkis.

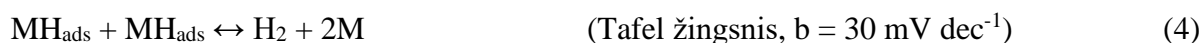
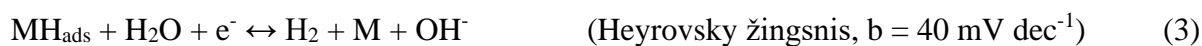
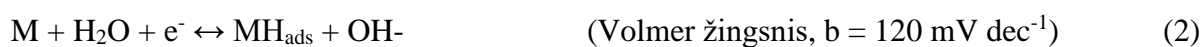
Taip pat yra nustatyta, kad daugelis medžiagų, kurių pagrindas susideda iš pereinamųjų metalų, turi didelį potencialą būti labai efektyviais vandens skaldymo elektrokatalizatoriais [16]. Per pastaruosius keletą metų buvo pastebėta, jog įvairūs pereinamųjų metalų oksidai [17,18], fosfidai [19,20], sulfidai [21-23] ir selenidai [24,25] pasižymi perspektyviomis HER ir OER katalizinėmis savybėmis. Taip pat, rasta, kad daugelis pereinamųjų metalų fosfidų turi daugiafunkcines katalizines savybes katalizuoti tiek HER, tiek OER reakcijas, kas yra ypač pageidautina norint įgyvendinti vieno katalizatoriaus strategiją – naudoti vieną katalizatorių abejoms, katodinei ir anodinei, reakcijoms, taip dar labiau sumažinant sąnaudas [16,26-28]. Tačiau šių katalizatorių optimizavimas tiek HER, tiek OER reakcijoms toje pačioje sistemoje išlieka labai sudėtinga užduotimi dėl priešingų pH verčių ir esminių dviejų reakcijų mechanizmų skirtumo [29,30]. Naujausi tyrimai parodė, kad nanostruktūros formavimas ir anglies nanomedžiagų (tokių kaip grafeno ir anglies nanovamzdelių) įterpimas yra veiksmingi būdai kataliziniam aktyvumui sustiprinti [26]. Nanostruktūrizuotos medžiagos turi didesnę paviršiaus plotą ir daugiau aktyvacinių centrų negu tų pačių medžiagų mikrostruktūros. Anglinių medžiagų įterpimas į nanodalelių struktūrą ne tik praturtina nanostruktūros formavimo galimybes, bet ir padeda pagerinti krūvio pernašą tarp nanodalelių. Tokia savybė galioja ir šiame darbe nagrinėjamiems Fe-Co kompozitams, kurių katalizinis efektyvumas padidėja įterpiant anglines medžiagas (šiuo atveju grafitą) į kompozitų struktūrą [31].

Nepaisant to, bendras daugumos šiuo metu publikuojamų medžiagų veiksmingumas vis dar nėra toks geras, kad pakeistų tauriųjų metalų katalizatorius. Tačiau siekis yra surasti junginį, kurio katalizinis aktyvumas būtų bent artimas į tauriųjų metalų katalizatorius.

1.2.1 Vandens skaldymo mechanizmas

Elektrocheminė vandens skaldymo reakcija yra gan paprastas metodas, kuris, katodinės reakcijos metu, išskiria aukšto grynumo vandenilį (kalbama apie HER), ir, anodinės reakcijos metu, išskiria aukšto grynumo deguonį (kalbama apie OER) [11–15].

HER kinetika gali būti ištirta atliekant Tafelio analizę, t.y. nustatant Tafelio nuolydį b , kuris yra apibrėžiamas kaip reakcijos greitis, kuriuo srovės tankis didėja, didėjant viršpotencialui, ir mainų srovės tankį (j_0), atspindintį katalizatoriaus esminį elektrokatalizinį aktyvumą vandenilio išsiskyrimo reakcijai. HER šarminiame tirpale vyksta šiais trim etapais (2-4 lygtys):



Volmer žingsnis žymi vandenilio protono (H^+) elektrosorbciją, kurios dėka gali susidaryti paviršiaus adsorbuotas vandenilio atomas (MH_{ads}) ant aktyvių metalų paviršių (M), Heyrovsky žingsnis yra MH_{ads} elektrocheminė desorbcija ir H_2 susiformavimas, o Tafel žingsnis reiškia dviejų MH_{ads} atomų rekombinaciją ant metalo paviršiaus ir H_2 susidarymas [32,33].

OER kinetika taip pat gali būti ištirta Tafelio analize. OER mechanizmas šarminiame tirpale yra aprašomas šiais keturiais etapais (5-8 lygtys) [34]:



Šios lygtys atskleidžia, jog O_2 išsiskyrimas negali vykti, jeigu nebus keturių elektronų pernašos ir O-O jungties susidarymo, kuri atsakinga už metalo aktyviųjų centrų oksidaciją ir redukciją, kas ir katalizuoja šią reakciją.

1.3 Kuro elementai

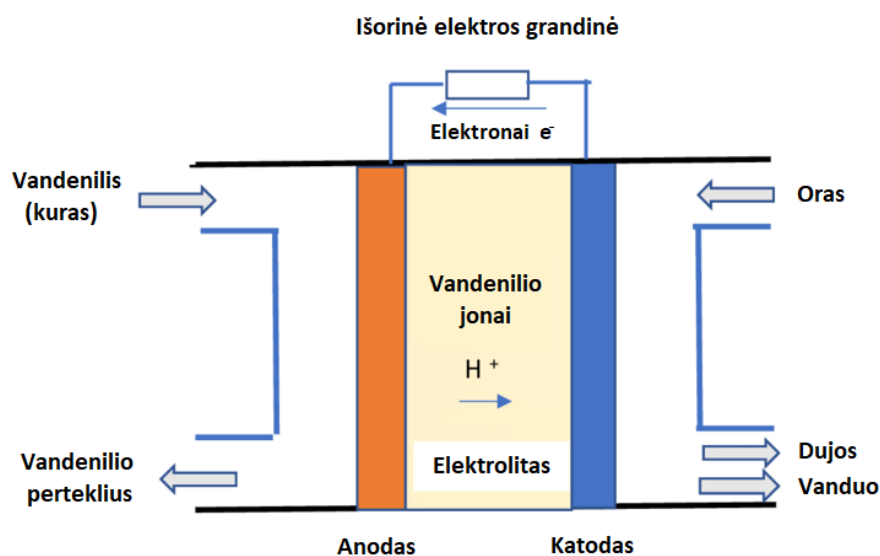
Šiame darbe aptariamų katalizatorių pagalba išgautas vandenilis gali būti pritaikytas kuro elementuose. Kuro elementai yra elektrocheminiai įrenginiai, kurie reakcijos cheminę energiją tiesiogiai paverčia į elektros energiją. Visa laisvoji Gibso energija transformuojama į nuolatinę srovę kartu su šilumos likučiu. KE yra sudarytas iš elektrolito sluoksnio, besiribojančio su porėtu anodu ir katodu. Nuo įprastos baterijos kuro elementai skiriasi tuo, kad jie neišsenka, gamina elektrą arba šilumą, kai jiems tiekiamas kuras. Šiuo metu populiariausios vandeniliu varomos baterijos, kurių veikimo metu vietoje paprastai išmetamo CO₂ ir kitų dujų susidaro vanduo. Reakcijos metu vandenilio atomas suskyla į elektroną ir protoną, tokiu būdu gaunama energija. Laisvi vandenilio protonai jungiasi su deguonimi ir taip susidaro vanduo [35, 36]. Atsižvelgiant į visus šiuos faktorius, matyti, kad kuro elementai turi eilę privalumų: žemas emisijų ir triukšmo lygis, trumpas montavimo laikas, greitas apkrovimo kitimas, lengvas aptarnavimas, automatizuotas veikimas, galima kuro įvairovė, įvairus šilumos ir elektros santykis, aukštas efektyvumas (kintant apkrovai), priklausomai nuo konstrukcijos ir tipo gaunama aukštos/žemos temperatūros šiluma. Tačiau KE turi ir trūkumų: didelės investicijos, brangi kuro gavyba, kai kurių KE tipų jautrumas priemaišoms, kuro elementų su skystais elektrolitais korozija.

Yra daug kuro elementų tipų, kurie pagal naudojamą kurą dažniausiai skirstomi į [37-40]:

- šarminius kuro elementus (ŠKE);
- tiesioginius metanolio kuro elementus (TMKE);
- tiesioginius etanolio kuro elementus (TEKE);
- protonų mainų membranos kuro elementus (PMMKE);
- fosforo rūgšties kuro elementus (FRKE);
- lydyto karbonato kuro elementus (LKKE);
- kieto oksido kuro elementus (KOKE);
- vandenilio kuro elementus (VKE).

1.3.1 Vandenilio kuro elementas

Kaip minėta aukščiau, kuro elementas yra vienas iš naujausių energijos įrenginių, kuris cheminę degalų energiją (pvz., metanolio, vandenilio ir kt.) labai efektyviai gali paversti į elektros energiją, o naudojant vandenilį kaip kurą – visiškai neišmesti į aplinką teršalų. Tarp visų sukurtų kuro elementų, PMMKE, kuris naudoja vandenilį kaip kurą (dar kitaip vadinamas vandenilio kuro elementu, 5 pav.), yra laikomas perspektyviausiu alternatyviu energijos šaltiniu įvairiems pritaikymams, pavyzdžiui, automobilių pramonėje dėl mažo triukšmo, žemos darbinės temperatūros ir didelės išsiskiriančios energijos [41]. Todėl akivaizdu, kad pastaraisiais metais vandenilio kuro elementams buvo skiriamas vis didesnis dėmesys, pagrįste dėl senkančių iškastinių šaltinių. Be to, dėl aukšto konversijos efektyvumo (apie 60%) ir didelių energetinių pajėgumų VKE yra tinkamas nešiojamiems prietaisams, bei gali būti pritaikytas naudojimui gyvenamuosiuose pastatuose [42]. Nepaisant daugybės pranašumų, aukšta efektyviausių katalizatorių (pvz., Pt) kaina kliudė sparčiam VKE vystymuisi. Taip pat yra techninių iššūkių, tokių kaip vandens strauto ir kiekio reguliavimas, turintis įtakos veiklos rezultatų gerinimui ir VKE komercializavimui. Toks vandens kontroliavimas yra laikomas pagrindine VKE realizavimo problema [43]. Taip yra todėl, kad membranai, esančiai kuro elemente, reikia turėti pakankamą drėkinimo lygį tam, kad protonai būtų efektyviai pernešami ir vyktų reakcija. Be to, VKE veikimas esant žemam drėkinimo lygiui dėl radikalų susidarymo gali paspartinti membranos irimo procesą [44] ir membranos dehidrataciją [45]. Kita vertus, per didelis vandens kiekis kuro elemente gali sukelti vandens užliejimą poruotose membranų struktūrose, kas turės įtakos efektyviam reagentų transportavimui. Taigi reikia optimizuoti vandens kiekį ir pasiskirstymą VKE struktūroje, kad būtų pasiektas aukštas protono mainų membranos laidumas ir ilgaamžiškumas, kas lems VKE didelį našumą ir ilgaamžiškumą.



Pav. 5: Grafinis vandenilio kuro elemento (VKE) atvaizdavimas.

