

Vilniaus universitetas  
Fizikos fakultetas  
Cheminės fizikos institutas

Raminta Šakickaitė

NIKELIO IR JO LYDINIŲ KATALIZATORIŲ CHARAKTERIZAVIMAS IR PRITAIKYMAS  
VANDENS SKALDYMO REAKCIJOJE

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Gyvybės ir cheminės fizikos  
studijų programa

Studentė

Raminta Šakickaitė

Leista ginti

2024-05-22

Darbo vadovė

dr. Zita Sukackienė

Konsultantas

prof. habil. dr. Gediminas Niaura

Instituto direktorius

prof. dr. Darius Abramavičius

Vilnius 2024

# Turinys

<b>TURINYS</b> .....	<b>2</b>
<b>ĮVADAS</b> .....	<b>3</b>
<b>LITERATŪROS ANALIZĖ</b> .....	<b>5</b>
KATALIZATORIAI VANDENS SKALDYMO REAKCIJAI .....	5
CHEMINIS NUSODINIMAS.....	5
KATALIZATORIŲ ANALIZĖS METODAI (SEM IR EDS) .....	6
VANDENS SKALDYMO REAKCIJA.....	7
<i>Kinetika</i> .....	7
<i>HER mechanizmas</i> .....	9
<i>OER mechanizmas</i> .....	10
<b>METODINĖ DALIS</b> .....	<b>10</b>
MEDŽIAGOS .....	10
ĮRANGA.....	11
CHEMINIS NUSODINIMAS.....	11
<i>Tirpalų paruošimas</i> .....	11
<i>Katalizatoriaus paruošimas ir sintezė</i> .....	13
KATALIZATORIŲ ANALIZĖ .....	14
ELEKTROCHEMINIAI REGISTRAVIMAI.....	15
<i>Potenciostatas</i> .....	16
<i>Linijinė skenuojanti voltamperometrija</i> .....	18
<b>REZULTATAI</b> .....	<b>19</b>
CHEMINIS NUSODINIMAS.....	19
ENERGIJOS DISPERSINĖ RENTGENO SPEKTROSKOPIJA .....	20
SKENUOJANTI ELEKTRONŲ MIKROSKOPIJA .....	20
LINIJINĖ SKENUOJANTI VOLTAMPEROMETRIJA .....	22
<b>PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS</b> .....	<b>28</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>29</b>
<b>LITERATŪROS SĄRAŠAS</b> .....	<b>30</b>
<b>ANOTACIJA</b> .....	<b>33</b>

## Ivadas

Pasaulio populacijai išaugus iki daugiau nei 7.5 milijardų gyventojų [1] energetikos sektorius susiduria su iššūkiais. Išaugęs energijos poreikis, didėjanti klimato kaitos grėsmė, didelė priklausomybė nuo iškastinio kuro žaliavų. Atsižvelgus į kylančius iššūkius, 2015 m. Europos parlamentas sudarė energetikos sąjungos strategiją ir išskėlė 5 pagrindinius šios politikos tikslus [2], vienas iš jų ir ekonominės priklausomybės mažinimas nuo iškastinio kuro. Norint pasiekti šį tikslą naudojami įvairūs atsinaujinantys energijos šaltiniai - saulės, sausumos ir jūros vėjo, vandenynų ir vandens, biomasų ir biodegalų. 2021 m. Europos komisijos direktyvoje [3] pasiūlyta iki 2030 m. pasiekti energijos iš atsinaujinančių šaltinių išgavimą iki 40 %. Minėtoje direktyvoje siūloma imtis papildomų integracijų į energetikos sąjungos strategiją, tokių kaip - Vandenilio strategija. Vandenilio strategijos principas - naudojantis atsinaujinančio vandenilio gamyba ir naudojimu sumažinti išmetamo anglies dvideginio kiekius, taip išpildant Europos žaliojo kurso tikslus. 2022 m. Europos komisija išleido dokumentą [4], papildantį Europos žaliąjį kursą, kuriame iškeltas tikslas iki 2030 m. ES pagaminti 20 milijonų tonų atsinaujinančio vandenilio ir bent 10 milijonų tonų importuoti.

Vandenilio energija gali būti pritaikoma transporto priemonėse, kaip kuro elementai, į aplinką pašalindamos tik vandens garus. Taip pat vandenilio technologija leidžia kaupti atsinaujinančios energijos perteklių, elektrolizės būdu paverčiant elektrą vandeniliu, o prireikus vandenilį paversti į elektros energiją [5]. Nepaisant teigiamų šios technologijos aspektų, vandenilio gamyba elektrolizės metodu išlieka brangi dėl aukštos elektros, kurios reikia elektrolizės reakcijai vykdyti, kainos ir mažo efektyvumo. 95% pasaulio vandenilio energijos pagaminama metano reformavimo garais metodu, kuriame naudojamos metano gamtinės dujos, o susidarę antriniai reakcijos produktai – anglies monoksidas ir anglies dvideginis [6].

Atsižvelgiant į Europos sąjungos iškeltus tikslus, viena iš švarios energijos technologijų krypčių, kuriai skiriama pirmenybė mokslinėje veikloje, yra vandens skaldymo reakcija, skirta vandenilio gamybai, ir joms naudojami katalizatoriai. Šiame darbe pirmą kartą cheminio nusodinimo metodu susintetinti NiFeP katalizatoriai su 4, 8 ir 12 at% elementine Fe sudėtimi ir atliktas jų tarpusavio palyginimas.

**Darbo tikslas** - nustatyti optimalias NiFeP katalizatorių sintezės sąlygas, charakterizuoti katalizatorius ir nustatyti jų katalitinį aktyvumą vandens skaldymo reakcijoje.

### Uždaviniai:

1. Naudojant cheminio nusodinimo metodą atlikti kokybiškų NiFeP katalizatorių sintezę.
2. Naudojant energijos dispersinės Rentgeno spektroskopijos metodą (EDS) nustatyti susintetintų NiFeP katalizatorių elementinę sudėtį.

3. Naudojant skenuojančios elektronų mikroskopijos (SEM) metodą nustatyti susintetintų NiFeP katalizatorių paviršiaus morfologiją.
4. Naudojant elektrocheminį linijinės skenuojančios voltamperometrijos (LSV) metodą nustatyti NiFeP katalizatorių katalitinį aktyvumą vandens skaldymo reakcijoje.

## Literatūros analizė

### Katalizatoriai vandens skaldymo reakcijai

Atlikta mokslinių straipsnių analizė, kuriuose apžvelgiamas cheminė katalizatorių sintezė ir katalizatoriai, efektyviausiai veikiantys vandens skaldymo reakcijoje. Analizuojant literatūrą buvo svarbu, jog katalizatorius efektyviai dalyvautų vandenilio skaldymo reakcijoje – HER (angl. *Hydrogen Evolution Reaction*). Ypatingai efektyviais katalizatoriais traktuojami Pt, Ru ir Ir [7], tačiau dėl šių metalų aukštos kainos ir išteklių trūkumo, ieškant alternatyvų, mokslininkai pradėjo tyrinėti pereinamuosius metalus. 1976 m. H. Miles ir M. A. Thomason [8] atliko 31 metalo katalitinio aktyvumo registravimus vandens skaldymo reakcijai rūgštinėje terpėje. Eksperimentas parodė jog pereinamųjų metalų eilėje HER aktyvumas išsidėsto atitinkamai  $Ni > Mo > Co > W > Fe > Cu$ . Remiantis šia informacija baigiamajame darbe nuspręsta sintetinti Ni ir Fe metalo jonų pagrindu paremtus katalizatorius. Dėl pakankamai plačiai ištyrinėtų NiFe katalizatorių nuspręsta ieškoti alternatyvų, cheminiu būdu nusodintiems katalizatoriams. Atliekant literatūros analizę išnagrinėta mokslinė publikacija [9], kurioje atliktas galvaninis NiFe, NiFeP ir NiFeS putų nusodinimas ir registruotas HER aktyvumas. Mokslinėje publikacijoje nustatyta, jog tarpusavyje lyginant NiFeP ir NiFeS katalizatorius, didesnis HER katalitinis aktyvumas aptinkamas NiFeP katalizatoriuje. Remiantis literatūra, nuspręsta baigiamojo darbo eksperimentinėje dalyje cheminės sintezės metodu sintetinti katalizatorius, kurių cheminė sudėtis būtų NiFeP. Y. Messaoudi et al. [10] 2022 m. išleistoje mokslinėje publikacijoje atliktas tyrimas, eksperimentuojant su NiFe moliniu santykiu katalizatoriuose ir HER aktyvumu. Mokslinėje publikacijoje naudoti 3 NiFe santykiai (Ni:Fe - 1:3, 1:1, 3:1), efektyviausiu moliniu santykiu HER reakcijoje nustatytas 3:1 NiFe katalizatorius.