2. EKSPERIMENTŲ METODIKA

2.1 Reagentai, medžiagos ir tirpalai

Darbe buvo naudoti šie cheminiai reagentai:

- Kobalto (II) nitrato heksahidratas – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (M=291,04 g/mol, Chempur);
- Geležies (II) sulfato heptahidratas – $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (M=278,02 g/mol, Penta);
- Grafito milteliai (99,9995 %, Alfa Aesar);
- Kalio hidroksidas – KOH (M=56,11, koncentracija 90 %, Avsista);
- Hidrazino hidratas – N_2H_4 (M= 32,06 g/mol, konc. 50-60 %, Sigma-Aldrich).
- Etilenglikolis – $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ (M=62,07, $\rho=1,115 \text{ g/cm}^3$, koncentracija 99,91 %, Avsista)

2.2. Aparatūra

1. Mikrobangų reaktorius „Monowave 300“ (Anton Paar).
2. Potenciostatas Autolab PGSTAT100 (Metrohm) su programine įranga Nova (1.6.013).
3. Indukciškai susietos plazmos optinis emisinis spektrometras (ICP-OES) OPTIMA 7000 DV (Perkin Elmer).
4. Skenuojantis elektroninis mikroskopas SEM TM 4000 plus (Hitachi).

2.3. Tirpalų ruošimas

Tyrimų tirpalams gaminti naudoti cheminio grynumo arba ypatingo grynumo reagentai. Visas reikalingas reagentų kiekis ruošiant tirpalus buvo matuojamas A lygio cilindrais ir pipetėmis. Tirpalams ruošti buvo naudojamas trečio lygio distiliuotas vanduo. Fe-Co kompozitų suformavimui mikrobangų sintezės būdu buvo naudoti kobalto (II) nitrato heksahidratas ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) ir geležies (II) sulfato heptahidratas ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$). Suformuotų kompozitų praplovimui naudotas acetonas. Kompozitų užnešimui ant stiklo anglies elektrodo naudotas PVDF 2% tirpalas. Ciklinėje ir linijinėje skenuojančioje voltamperometrijoje naudoti skirtingų koncentracijų KOH tirpalai kaip elektrolitai vandens skaldymo reakcijoje (1M ir 8M KOH).

2.4. Katalizatorių formavimas

Katalizatorių pagrindu naudotas 0,3 cm skersmens apskritimo formos stiklo anglies elektrodas. Kaip pradiniai reagentai katalizatorių formavimui buvo naudotos $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ medžiagos. Tirpikliais buvo naudojami trečio lygio distiliuotas vanduo ir etilenglikolis. Taip pat vienos sintezės metu buvo papildomai pridėta hidrazino hidrato, manant jog tai labiau padės produktų susidarymui. Sintezės buvo atliekamos mikrobangų sintezės metodu 150°C temperatūroje su 2 val. išlaikymu, naudojant 500 W galią ir 300 apsisukimų greitį. Detalesnis katalizatorių formavimas aprašytas 3.1 skyrelyje.

2.5. Katalizatorių charakterizavimas

2.5.1. ICP-OES analizė

Nusodintas Fe-Co kiekis ant stiklo anglies elektrodo buvo išmatuotas naudojant indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopiją (ICP-OES)¹. ICP-OES spektrai buvo užrašyti ICP optinės emisijos spektrometru Optima700DV (Perkin Elmer). Analizei ruošiami 3 mėginiai užpilant 10 mg tiriamo katalizatoriaus karališkuoju vandeniu (1 ml HNO_3 (konc.) ir 3 ml HCl (konc.)). Gautas mišinys virinamas traukos spintoje, kol nustoja skirtis rausvai rudos azoto dioksido dujos. Tirpalui atvėsus – filtruojama ir skiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 10 ml. ICP-OES analizės metu nustatoma metalo koncentracija mg/l tirpale, kuri leidžia spręsti apie Fe ir Co (ar kitų) metalų įkrovą tiriamuosiuose katalizatoriuose.

2.5.2. SEM ir EDS tyrimai

Katalizatorių paviršiaus morfologija, sudėtis ir struktūra buvo tiriama, naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą SEM TM 4000 Plius (HITACHI).

2.5.3. Elektrocheminiai matavimai

Ciklinės voltamperometrijos matavimai buvo atlikti, naudojant potenciostatą Autolab PGSTAT100 (Metrohm) su elektrochemine programine įranga Nova (1.6.013). Tyrimams naudota standartinė termostatuojama trijų elektrodų deaeracijai pritaikyta elektrocheminė celė, kurios darbinis tūris - apie 80 ml. Pagalbiniu elektrodu naudotas Pt elektrodas (1,0 x 1,0 cm), palyginamuoju -

¹ Dėkoju dr. J. Vaičiūnienei už atliktus ICP-OES tyrimus.

Ag/AgCl elektrodas, o darbiniu elektrodu – stiklo anglies ant kurio padengti Fe-Co kompozitai, kurio geometrinis plotas - 0,0707 cm². Prieš kiekvieną matavimą celės turinys buvo deaeruojamas argono dujomis 10 min. Ciklinės voltamperogramos (CV) ir linijinės skenuojančiosios voltamperogramos (LSV) buvo užrašomos šarminiuose skirtingų koncentracijų KOH tirpaluose, keičiant elektrodo potencialo skleidimo greitį nuo 50 iki 200 mV s⁻¹ (CV atveju) ir keičiant termostatuojamos celės temperatūrą nuo 25° C iki 55° C (LSV atveju). Gauti rezultatai buvo apdorojami, naudojant Microsoft Excel ir SigmaPlot programinę įrangą.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Katalizatorių formavimas ir charakterizavimas

Šio darbo metu buvo suformuoti katalizatoriai Fe-Co kompozitų pagrindu ant stiklo anglies elektrodo. Kompozitų sintezė buvo vykdoma, taikant mikrobangų sintezės metodą. Mikrobangų sintezės metodas yra paremtas efektyviu tirpalo kaitinimu beveik visiškai be jokių šiluminių nuostolių, nes visa spinduliuotės energija yra sugerama tirpalo (o ne reakcijos indo sienelių) bei naudojamas sandarus ir aukštomis temperatūroms atsparus indas suteikia galimybę sintezei vykti labai aukštose temperatūrose, kurios yra aukštesnės nei naudojamųjų tirpiklių virimo temperatūros.

Katalizatorių formavimui pagrindiniais reagentais buvo pasirinkta naudoti Co(NO₃)₂ × 6H₂O ir FeSO₄ × 7H₂O medžiagas moliniu santykiu 1:1. Visi darbe aptariami katalizatoriai buvo sintetinami koku nors išskirtiniu faktoriumi (aptariama toliau). Katalizatorius Nr. 1 Fe-Co (H₂O) buvo formuojamas taip: pirmiausiai buvo pasigaminti 0,1 M koncentracijų Co(NO₃)₂ × 6H₂O ir FeSO₄ × 7H₂O tirpalai (medžiagos tirpinamos vandenyje), kurių po 10 mL įpilama į mikrobangų sintezės mėgintuvėlį, įdedamas mažas magnetukas ir sandariai uždaromas mėgintuvėlis. Nustatomi atitinkami mikrobangų krosnelės parametrai: galia lygi 500W, mėgintuvėlio magnetuko apsisukimų per minutę greitis lygus 300, temperatūra keliama nuo kambario temperatūros iki 150° C (kas 10° C per minutę) ir išlaikoma 2 valandas. Susidariusios nuosėdos praplaunamos trečio lygio distiliuotu vandeniu ir vėliau acetonu, o paskui džiovinamos krosnyje kelias valandas 80° C temperatūroje. Į epindorfo mėgintuvėlį atsisverinama 0,005g išdžiovintų nuosėdų ir įpilama 100μL PVDF 2% tirpalo. Epindorfo mėgintuvėlis paliekamas ultragarso vonelėje apie 30 minučių, kol suformuotos dalelės pasiskirstys tolygiai po visą tirpalo tūrį. Galiausiai pipetmanu paimama 5μL epindorfo mėgintuvėlio turinio ir užnešama ant stiklo anglies elektrodo ir paliekama džiuoti krosnyje kelias valandas 80° C temperatūroje. Katalizatorius Nr. 2 Fe-Co/C (H₂O) buvo formuojamas taip pat kaip ir Nr. 1 Fe-Co (H₂O), skirtumas tik toks, kad į mikrobangų sintezės mėgintuvėlį, kuriame jau įpilta po 10mL

pradinių reagentų, buvo papildomai įberta 0,142265g grafito miltelių. Katalizatorius Nr. 3 Fe-Co (EG) buvo formuojamas taip pat kaip ir Nr. 1 Fe-Co(O), skirtumas tik toks, kad pradiniai $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ tirpalai buvo pagaminti 1M koncentracijos, jų paimta po 1mL ir į atskiras stiklinėles, o jį jas dar įpilta po 9mL etilenglikolio. Abi stiklinėlės gerai išmaišytos ir visas turinys supilamas į mikrobangų sintezės mėgintuvėlį (visą kitą atliekant taip pat kaip su praeitais katalizatoriais). Katalizatorius Nr. 4 Fe-Co/C (EG) formuojamas taip pat kaip ir Nr. 3 Fe-Co (EG) katalizatorius, skirtumas tik toks, kad papildomai į mikrobangų sintezės mėgintuvėlį buvo įdėta 0,142265g grafito miltelių. Toliau nagrynejami Nr. 1.1 Fe-Co, Nr. 1.2 Fe-Co, Nr. 1.3 Fe-Co ir Nr. 1.4 Fe-Co suformuoti katalizatoriai buvo sintetinami taip, kad neženkliai skirtųsi nuo Nr. 1 Fe-Co (H_2O) suformuoto katalizatoriaus, tam, kad pamatyti elektrokatalizinio aktyvumo skirtumus priklausomai nuo besiskiriančių sintezės metu naudojamų faktorių:

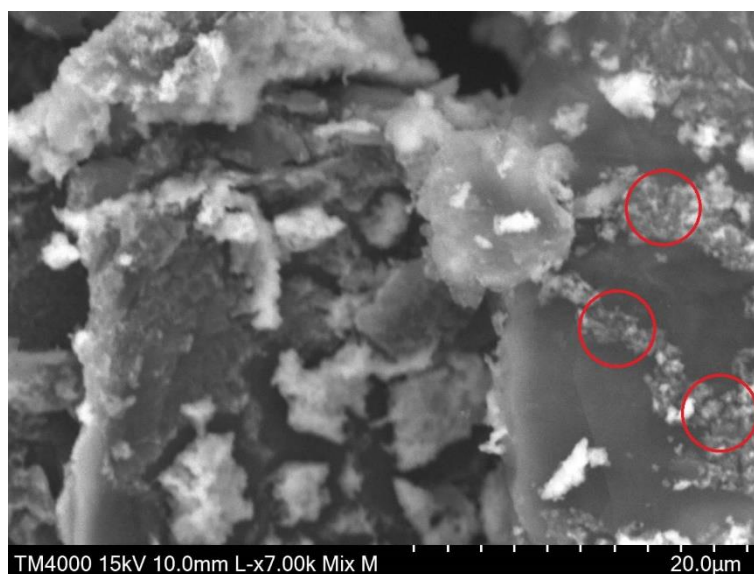
- Nr. 1.1 Fe-Co katalizatorius yra identiškas Nr. 1 Fe-Co (H_2O) katalizatoriui.
- Nr. 1.2 Fe-Co katalizatorius nuo Nr. 1.1 Fe-Co katalizatoriaus skiriasi tik mikrobangų krosnelės parametrais, kurie yra: galia lygi 500W, mėgintuvėlio magnetuko apsisukimų per minutę greitis lygus 800, temperatūra keliama nuo kambario temperatūros iki 150°C (kas 10°C per minutę) ir išlaikoma 4 valandas.
- Nr. 1.3 Fe-Co katalizatorius nuo Nr. 1.2 Fe-Co katalizatoriaus skiriasi tik dvigubai didesne $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ pradinio tirpalo koncentracija įpilta į mikrobangų sintezės mėgintuvėlį.
- Nr. 1.4 Fe-Co katalizatorius nuo Nr. 1.2 Fe-Co katalizatoriaus skiriasi tik tuom, kad į mikrobangų sintezės mėgintuvėlį papildomai buvo įpilta 1mL hidrazino hidrato.