Šiuo metu vis dar ieškoma efektyviausio, ekonomiškiausio ir tvariausio katalizatoriaus vandens skaldymo reakcijai atlikti. Mokslininkai siekia sukurti katalizatorius, kurie galėtų veikti mažuose viršįtampiuose, išlaikyti aktyvumą ir stabilumą realiomis eksploataavimo sąlygomis, būti nekenksmingi aplinkai per visą savo gyvavimo ciklą, o katalizatorių žaliavos būtų lengvai išgaunamos ir nebrangios.

### Cheminis nusodinimas

Cheminis nusodinimas, dar vadinamas autokatalitiniu nusodinimu, yra plačiai naudojamas metodas metalų katalizatoriams nusodinti ant įvairių substratų, nenaudojant išorinio energijos šaltinio. Šis procesas apima metalo jonų redukciją dengiamajame tirpale naudojant cheminį reduktorių. Literatūroje ypatingai plačiai cituojama Glenn O. Mallory ir Juan B. Hajdu 1990 m. išleista knyga „Cheminio dengimo pagrindai ir pritaikymas“ (versta iš anglų kalbos) [11]. Knygoje aptariami

cheminio nusodinimo pagrindai, galimų katalizatorių tipai, cheminių tirpalų paruošimas, nusodinimo mechanizmai, veiksniai turintys įtakos dengimo procesui. Cheminiam nusodinimui atlikti reikalingi keli pagrindiniai komponentai: pirminis metalo jonų šaltinis, ligandas ir reduktorius. Pirminis metalo jonų šaltinis įprastai stabilizuojamas naudojant kompleksuojantį agentą (ligandą), kuris apsaugo nuo homogeninio metalo jonų nusėdimo, kai į reakciją pridedamas reduktorius. Esant homogeniniams metalų jonams – susidaro nepageidaujamos nuosėdos, nusėdančios ant indo sienelių. Naudojami stabilizatoriai, gali būti šie [11]: VI grupės elementai (S, Se, Te); junginiai su deguonimi (pvz.:  $\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ); sunkiųjų metalų katijonai (pvz.:  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ) ar nesočiosios organinės medžiagos (pvz.: glicinas, natrio citratas).