Nusodintas Fe ir Co kiekis ant stiklo anglies elektrodo buvo išmatuotas naudojant indukciškai susietos plazmos optinės emisijos spektroskopiją (ICP-OES). ICP-OES spektrai buvo užrašyti ICP optinės emisijos spektrometru Optima700DV (Perkin Elmer). Analizei ruošiami 3 mėginiai užpilant 10 mg tiriamo katalizatoriaus karališkuoju vandeniu (1 ml HNO_3 (konc.) ir 3 ml HCl (konc)). Gautas mišinys virinamas traukos spintoje, kol nustoja skirtis rausvai rudos azoto dioksido dujos. Tirpalui atvėsus, šis filtruojamas ir skiedžiamas dejonizuotu vandeniu iki 10 ml. ICP-OES analizės metu nustatoma metalo koncentracija mg/l tirpale, kuri leidžia spręsti apie Fe ir Co (ar kitų) metalų įkrovą tiriamuosiuose katalizatoriuose. Gauti nusodintų Fe ir Co kiekiai ant stiklo anglies elektrodo pateikiami 2 lentelėje. Nr. 1.1 Fe-Co, Nr. 1.2 Fe-Co, Nr. 1.3 Fe-Co ir Nr. 1.4 Fe-Co katalizatorių nusodinti kiekiai ant stiklo anglies elektrodo ICP-OES analizės metodu nebuvo atlikti dėl 2020 metų Kovo 13 dieną Lietuvos Respublikoje paskelbto visuotinio karantino dėl Covid-19.

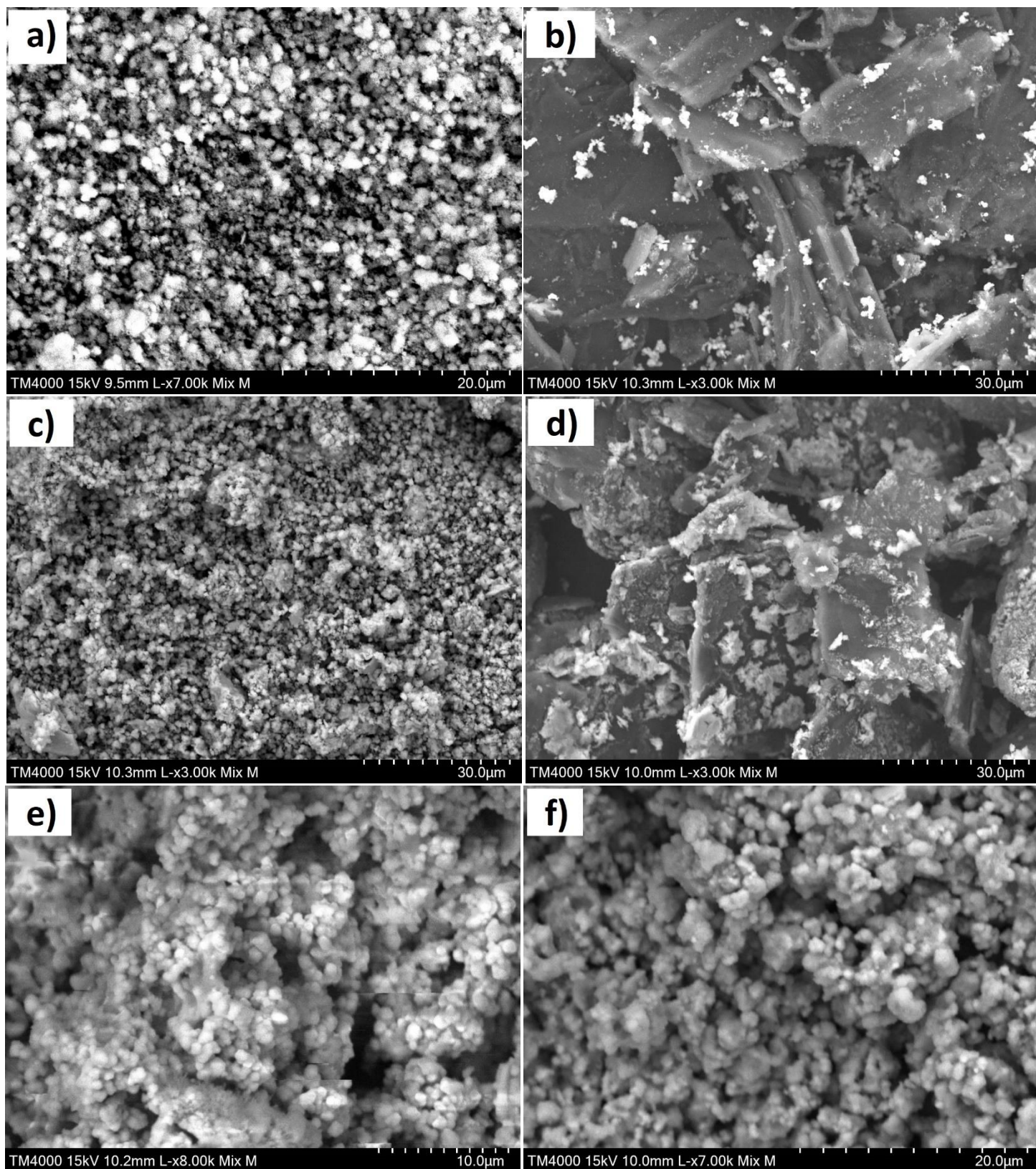
2 lentelė: Gauti nusodintų Fe ir Co kiekiai ant stiklo anglies elektrodo

Katalizatorius	Fe kiekis	Co kiekis
Nr. 1 Fe-Co (H ₂ O)	3,55 mg/cm ²	2,00 mg/cm ²
Nr. 2 Fe-Co/C (H ₂ O)	0,158 mg/cm ²	1,35 mg/cm ²
Nr. 3 Fe-Co (EG)	1,24 mg/cm ²	0,129 mg/cm ²
Nr. 4 Fe-Co/C (EG)	0,899 mg/cm ²	0,0637 mg/cm ²

Darbe nagrinėjamų katalizatorių paviršiaus morfologija, sudėtis ir struktūra buvo tiriama, naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą TM4000plus (Hitachi). SEM nuotraukos matomos 7 paveiksle. Nustatytų ant stiklo anglies elektrodo nusodintų katalizatorių dalelių dydžiai yra: Nr. 1 Fe-Co (H₂O) dalelių dydis 0,5-1,2 μm; Nr. 2 Fe-Co/C (H₂O) dalelių dydis 0,8-2 μm, Nr. 3 Fe-Co (EG) dalelių dydis 1-2 μm, Nr. 4 Fe-Co/C (EG) dalelių dydis 0,6-1,5 μm, Nr. 1.2 Fe-Co dalelių dydis 0,6-1 μm, Nr. 1.3 Fe-Co dalelių dydis 0,6-3 μm. Tačiau, iš nuotraukų matyti, jog katalizatorių, kurie savo sudėtyje turi anglies (kalbama apie Nr. 2 Fe-Co/C (H₂O) ir Nr. 4 Fe-Co/C (EG)), dalelės pasižymi daline aglomeracija, kas reiškia, kad aukščiau paminėti dalelių dydžiai priklauso 7 pav. b) ir 7 pav. d) matomiems ant anglies dalelių susidariusiems Fe-Co aglomeratams. Pasinaudojus didžiausią naudojamo mikroskopo artinimą sunkiai išvelgiamas tikras šių katalizatorių dalelių dydis, kuris galimai yra nano dydžių eilėje. 6 paveikslėlyje apskritimais pažymėtos vietos apie kurias yra kalbama.



6 pav. Nr. 4 Fe-Co/C katalizatoriaus SEM vaizdas. Raudoni apskritimai žymi vietas, kur galimai susiformuoja šio katalizatoriaus nanodalelės.



7 pav. Skirtingų katalizatorių paviršių SEM vaizdai: **a)** Nr. 1 Fe-Co (H_2O), **b)** Nr. 2 Fe-Co/C (H_2O), **c)** Nr. 3 Fe-Co (EG), **d)** Nr. 4 Fe-Co/C (EG), **e)** Nr. 1.2 Fe-Co, **f)** Nr. 1.3 Fe-Co.

Iš EDS analizės duomenų, pateiktų 3 lentelėje, galima daryti prielaidą, kad visais atvejais susidarė didžiausia dalis geležies oksidų, o kobalto junginių susiformavo labai nedaug. Pastebima, jog Nr. 1.3 Fe-Co katalizatoriaus sudėtyje yra apytiksliai dvigubai daugiau susiformavusių kobalto junginių, kas buvo tikėtina dėl to, jog į pradinį šio katalizatoriaus sintezės tirpalą kobalto buvo įdėta dvigubai didesnė koncentracija.

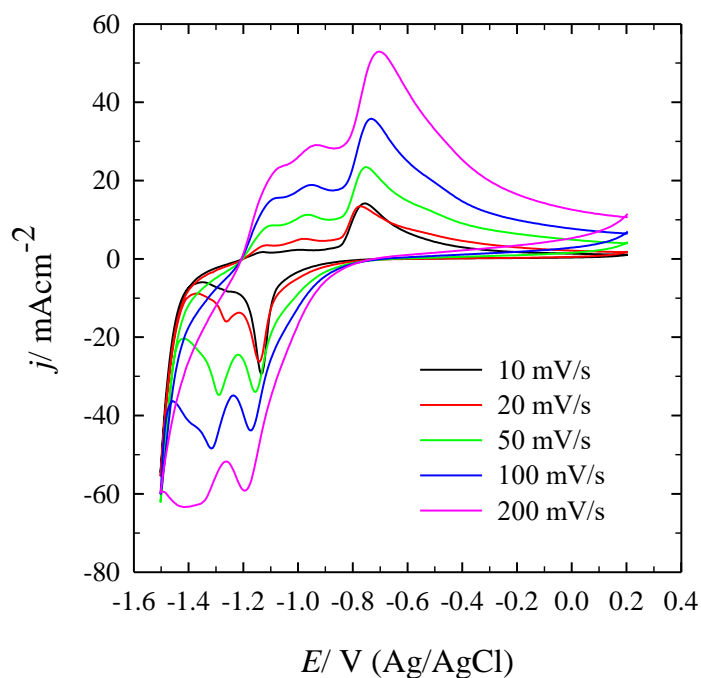
3 lentelė: Suformuotų katalizatorių EDS analizės duomenys:

Katalizatorius	Fe elemento atominiai %	Co elemento atominiai %	O elemento atominiai %
Nr. 1 Fe-Co (H ₂ O)	33,80	2,33	63,87
Nr. 2 Fe-Co/C (H ₂ O)	45,32	0,63	54,06
Nr. 3 Fe-Co (EG)	41,95	4,14	53,91
Nr. 4 Fe-Co/C (EG)	47,38	3,41	49,21
Nr. 1.2 Fe-Co	45,59	3,35	51,07
Nr. 1.3 Fe-Co	36,52	7,12	56,37

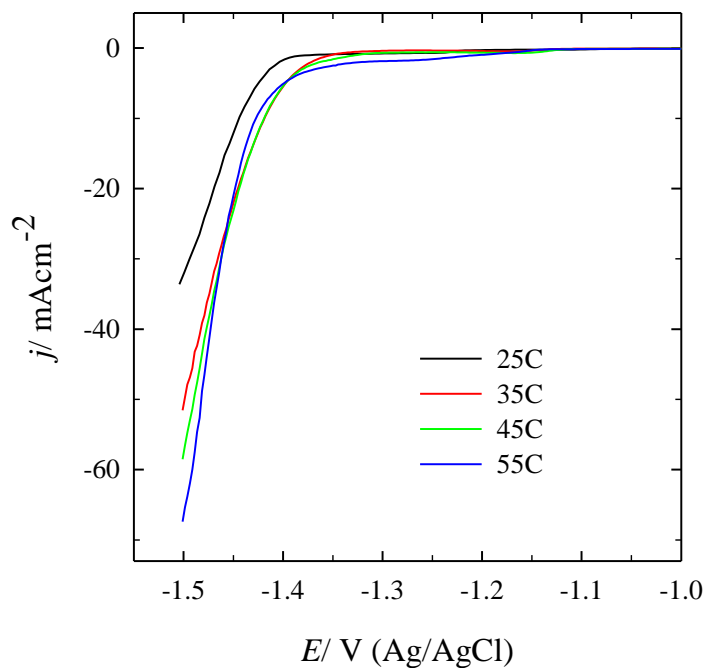
3.1.1. Fe-Co katalizatoriaus aktyvumo vandenilio išsiskyrimo reakcijai tyrimas

Tiriamo Nr. 2 Fe-Co/C katalizatoriaus, suformuoto mikrobangų sintezės metodu, elektrokatalizinis aktyvumas buvo įvertintas vandenilio išsiskyrimo reakcijai (HER), taikant ciklinės voltamperometrijos (CV) metodą. 8 paveiksle pavaizduota vandenilio išsiskyrimo reakcija ant stiklo anglies elektrodo dengto Nr. 2 Fe-Co/C (H₂O) katalizatoriumi 8M KOH 25° C temperatūros tirpale. Skleidžiant elektrodo potencialą skirtingais greičiais nuo stacionarios vertės E_s į neigiamesnių elektrodo potencialo verčių pusę iki -1,5 V, ciklinėse voltamperogramose stebimi vandenilio išsiskyrimo reakcijai būdingi staigūs srovės tankio padidėjimai į neigiamą vertę, esant potencialo vertei -1,45V (8 pav.), kas rodo, kad Fe-Co/C katalizatorius pasižymi ženkliu elektrokataliziniu aktyvumu vandenilio išsiskyrimo reakcijai. Taip pat 8 paveiksle pavaizduotose ciklinėse voltamperogramose matomas aiškus kreivių pokytis, keičiant elektrodo potencialo skleidimo greitį. Intensyviausios smailės ir didžiausi srovės tankiai yra, esant didžiausiam elektrodo potencialo skleidimo greičiui. Šios smailės, esant -0,7V potencialo vertei, gali būti priskiriamos tarpinių Fe-Co junginių oksidacijai, kurie susidarė prieš tai vykstant vandenilio redukcijai (išsiskyrimui iš vandens).

Be to, šis katalizatorius išlieka stabilus laike, t.y., skleidžiant elektrodo potencialą nuo -1,5 iki 0,2 V nepertraukiamai 8M KOH tirpale, srovės tankio vertės stabilizuojasi, kas rodo, kad šis katalizatorius nepraranda savo elektrokatalizinių savybių vandenilio išsiskyrimo reakcijai.

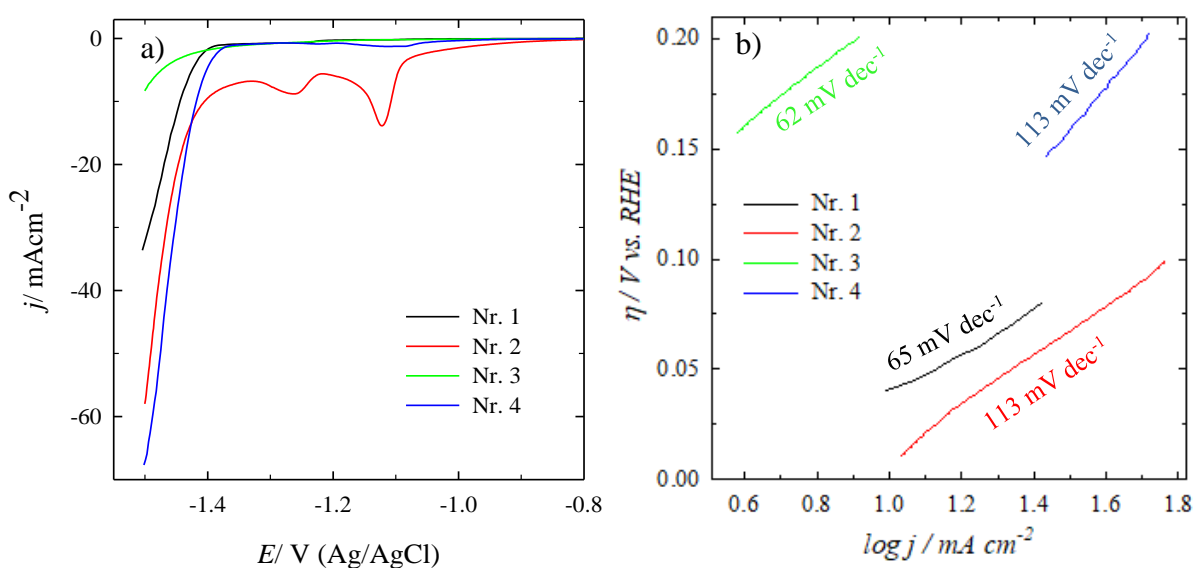


Pav. 8: Ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant stiklo anglies elektrodo, padengto Nr. 2 Fe-Co/C, esant skirtingiems skleidimo greičiams tirpale – 8 M KOH, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Pav. 9: Linijinės skenuojančios voltamperogramos, užrašytos ant stiklo anglies elektrodo, padengto Nr.1 Fe-Co, esant skirtingoms temperatūroms tirpale – 8 M KOH, $v = 5\text{ mV s}^{-1}$.

9 paveiksle matomos linijinės skenuojančiosios voltamperogramos, kuriose pavaizduota vandenilio išsiskyrimo reakcija ant stiklo anglies elektrodo, dengto Nr.1 Fe-Co (H₂O) katalizatoriumi 8M KOH tirpale, esant skirtingoms temperatūroms. Skleidžiant elektrodo potencialą nuo stacionarios vertės E_s į neigiamesnių elektrodo potencialo verčių pusę iki -1,5 V, linijinėse skenuojančiose voltamperogramose stebimi vandenilio išsiskyrimo reakcijai būdingi staigūs srovės tankio padidėjimai į neigiamą vertę šarminėje terpėje, esant potencialo vertėms nuo -1,40V iki -1.5V (9 pav.), kas rodo, kad Nr. 1 Fe-Co katalizatorius pasižymi ženkliu elektrokataliziniu aktyvumu vandenilio išsiskyrimo reakcijai. Taip pat pastebima, jog keliant termostatuojamos celės temperatūrą, vandenilio išsiskyrimas vyksta efektyviau, dėl matomų didesnių srovės tankio verčių.

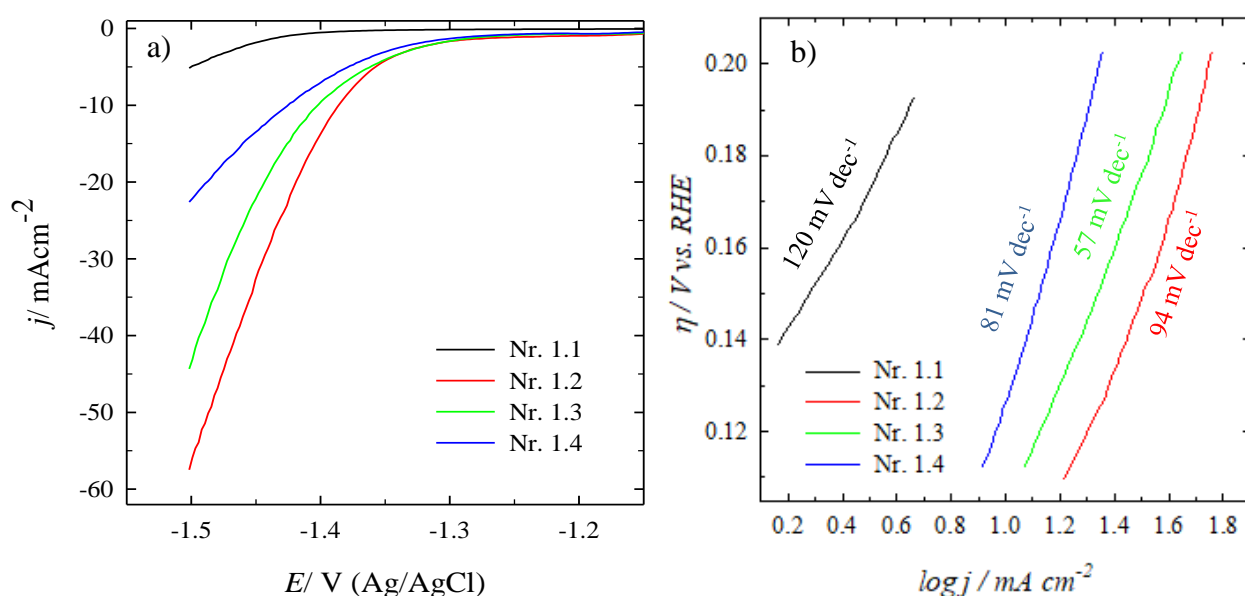


Pav. 10: a) Linijinės skenuojančios voltamperogramos užrašytos ant skirtingų elektrodų, dengtų skirtingais katalizatoriais, kai $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, tirpalas – 8 M KOH, $v = 5\text{ mV s}^{-1}$. Nr. 1 – Fe-Co (H₂O); Nr. 2 – Fe-Co/C (H₂O); Nr. 3 – Fe-Co (EG); Nr. 4 – Fe-Co/C (EG). b) Atitinkamos Tafelio kreivės kiekvienam 10 a paveiksle minimam katalizatoriui.