Remiantis Glenn O. Mallory ir Juan B. Hajdu [11] literatūra, svarbus cheminio nusodinimo tirpalo komponentas – reduktorius. Reduktoriai šiame procese palengvina metalo jonų redukciją iš cheminio tirpalo ant substrato (katalizatoriaus) paviršiaus. Būtent reduktorius leidžia atlikti katalizatoriaus sintezę nenaudojant elektros srovės šaltinio, priešingai nei galvaninio dengimo atveju. Reduktoriaus pasirinkimas priklauso nuo norimų dengimo sąlygų ir dengiamo paviršiaus. Cheminiam dengimui įprastai naudojami formaldehido, natrio hipofosfito, dimetilborano, hidrazino reduktoriai. Formaldehidui dalyvaujant reakcijoje vyksta oksidacija, susidarant metano rūgščiai [12]. Natrio hipofosfitas reakcijoje dalyvauja kaip hipofosfito šaltinis, atiduodantis elektronus redukuoti metalo jonus, šis reduktorius pasižymi efektyvumu atliekant cheminį nusodinimą ant nikelio, vario ir kobalto paviršių [13]. Dimetilboranas reaguodamas su vandeniu arba hidroksi jonais redukcijos reakcijoje išskiria vandenilio dujas, dažnai naudojamas atliekant cheminį dengimą tauriesiems metalams (pvz.: auksui, paladžiui). Hidrazinas yra stiprus reduktorius, reaguojantis su specifiniais, tokiais kaip tauriaisiais metalų jonais (pvz.: auksas, sidabras), reakcijos metu generuoja azoto dujas, kaip šalutinį produktą [14].

### **Katalizatorių analizės metodai (SEM ir EDS)**

SEM – skenuojanti elektronų mikroskopija leidžia tyrinėti cheminių būdų nusodintus katalizatorius išlaikant aukštą rezoliuciją. Prie SEM metodo vystymosi prisidėjo ne vienas mokslininkas, tačiau labiausiai išskiriami vystymosi etapai – 1938 m. mokslininko V. Ardenne patobulintas transmisijos elektronų mikroskopas (TEM), pridėdamas prie įrangos skenuojančią ritę. Atlikti patobulinimai nebuvo pritaikyti komercijoje, dėl V. Ardenne laboratorijoje įvykusio sprogimo naudojant naująją SEM įrangą. 1942 m. V. K. Zworykin, J. Hillier ir R. L. Snyder pristatė SEM versiją, kurioje nustatytas antrinis elektronų emisijos topografinis kontrastas. 1952 m. C. Oatley kartu su studentais D. McMullan ir K. Smith papildė SEM įrangą elektrostatiu lęšiu, naudojant 40 kV įtampą, patobulintas signalo stiprinimas. 1965 m. SEM pavyko komercializuoti Cambridge Scientific Instruments Mark 1 pavadinimu “Stereoscan“. 1968 m. sėkmingai panaudota SEM ir EDS kombinacija, atliekant kietų

mėginių tyrimus [15]. Šiuo metu didžioji dalis gaminamų prietaisų yra integruoti, palaikant tiek EDS, tiek SEM sistemas, naudojantis kompiuterinėmis programomis ir grafika.

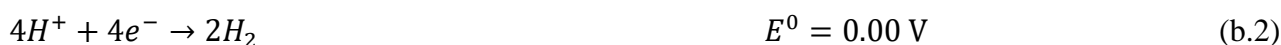
EDS - energijos dispersinė Rentgeno spektroskopijos metodas, naudojamas medžiagų elementinei analizei nustatyti. Rentgeno spindulių spektroskopijos koncepcija pradėjo vystytis XIX a. pabaigoje, kai 1895 m. W. C. Röntgen atrado Rentgeno spindulius ir tapo akivaizdu, kad Rentgeno energijos yra glaudžiai susijusios su jas skleidžiančių medžiagų atomine struktūra [16]. 1948 m. sukurtas pirmasis komercinis Rentgeno spektrometro prototipas. EDS metode elektronų spindulys nukreipiamas į mėginio paviršių, kur elektronų spindulys sąveikauja su mėginyje esančiais atomais, sukeldamas įvairias sąveikas, kaip – elastinė sklaida, neelastinė sklaida ir Rentgeno spinduliuotė. Elektronams susidūrus su atomais, vidiniame atomo sluoksnyje esantys elektronai yra išmušami ir jų vietą užima elektronai iš aukštesnio energijos lygmens. Išspinduliuoti Rentgeno spinduliai surenkami detektoriumi (įprastai silicio (Si) kristalu), kuris generuoja elektrinius signalus, proporcingu aptiktų Rentgeno spindulių energijai. Rentgeno spindulių energijos spektras analizuojamas naudojant specializuotą programinę įrangą. Kiekvienas elementas, esantis mėginyje, sukuria būdingas spektro smailes tam tikruose energijos lygiuose. Analizuojant šių smailių padėtis ir intensyvumą, galima nustatyti elementinę mėginio sudėtį [16].