Tiriamų Nr. 1 – 4 Fe-Co katalizatorių, suformuotų mikrobangų sintezės metodu, elektrokataliziniai aktyvumai buvo įvertinti vandenilio išsiskyrimo reakcijai (HER), taikant linijinės skenuojančiosios voltamperometrijos (LSV) metodą. Kaip matyti iš 10 pav. a) pateiktų linijinių skenuojančiųjų voltamperogramų, skleidžiant elektrodo potencialą 5 mV s^{-1} greičiu nuo stacionarios vertės E_s neigiamesnių elektrodo potencialo verčių link, matomos kreivės pasižymi staigiais srovės tankio padidėjimais į neigiamą vienetų pusę nuo -1,4V, naudojant katalizatorius Nr. 1, Nr. 2 ir Nr.4, o katalizatorius Nr. 3 Fe-Co (EG) pasižymėjo gerokai mažesniu srovės tankio padidėjimu į neigiamą vienetų pusę nei kiti katalizatoriai, rodomi tame pačiame grafike. Taip pat pastebima, jog katalizatoriai, kurie turi savo sudėtyje anglies, čia kalbama apie katalizatorių Nr. 2 Fe-Co/C (H₂O) ir

Nr. 4 Fe-Co/C (EG), pasižymėjo geresniu elektrokataliziniu efektyvumu nei tie, kurie neturi savo sudėtyje anglies. Tai yra matoma iš didesnių srovės tankio verčių į minusinę pusę. Visi matomi raiškūs srovės tankio padidėjimai atvaizduojami 10 paveiksle yra priskiriami vandenilio išsiskyrimo reakcijai ant katalizatoriais padengtų elektrodų šarminėje terpėje, kuri vyksta pagal 4 lygtį [32,33].

Vandenilio išsiskyrimo reakcijos mechanizmas gali būti ištirtas Tafelio lygtimi $\eta = b * \log j + a$, kur b yra kreivės nuolydis, j - srovės tankis. HER reakcijos kinetika gali būti įvertinta atitinkamomis Tafelio kreivėmis, pateiktomis 10 b) paveikslėlyje. Šios Tafelio kreivės yra panaudojamos katalizinės reakcijos efektyvumui įvertinti bei parodyti potencialo skirtumo dydį, reikalingą srovės tankiui padidinti ar sumažinti. Minėta Tafelio lygtis yra naudojama norint parodyti ryšį tarp srovės ir potencialo esant tam tikram viršpotencialo dydžiui (η / V vs *RHE*) [46–48]. Mažas Tafelio nuolinkio dydis reiškia stiprią kinetiką, rodančią greitą vandenilio išsiskyrimo reakciją. Kaip parodyta 10 b) pav., gauti Tafelio nuolinkiai nurodytų katalizatorių Nr. 1, Nr. 2, Nr. 3 ir Nr. 4 yra lygūs 65, 113, 62 ir 113 $mV \text{ dec}^{-1}$ atitinkamai. Mažas Tafelio nuolinkis nusako didelį elektronų perdavimo greitį, tačiau pažiūrėjus į gautus Tafelio duomenis ir HER linijines skenuojančiasias voltamperogramas, susiduriama su dilema. Pagal 10 b) paveikslėlio duomenis, katalizatorius Nr. 3 Fe-Co (EG) turėtų pasižymėti geriausiomis katalizinėmis savybėmis lyginant su kitais katalizatoriais dėl mažiausio Tafelio nuolinkio, tačiau pagal 10 a) paveikslėlį, tas pats katalizatorius turi mažiausias srovės tankio vertes ties $-1,5V$ potencialo vertės. Katalizatoriai Nr. 2 Fe-Co/C (H_2O) ir Nr. 4 Fe-Co/C (EG), dėl savo sudėtyje esančios anglies, rodo efektyvias katalizines savybes pagal 10 a ir b) paveikslėlių duomenis.

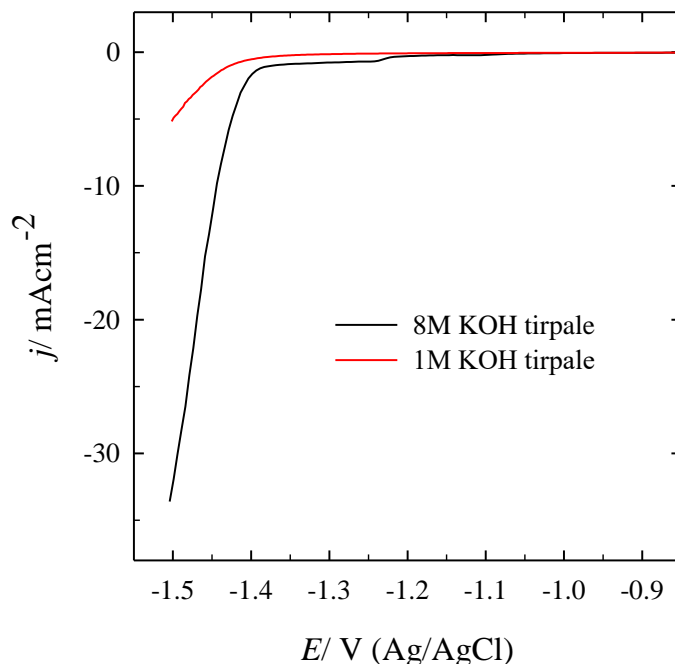


Pav. 11: a) Linijinės skenuojančios voltamperogramos užrašytos ant skirtingų elektrodų, kai $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ tirpalas – 1 M KOH, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. b) Atitinkamos Tafelio kreivės kiekvienam 11 a) paveiksle minimam katalizatoriui.

Toliau buvo nagrinėjami elektrokatalizinio efektyvumo pokyčiai HER reakcijai, kurie susidaro dėl pokyčių: mikrobangų sintezės parametruose, elektrolito koncentracijoje, įdedamų į sintezę pradinių reagentų santykiuose bei papildomai įdedamų reduktorių į pradinį tirpalą; lyginant su aukščiau nagrinėjamais katalizatoriais. Tiriamų Nr. 1.1 – Nr. 1.4 Fe-Co katalizatorių, suformuotų mikrobangų sintezės metodu, elektrokataliziniai aktyvumai buvo taip pat įvertinti vandenilio išsiskyrimo reakcijai (HER), taikant linijinės skenuojančiosios voltamperometrijos (LSV) metodą. Kaip matyti iš 11 pav. a) pateiktų linijinių skenuojančiųjų voltamperogramų, skleidžiant elektrodo potencialą $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ greičiu nuo stacionarios vertės E_s neigiamesnių elektrodo potencialo verčių link, matomos kreivės pasižymi staigiais srovės tankio padidėjimais į neigiamą vienetų pusę nuo $-1,35\text{V}$, naudojant katalizatorius Nr. 1.2, Nr. 1.3 ir Nr. 1.4 Fe-Co, o katalizatorius Nr. 1.1 Fe-Co pasižymėjo gerokai mažesniu srovės tankio padidėjimu į neigiamą vienetų pusę nei kiti katalizatoriai, rodomi tame pačiame grafike. Esminis skirtumas tarp šių katalizatorių yra toks, jog Nr. 1.1 Fe-Co katalizatorius buvo formuojamas trumpesnę mikrobangų sintezės išlaikymo laiką ir esant mažesnei spinduliuotės galiai. Tai galėtų reikšti, jog kiti trys katalizatoriai, lyginant su Nr. 1.1 Fe-Co suformavo elektrokatalitiškai pranašesnę struktūrą. Taip pat katalizatorius Nr. 1.1 Fe-Co yra identiškas 10 paveiksle vaizduojamam Nr. 1 Fe-Co (H_2O) katalizatoriui, tačiau skiriasi matavimo metu naudoto elektrolito (lentelėje minimas kaip tirpalas) koncentracija aštuonis kartus, kas parodo tiesioginį proporcingumą tarp šių katalizatorių matavimo metu gautų srovės tankių (vandenilio išsiskyrimo metu) ir naudojamų tirpalų koncentracijos. Dar pastebimas ryškus srovių tankių skirtumas tarp Nr. 1.2 ir Nr. 1.3 Fe-Co katalizatorių, kuris gali būti paaiškintas tuom, jog tarp šių katalizatorių skiriasi į pradinį tirpalą įdėto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ tirpalo koncentracija, kuri buvo dvigubai didesnė Nr. 1.3 Fe-Co katalizatoriaus atveju. Nr. 1.4 Fe-Co katalizatoriaus atveju buvo pastebėta, jog jis pasižymi feromagnetinėmis savybėmis (buvo akivaizdžiai traukiamas magneto), kas galėjo daryti įtaką matomam dar didesniai srovės tankio nukritimui, lyginant tarp prieš tai nagrinėtų katalizatorių. Matomi raiškūs srovės tankio padidėjimai yra priskiriami vandenilio išsiskyrimo reakcijai ant katalizatoriais padengtų elektrodų šarminėje terpėje, kuri vyksta pagal 4 lygtį [32,33].

Vandenilio išsiskyrimo reakcijos mechanizmas naudojant 11 paveiksle charakterizuojamus katalizatorius buvo ištirtas Tafelio lygtimi. HER reakcijos kinetika gali būti įvertinta atitinkamomis Tafelio kreivėmis, pateiktomis 11 b) paveikslėlyje. Kaip parodyta 11 b) pav., gauti Tafelio nuolinkiai nurodytų katalizatorių Nr. 1.1, Nr. 1.2, Nr. 1.3 ir Nr. 1.4 Fe-Co yra lygūs 120, 94, 57 ir 81 $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ atitinkamai. Kadangi mažas Tafelio nuolinkis nusako didelį elektronų perdavimo greitį, yra daroma išvada, kad katalizatoriaus Nr. 1.1 Fe-Co elektronų perdavimo greitis vandenilio išsiskyrimo reakcijoje yra mažiausias lyginant su kitais 11 b) paveiksle nagrinėjamais katalizatoriais, kas reiškia, jog šio katalizatoriaus elektrokatalizinis efektyvumas HER reakcijai yra mažiausias. Toks rezultatas galėjo būti gautas dėl neatitinkamų sintezei naudojamų mikrobangų sintezės parametru. Išvada tokia,

jog reikia sintezę mikrobangų krosnelėje laikyti ilgiau (vietoj 2h, laikyti 4h) ir naudoti didesni maišymo greitį (vietoj 300rpm, naudoti 800rpm).

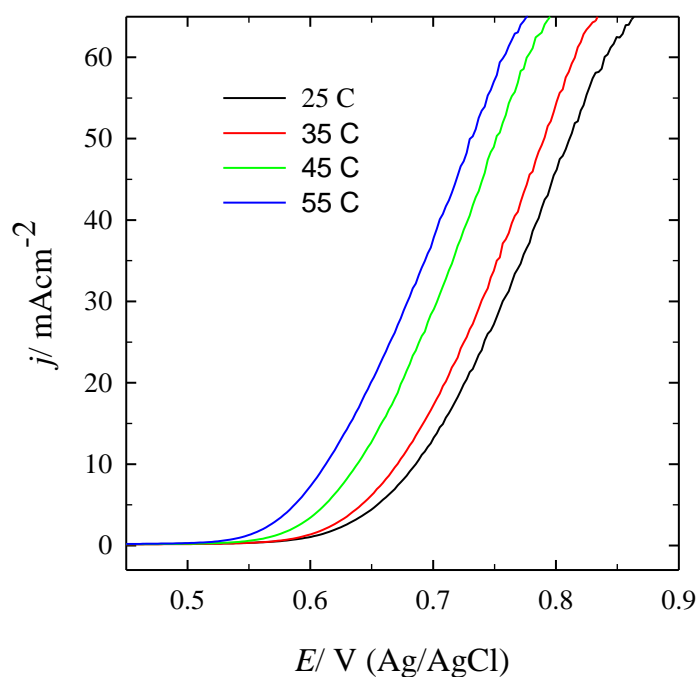


Pav. 12: Linijinės skenuojančios voltamperogramos, užrašytos ant Fe-Co (H_2O) skirtinguose tirpaluose, kai $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 5\text{ mV s}^{-1}$.

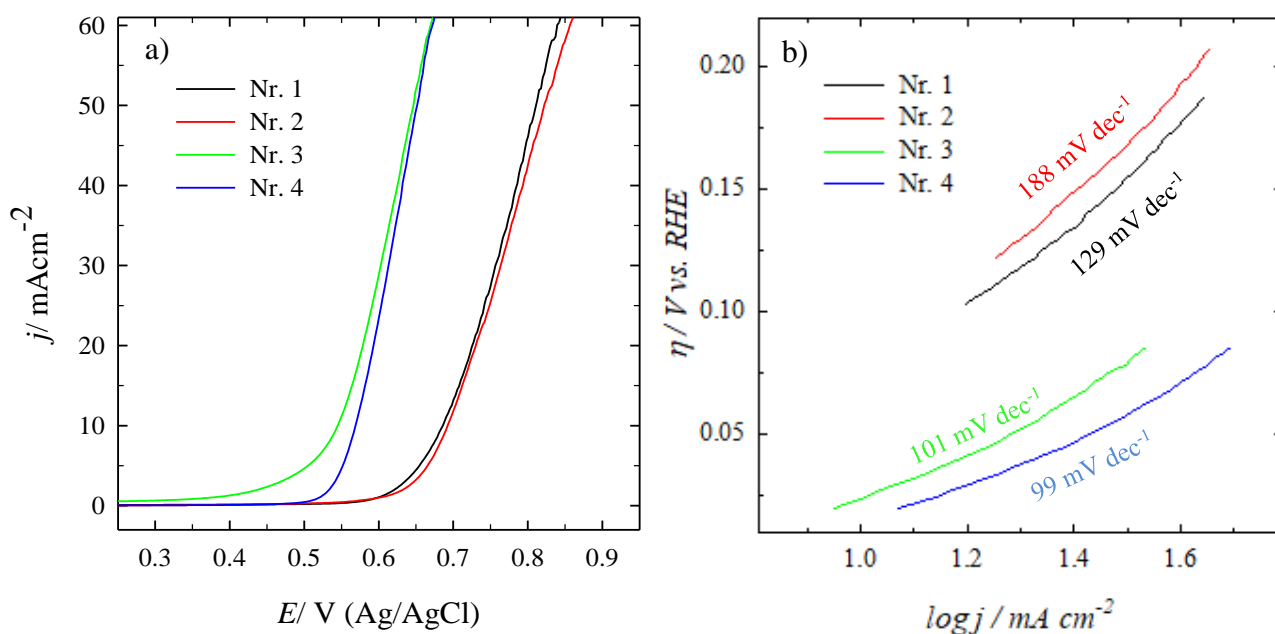
Kaip buvo minėta aukščiau, elektrolito koncentracijos kaita yra proporcinga vandenilio išsiskyrimo reakcijos metu srovės tankio kaitai. Kaip matyti iš 12 paveikslėlio pateiktų linijinių skenuojančiųjų voltamperogramų, skleidžiant elektrodo potencialą 5 mV s^{-1} greičiu nuo stacionarios vertės E_s neigiamesnių elektrodo potencialo verčių link, matomos kreivės pasižymi staigiais srovės tankio padidėjimais į neigiamą vienetų pusę nuo $-1,4\text{V}$, naudojant Fe-Co (H_2O) katalizatorių dviejuose skirtingų koncentracijų elektrolito tirpaluose. Linijinės skenuojančiosios voltamperogramos matavimas su katalizatoriumi, kuris yra 1M KOH tirpale, pasižymėjo gerokai mažesniu srovės tankio padidėjimu į neigiamą vienetų pusę nei 8M KOH tirpale. Srovės tankių vertės yra $-33.6106\text{ mA cm}^{-2}$ (esant 8M KOH tirpalui) ir $-5.1687\text{ mA cm}^{-2}$ (esant 1M KOH tirpalui). Srovės tankių santykis gaunasi 6,5:1, kas parodo tam tikrą tendenciją tarp elektrolito koncentracijos kaitos ir HER srovės tankio pokyčio.

3.1.2. Fe-Co katalizatoriaus aktyvumo deguonies išsiskyrimo reakcijai tyrimas

13 paveiksle matomos linijinės skenuojančiosios voltamperogramos, kuriose pavaizduota deguonies išsiskyrimo reakcija ant stiklo anglies elektrodo dengto Nr.1 Fe-Co (H₂O) katalizatoriumi 1M KOH tirpale prie skirtingų temperatūrų. Skleidžiant elektrodo potencialą nuo stacionarios vertės E_s į teigiamesnių elektrodo potencialo verčių pusę iki 1,0 V linijinėse skenuojančiose voltamperogramose stebimos deguonies išsiskyrimo reakcijai būdingi staigūs srovės tankio padidėjimai į teigiamą vertę šarminėje terpėje, esant potencialo vertėms nuo 0,5V iki 1.0V (6 pav.), kas rodo, kad Nr. 1 Fe-Co (H₂O) katalizatorius pasižymi ženkliu elektrokataliziniu aktyvumu deguonies išsiskyrimo reakcijai. Taip pat pastebima, jog keliant termostatuojamos celės temperatūrą, deguonies išsiskyrimas vyksta efektyviau, dėl matomų srovės tankio verčių šuolių, kurie įvyksta „anksčiau“, t.y., prie žemesnių skleidžiamo potencialo verčių.



Pav. 13: Linijinės skenuojančios voltamperogramos, užrašytos ant Nr. 1 Fe-Co (H₂O) elektrodo, esant skirtingoms temperatūroms, tirpalas – 1 M KOH, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

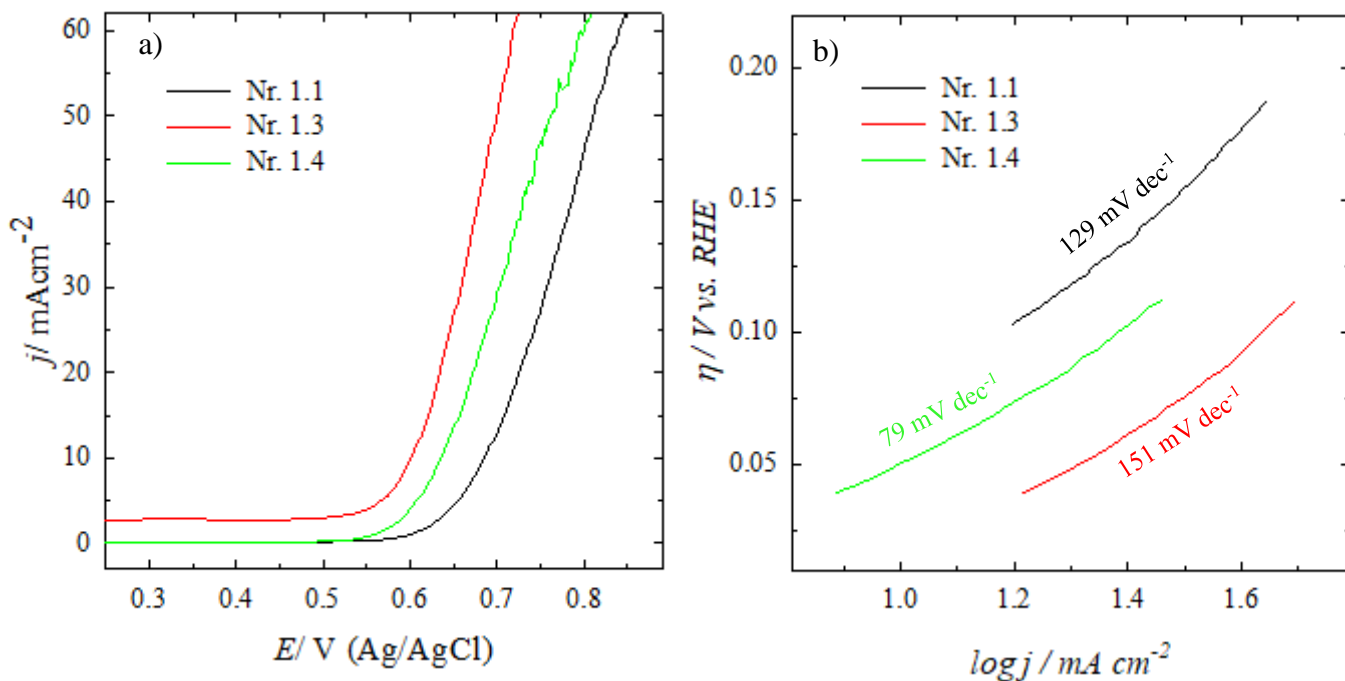


Pav. 14: a) Linijinės skenuojančios voltamperogramos, užrašytos ant skirtingų elektrodų, kai $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, tirpalas – 1 M KOH, $v = 5\text{ mV s}^{-1}$. Nr. 1 – Fe-Co (H_2O); Nr. 2 – Fe-Co/C (H_2O); Nr. 3 – Fe-Co (EG); Nr. 4 – Fe-Co/C (EG). b) Atitinkamos Tafelio kreivės kiekvienam 14 a paveiksle minimam katalizatoriui.

Tiriamų Nr. 1 – 4 Fe-Co katalizatorių, suformuotų mikrobangų sintezės metodu, elektrokataliziniai aktyvumai buvo įvertinti deguonies išsiskyrimo reakcijai (OER), taikant linijinės skenuojančiosios voltamperometrijos (LSV) metodą. Kaip matyti iš 14 pav. a) pateiktų linijinių skenuojančiųjų voltamperogramų, skleidžiant elektrodo potencialą 5 mV s^{-1} greičiu nuo stacionarios vertės E_s teigiamesnių elektrodo potencialo verčių link, matomos kreivės pasižymi staigiais srovės tankio padidėjimais į teigiamą vienetų pusę nuo 0,5V, naudojant katalizatorius Nr. 3 Fe-Co (EG) ir Nr. 4 Fe-Co/C (EG), ir nuo 0,65V, naudojant katalizatorius Nr. 1 Fe-Co (H_2O) ir Nr. 2 Fe-Co/C (H_2O). Pastebima, jog katalizatoriai, kurių sintezės metu pradiniai tirpalai turėjo papildomai įpildo etilenglikolio, čia kalbama apie katalizatorių Nr. 3 Fe-Co (EG) ir Nr. 4 Fe-Co/C (EG), pasižymėjo geresniu elektrokataliziniu efektyvumu nei tie, kurie pradiniam tirpale neturėjo etilenglikolio. Tai yra matoma iš anksčiau prasidedančios deguonies išsiskyrimo reakcijos, kuri charakterizuojama srovės tankio verčių padidėjimu, esant mažesnėms skleidžiamo potencialo vertėms, kuri yra 0,5V. Visi matomi raiškūs srovės tankio padidėjimai atvaizduojami 14 paveiksle yra priskiriami deguonies išsiskyrimo reakcijai ant katalizatoriais padengtų elektrodų šarminėje terpėje, kuri vyksta pagal 5-8 lygtis [34].

Deguonies išsiskyrimo reakcijos mechanizmas gali būti ištirtas Tafelio lygtimi $\eta = b * \log j + a$, kur b yra kreivės nuolydis, j - srovės tankis. OER reakcijos kinetika gali būti įvertinta atitinkamomis Tafelio kreivėmis, pateiktomis 14 b) paveikslėlyje. Šios Tafelio kreivės yra panaudojamos katalizinės

reakcijos efektyvumui įvertinti bei parodyti potencialo skirtumo dydį, reikalingą srovės tankiui padidinti ar sumažinti. Minėta Tafelio lygtis yra naudojama norint parodyti ryšį tarp srovės ir potencialo esant tam tikram viršpotencialo dydžiui (η , kuris lygus E/V vs RHE) [46–48]. Mažas Tafelio nuolinkio dydis reiškia stiprią kinetiką, rodančią greitą vandenilio išsiskyrimo reakciją. Kaip parodyta 14 b) pav., gauti Tafelio nuolinkiai nurodytų katalizatorių Nr. 1, Nr. 2, Nr. 3 ir Nr. 4 yra lygūs atitinkamai 129, 188, 101 ir 99 $mV dec^{-1}$. Kadangi mažas Tafelio nuolinkis nusako didelį elektronų perdavimo greitį, yra daroma išvada, kad katalizatoriaus Nr. 4 Fe-Co/C elektronų perdavimo greitis deguonies išsiskyrimo reakcijoje yra didžiausias lyginant su kitais 14 b) paveikslė nagrinėjamais katalizatoriais, kas reiškia, jog šio katalizatoriaus elektrokatalizinis efektyvumas OER reakcijai yra didžiausias. Toks rezultatas galėjo būti gautas dėl į šio katalizatoriaus struktūrą įeinančios anglies, kuri, kaip buvo minėta literatūrinėje dalyje, padidina katalizatoriaus elektrokatalizinį efektyvumą pagerindama jo krūvio pernašą. Taip pat pastebėta, jog abu katalizatoriai, kurių sintezės metu į pradinį tirpalą buvo įdėta etilenglikolio, rodo geresnius Tafelio nuolinkio rezultatus nei tie katalizatoriai, į kurių pradinį tirpalą etilenglikolio nebuvo dėta.



Pav. 15: a) Linijinės skenuojančios voltamperogramos, užrašytos ant skirtingų elektrodų, kai $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ tirpalas – 1 M KOH, $v = 5\text{ mV s}^{-1}$. Nr. 1.1 – Fe-Co; Nr. 1.3 – Fe-Co; Nr. 1.4 – Fe-Co. b) Atitinkamos Tafelio kreivės kiekvienam 15 a) paveiksle minimam katalizatoriui.

Toliau buvo nagrinėjami elektrokatalizinio efektyvumo pokyčiai OER reakcijai, kurie susidaro dėl pokyčių: mikrobangų sintezės parametruose, įdedamų į sintezę pradinių reagentų santykiuose bei papildomai įdedamų reduktorių į pradinį tirpalą; lyginant su aukščiau nagrinėjamais katalizatoriais.

Tiriamų Nr. 1.1 Fe-Co, Nr. 1.3 Fe-Co ir Nr. 1.4 Fe-Co katalizatorių, suformuotų mikrobangų sintezės metodu, elektrokataliziniai aktyvumai buvo taip pat įvertinti deguonies išsiskyrimo reakcijai (OER), taikant linijinės skenuojančiosios voltamperometrijos (LSV) metodą. Deja, bet katalizatoriaus Nr. 1.2 Fe-Co elektrocheminiai OER duomenys buvo prarasti. Kaip matyti iš 15 pav. a) pateiktų linijinių skenuojančiųjų voltamperogramų, skleidžiant elektrodo potencialą 5 mV s^{-1} greičiu nuo stacionarios vertės E_s neigiamesnių elektrodo potencialo verčių link, matomos kreivės pasižymi staigiais srovės tankio padidėjimais į neigiamą vienetų pusę nuo 0,55V, naudojant katalizatorius Nr. 1.3 Fe-Co ir Nr. 1.4 Fe-Co, o katalizatorius Nr. 1.1 Fe-Co pasižymėjo šiek tiek vėlesniu srovės tankio verčių šuoliu, t.y. jo srovės tankis pradėjo kilti, esant 0,6V elektrodo potencialo vertei. Esminis skirtumas tarp šių katalizatorių yra toks, jog Nr. 1.1 Fe-Co katalizatorius buvo formuojamas trumpesnį mikrobangų sintezės išlaikymo laiką ir esant mažesnei spinduliuotės galiai. Tai galėtų reikšti, jog kiti du katalizatoriai, lyginant su Nr. 1.1 Fe-Co suformavo elektrokatalitiškai pranašesnę struktūrą. Taip pat matome, jog Nr. 1.4 Fe-Co katalizatoriaus kreivė nepasižymėjo geriausia OER lyginant tarp kitų 15 paveiksle vaizduojamų katalizatorių OER, ne taip, kaip buvo su HER, kas reiškia jog šio katalizatoriaus feromagnetinėmis savybėmis neturėjo didelės įtakos OER reakcijai, esant mažesnėms skleidžiamo elektrodo potencialo vertėms. Matomi raiškūs srovės tankio padidėjimai yra priskiriami deguonies išsiskyrimo reakcijai ant katalizatoriais padengtų elektrodų šarminėje terpėje, kuri vyksta pagal 5-8 lygtis [34].

Deguonies išsiskyrimo reakcijos mechanizmas naudojant 15 paveiksle charakterizuojamus katalizatorius buvo ištirtas Tafelio lygtimi. OER reakcijos kinetika gali būti įvertinta atitinkamomis Tafelio kreivėmis, pateiktomis 15 b) paveikslėlyje. Kaip parodyta 15 b) pav., gauti Tafelio nuolinkiai nurodytų katalizatorių Nr. 1.1, Nr. 1.3 ir Nr. 1.4 Fe-Co yra lygūs atitinkamai 129, 151 ir 79 mV dec^{-1} . Kadangi mažas Tafelio nuolinkis nusako didelį elektronų perdavimo greitį, yra daroma išvada, kad katalizatoriaus Nr. 1.4 Fe-Co elektronų perdavimo greitis deguonies išsiskyrimo reakcijoje yra didžiausias lyginant su kitais 15 b) paveiksle nagrinėjamais katalizatoriais, kas reiškia, jog ant šio katalizatoriaus deguonies išsiskyrimo reakcija vyksta greičiausiai. Toks rezultatas galėjo būti gautas dėl to, jog Nr. 1.4 Fe-Co katalizatorius buvo feromagnetinis, kas reiškia, jog jis pasižymi geresnia elektronų pernaša.

IŠVADOS

1. Fe-Co ir Fe-Co/C kompozitai buvo suformuoti mikrobangų sintezės būdu ir padengti ant stiklo anglies elektrodo. Nustatyta, kad šių kompozitų dydžiai svyruoja nuo 0,5 μm iki 3 μm . Tačiau iš SEM nuotraukų buvo pastebėta, jog Fe-Co/C kompozitai yra dalinai susiaglomeravę, o molekulės, kurios nesusiaglomeravo, yra vos įžvelgiamos pro naudojamą prietaisą, kas leidžia teigti, jog jų dydis yra labai mažas, galimai net nano dydžių eilės. Nusodintos kompozitų įkrovos yra pateiktos 2 lentelėje.
2. Nustatyta, kad suformuoti katalizatoriai pasižymi kataliziniu aktyvumu vandenilio ir deguonies išsiskyrimo reakcijoms. Šie katalizatoriai išlieka stabilūs keliant temperatūrą ir netgi veikia efektyviau, t.y. esant 55°C temperatūrai srovės tankio vertės pradeda augti, esant mažesnėms skleidžiamo elektrodo potencialo verčtėms (deguonies išsiskyrimo reakcijos atveju) ir pasižymi didesnėmis srovės tankio vertėmis, esant -1,5V elektrodo potencialo vertėi (vandenilio išsiskyrimo reakcijos atveju).
3. Suformuoti katalizatoriai yra perspektyvios ir katalitiškai aktyvios medžiagos, kurios gali būti panaudojamos kaip anodo ir katodo medžiagos vandens skaldymo reakcijos elektrocheminės celės elementuose.

GELEŽIES-KOBALTO KOMPOZITŲ TAIKYMAS VANDENS SKALDYMO REAKCIJAI

Dovydas Vdovinskis

Magistrinis darbas

Vilniaus Universitetas

Chemijos ir geomokslų fakultetas

Chemijos institutas

Analizinės ir aplinkos chemijos katedra

SANTRAUKA

Mes gyvename pasaulyje, kuriame sparčiai didėja elektroninių prietaisų gamybos paklausa, o tuo pačiu ir kuro, iš kurio išgaunama energija, kaina. Dėl to yra labai svarbu sukurti pigų ir didelį energijos kiekį turintį nešiojamą generatorių. Norint tai įgyvendinti stengiamasi rasti iškastinio kuro alternatyvų, kurios yra ne tik atsinaujinančios, bet ir ekologiškos. Viena iš galimų alternatyvų - kuro elementai. Deja, kuro elementų naudojimą riboja milžiniškos efektyviausių katalizatorių sąnaudos ir kainos. Siekiant įveikti šiuos apribojimus, privalu sumažinti katalizatoriaus gamybos sąnaudas ir padidinti jų katalizinį efektyvumą, tad yra stengiamasi suformuoti pigesnius naujus katalizatorius iš įvairių kompozitų, kurie prilygtų efektyviausiems katalizatoriams, tokiems kaip platina. Nauji efektyvūs katalizatoriai gali padidinti kuro elementų efektyvumą ir suteikti daugiau galimybių juos praktiškai naudoti. Tokie katalizatoriai galėtų būti formuojami iš Fe ir Co kompozitų.

Pagrindiniai šio darbo tikslai – suformuoti Fe-Co kompozitus mikrobangų sintezės būdu ir iširti jų elektrokatalizinį aktyvumą vandenilio ir deguonies išsiskyrimo reakcijoms.

Katalizatoriai, pagaminti iš Fe-Co ir Fe-Co/C kompozitų, buvo susintetinti naudojant mikrobangų sintezės metodą. Katalizatoriaus dalelių forma ir dydis iširti naudojant skenuojančią elektroninę mikroskopiją. Susintetintų katalizatorių sudėtis nustatyta naudojant indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopiją. Paruoštų katalizatorių elektrocheminis aktyvumas tirtas vandenilio ir deguonies išsiskyrimo reakcijoms šarminėje terpėje naudojant ciklinę ir linijinę skenuojančiąją voltamperometriją.

Nustatyta, kad suformuotų Fe-Co ir Fe-Co/C kompozitų dalelių dydis, nusodintų ant stiklo anglies elektrodo, svyruoja nuo 0,5 iki 3 μm . Nusodintos Fe ir Co įkrovos yra nuo 0,158 iki 3,55 mg/cm^2 bei nuo 0,0637 iki 2 mg/cm^2 atitinkamai. Nustatyta, kad Fe-Co ir Fe-Co/C katalizatoriai pasižymi elektrokataliziniu aktyvumu vandenilio ir deguonies išsiskyrimo reakcijoms bei išlieka stabilus laike.

APPLICATION OF IRON-COBALT COMPOSITES FOR WATER SPLITTING REACTION

Dovydas Vdovinskis

Graduation thesis for master's degree

Vilnius University

Faculty of Chemistry and Geosciences

Institute of Chemistry

Department of Analytical and Environmental Chemistry

SUMMARY

We live in a world where the production rate of electronic devices increases rapidly as well as the cost of fuels that produce the energy. The inevitable demand for cheap and high energy source portable generator becomes very important. Therefore, efforts are being made to find alternatives to fossil fuels, which are not only renewable, but also environmentally friendly. One of the possible alternatives hydrogen, which is produced during water splitting reaction. Unfortunately, the use of this reaction is limited by the huge cost of the most effective Pt catalysts. In order to overcome this constraint, other transitional metals are formed in various compositions, which also show effectiveness in catalytical properties, to replace the costly catalysts and create a good alternative to them. New efficient catalysts would increase the efficiency of fuel cells and provide more possibilities for their practical use. Main tasks of this thesis were to synthesize Fe-Co composites via the microwave synthesis method and investigate their electrochemical activity towards the hydrogen and oxygen evolution reactions.

Catalysts made from Fe-Co and Fe-Co/C composites were synthesized by means of microwave synthesis. The shape and size of catalyst particles were examined using a Scanning Electron Microscopy. The composition of the synthesized catalysts was determined using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy. The activity of the prepared catalysts was investigated towards the hydrogen and oxygen evolution reactions in an alkaline medium by means of cyclic and linear sweep voltammetry.

It has been determined that the size of synthesized particles of the Fe-Co and Fe-Co/C composites vary from 0,5 to 3 μm . The Fe and Co loadings in these composites vary from 0,158 to 3,55 mg/cm^2 and from 0,0637 to 2 mg/cm^2 respectively. It was found that the Fe-Co and Fe-Co/C catalysts show enhanced electrocatalytic activity towards the hydrogen and oxygen evolution reactions in an alkaline medium and are stable.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1]. "What is Reflux?". University of Toronto Scarborough - Chemistry Online. Retrieved October 21, 2017.
- [2]. R. Gedye et al., *Tetrahedron Lett.* 1986, **27**, 279.
- [3]. Arrhenius, S. A. (1889). "Über die Dissociationswärme und den Einfluß der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte". *Z. Phys. Chem.* **4**: 96–116.
- [4]. N. Leadbeater, *Chemistry World* 2004, **1**, 38.
- [5]. C. O. Kappe, A. Stadler, D. Dallinger, *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, **2nd Edition**, 2012, Wiley-VCH, Weinheim.
- [6]. E. Neas, M. Collins, *Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice* (Eds.: H. M. Kingston, L. B. Jassie) 1988, American Chemical Society, Washington, DC.
- [7]. C. George, M. Ammann, B. D'Anna, D.J. Donaldson, S.A. Nizkorodov, *Heterogeneous photochemistry in the atmosphere*, *Chem Rev*, **115** (2015), 4218-4258.
- [8]. Thoms, E.; Sippel, P.; et., al. (2017). "Dielectric study on mixtures of ionic liquids". *Sci. Rep.* **7** (1): 7463.
- [9]. John G. Hartnett, David Mouneyrac, Jerzy Krupka, Jean-Michel le Floch, Michael E. Tobar, Dominique Cros, *Microwave properties of semi-insulating silicon carbide between 10 and 40 GHz and at cryogenic temperatures*, *Journal of Applied Physics* **109** (2011), 064107.
- [10]. C. Lee, C. Lee, K. Shin, T. Song, H.Y. Jeong, D.Y. Jeon, H.M. Lee, *Ag₂S-CoS hetero-nanowires terminated with stepped surfaces for improved oxygen evolution reaction*, *Catal. Commun.* **129** (2019) 105749.
- [11]. T. Niyitanga, H. Kyung, *Hydrogen and oxygen evolution reactions of molybdenum disulfide synthesized by hydrothermal and plasma method*, *J. Electroanal. Chem.* **849** (2019) 113383.
- [12]. Y. Du, Z. Wang, H. Li, Y. Han, Y. Liu, Y. Yang, Y. Liu, L. Wang, *Controllable synthesized CoP-MP (M=Fe, Mn) as efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction at all pH values*, *Int. J. Hydrogen Energy.* **44** (2019) 19978–19985.
- [13]. M.A.Z.G. Sial, S. Baskaran, A. Jalil, S.H. Talib, H. Lin, Y. Yao, Q. Zhang, H. Qian, J. Zou, X. Zeng, *NiCoFe oxide amorphous nanohetrostructures for oxygen evolution reaction*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44** (2019) 22991–23001.
- [14]. L. Yang, G. Yu, X. Ai, W. Yan, H. Duan, W. Chen, X. Li, T. Wang, C. Zhang, X. Huang, J.S. Chen, X. Zou, *Efficient oxygen evolution electrocatalysis in acid by a perovskite with face-sharing IrO₆ octahedral dimers*, *Nat. Commun.* **9** (2018) 5236.
- [15]. Z. Lv, Y. Zhang, K. Wang, T. Yu, X. Liu, G. Wang, G. Xie, L. Jiang, *High performance of Co-P/NF electrocatalyst for oxygen evolution reaction*, *Mater. Chem. Phys.* **235** (2019) 121772.

- [16]. S. Anantharaj, S.R. Ede, K. Sakthikumar, K. Karthick, S. Mishra, S. Kundu, *ACS Catal*, **6** (2016) 8069–8097.
- [17]. C. Xiao, X. Lu, C. Zhao, *Chem Commun*, **50** (2014) 10122–10125.
- [18]. M. Yang, J. Dan, S.J. Pennycook, X. Lu, H. Zhu, Q. Xu, H.J. Fan, G.W. Ho, *Mater Horiz*, **4** (2017) 885–894.
- [19]. J. Yu, Y. Guo, S. She, S. Miao, M. Ni, W. Zhou, M. Liu, Z. Shao, *Adv Mater*, **30** (2018) 180 047 .
- [20]. Y. Guo, P. Yuan, J. Zhang, H. Xia, F. Cheng, M. Zhou, J. Li, Y. Qiao, S. Mu, Q. Xu, *Adv Funct Mater*, **28** (2018) 1805641.
- [21]. D. Voiry, H. Yamaguchi, J. Li, R. Silva, D.C.B. Alves, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, V.B. Shenoy, G. Eda, M. Chhowalla, *Nat Mater* **12** (2013) 850–855.
- [22]. Y. Yang, K. Zhang, H. Lin, X. Li, H.C. Chan, L. Yang, Q. Gao, *Acs Catal*, **7** (2017) 2357–2366.
- [23]. T. Zhu, L. Zhu, J. Wang, G.W. Ho, *J Mater Chem A* **4** (2016) 13916–13922.
- [24]. J.K. Kim, G.D. Park, J.H. Kim, S. Park, Y.C. Kang, *Small* **13** (2017) 170.
- [25]. H. Zhou, Y. Wang, R. He, F. Yu, J. Sun, F. Wang, Y. Lan, Z. Ren, S. Chen, *Nano Energy* **20** (2016) 29–36.
- [26]. Y. Wang, B. Kong, D. Zhao, H. Wang, C. Selomulya, *Nano Today* **15** (2017) 26–55.
- [27]. Y. Shi , B. Zhang , *Chem Soc Rev*, **45** (2016) 1529–1541.
- [28]. M. Yang, J. Wang, H. Wu, G.W. Ho, *Small* **14** (2018) 1703323.
- [29]. H. Wang, H. Lee, Y. Deng, Z. Lu, P. Hsu, Y. Liu, D. Lin, Y. Cui, *Nat Commun* **6** (2015) 7261–7268.
- [30]. B.E. Conway, B.V. Tilak, *Electrochim Acta*, **47** (2002) 3571–3594.
- [31]. L. V. Kozhitov, D. G. Muratov, V. G. Kostishin, V. I. Suslyayev, E. Yu. Korovin, and A. V. Popkova, *FeCo/C Nanocomposites: Synthesis, Magnetic and Electromagnetic Properties*, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, Vol. 62, No. 11, pp. 1499–1507.
- [32]. R. Nivetha, P. Kollu, K. Chandar, S. Pitchaimuthu, S.K. Jeong, A.N. Grace, *Role of MIL-53(Fe)/hydrated-dehydrated MOF catalyst for electrochemical hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline medium and photocatalysis*, *RSC Adv.* **9** (2019) 3215–3223.
- [33]. W. Li, G. Liu, J. Li, Y. Wang, L. Ricardez-Sandoval, Y. Zhang, Z. Zhang, *Hydrogen evolution reaction mechanism on 2H-MoS₂ electrocatalyst*, *Appl. Surf. Sci.* **498** (2019) 143869.
- [34]. Anantharaj S, Noda S, *Nickel selenides as pre-catalysts for electrochemical oxygen evolution reaction: A review*, *International Journal of Hydrogen Energy*.
- [35]. C. Rayment, S. Sherwin. *Introduction to Fuel Cell* (2003) 156.
- [36]. J. Larminie, A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. **2nd ed.** (2003) 433.

- [37]. S. Sundarrajan, S.I. Allakhverdiev, S. Ramakrishna, *Progress and perspectives in micro direct methanol fuel cell*, Int. J. Hydrogen Energy, **37** (10) (2012), pp. 8765-8786.
- [38]. A.S. Rao, D.V. Manjunatha, A. Jayarama, V.G. Achanta, S.P. Duttagupta, R. Pinto, *Power enhancement of passive micro-direct methanol fuel cells with self-sulfonation of P(VDF-TrFE) copolymer during lamination on Nafion membrane*, Int. J. Hydrogen Energy, **44** (57) (2019), 30375-30387.
- [39]. A.S. Rao, K.R. Rashmi, D.V. Manjunatha, A. Jayarama, S. Prabhu, R. Pinto, *Pore size tuning of Nafion membranes by UV irradiation for enhanced proton conductivity for fuel cell applications*, Int. J. Hydrogen Energy, **44** (42) (2019), 23762-23774.
- [40]. A.S. Rao, K.R. Rashmi, D.V. Manjunatha, A. Jayarama, R. Pinto, *Enhancement of power output in passive micro-direct methanol fuel cells with optimized methanol concentration and trapezoidal flow channels*, J. Micromech. Microeng., **29** (7) (2019).
- [41]. Y. Chang, Y. Qin, Y. Yin, J. Zhang, X. Li, *Humidification strategy for polymer electrolyte membrane fuel cells – a review*, Appl. Energy, **230** (July) (2018), 643–662.
- [42]. Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler, S.C. Cho, X.C. Adroher, *A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research*, Appl. Energy, **88** (2011), pp. 981-1007.
- [43]. K. Jiao, X. Li, *Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells*, Prog. Energy Combust. Sci., **37** (2011), 221-291.
- [44]. E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, Y. Takimoto, *Degradation study of MEA for PEMFCs under low humidity conditions*, Electrochem. Solid-State Lett., **7** (2004), A209.
- [45]. D.G. Sanchez, T. Ruiu, I. Biswas, M. Schulze, S. Helmly, K.A. Friedrich, *Local impact of humidification on degradation in polymer electrolyte fuel cells*, J. Power Sources, **352** (2017), 42-55.
- [46]. V. An, Y. Irtegov, *Tribological properties of nanolamellar MoS₂ doped with copper nanoparticles*, J. Nanomater. **4** (2014) 1–7.
- [47]. Y. Cai, X. Yang, T. Liang, L. Dai, L. Ma, G. Huang, *Easy incorporation of single-walled carbon nanotubes into two-dimensional MoS₂ for high-performance hydrogen evolution*, Nanotechnology. **26** (2014) 46.
- [48]. N. Liu, L. Yang, S.Wang, Z. Zhong, S. He, X. Yang, *Ultrathin MoS₂ nanosheets growing within an in-situ-formed template as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution*, J. Power Sources **275** (2015) 588–594.