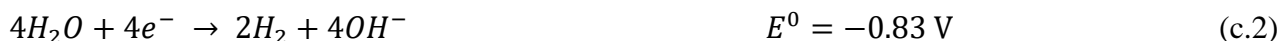
## Vandens skaldymo reakcija

Vandens skaldymo reakcija – viena iš plačiausiai ištyrinėtų elektrocheminių reakcijų. Vandens skaldymo reakcija skirstoma į deguonies išsiskyrimo reakciją (angl. *Oxygen Evolution Reaction* - OER) vykstančią ant anodo ir vandenilio išsiskyrimo reakciją (angl. *Hydrogen Evolution Reaction* - HER) vykstančią ant katodo. Šių reakcijų našumui didinti naudojami katalizatoriai, spartinantys reakcijos kinetiką.

### Kinetika

Įprastai vandens skaldymo reakcija charakterizuojama Tafelio parametrais: srovės tankiu ( $i$ ), Tafelio nuolinkio kampu ( $b$ ) ir viršįtampiu ( $\eta$ ) specifiniame srovės tankyje. OER ir HER reakcijos įprastai atliekamos rūgštinėje arba šarminėje terpėje siekiant sumažinti krūvio pernešimo nuostolius elektrocheminių procesų metu. Priklausomai nuo terpės, kurioje vyksta reakcija, galima išreikšti vandens skaldymą bendraja lygtimi (a), dviemis puslygtėmis rūgštinėje (b.1 – b.2) ir šarminėje (c.1 – c.2) terpėje [17]:





Esant standartinėms sąlygoms vandens skaldymo reakcijos termodinaminis potencialas grįžtamojo vandenilio elektrodo atžvilgiu (angl. *Reversible Hydrogen Electrode* – RHE) – 1.23 V.

Pagrindinis parametras katalizatoriaus efektyvumui įvertinti – viršįtampis,  $\eta$  (angl. *Overpotential*) nusakantis skirtumą tarp potencialo generuojant tam tikrą srovę ir termodinaminio potencialo (d), kurį nusako Nernsto lygtis (e).

$$\eta = E^0 - E_{pus.} \quad (\text{d})$$

$$E_{pus.} = E^0 - RT \ln Q \quad (\text{e})$$

$\eta$  – viršįtampis;  $E^0$  – potencialas;  $E_{pus.}$  – termodinaminis potencialas;  $T$  – temperatūra (K);  $Q$  – cheminės reakcijos koeficientas tarp oksiduotų ir redukuotų reagentų koncentracijų;  $R$  – dujų konstanta ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) [17].

Atliekant elektrocheminius registravimus vandens skaldymo reakcijose taip pat svarbu paminėti Arenijaus lygtį (f), nusakančią cheminės reakcijos greitį:

$$k \propto \exp\left(\frac{-Q^*}{RT}\right) \quad (\text{f})$$

$Q^*$  – reakcijos aktyvacijos energija;  $T$  – temperatūra (K),  $R$  – dujų konstanta. Reakcijos greitis gali būti registruojamas sugeneruota srove, kaip krūvis sugeneruotas per laiko vienetą.

Atliekant metalo elektrodų – katalizatorių analizės svarbus elektrinis dvigubas sluoksnis (angl. *Electrical Double Layer*), kuris susidaro tarp metalo ir elektrolito, formuodamas energijos barjerą. Šiame sluoksnyje vykstančios elektrocheminės reakcijos yra atsakingos už viršįtampio parametro kitimą.

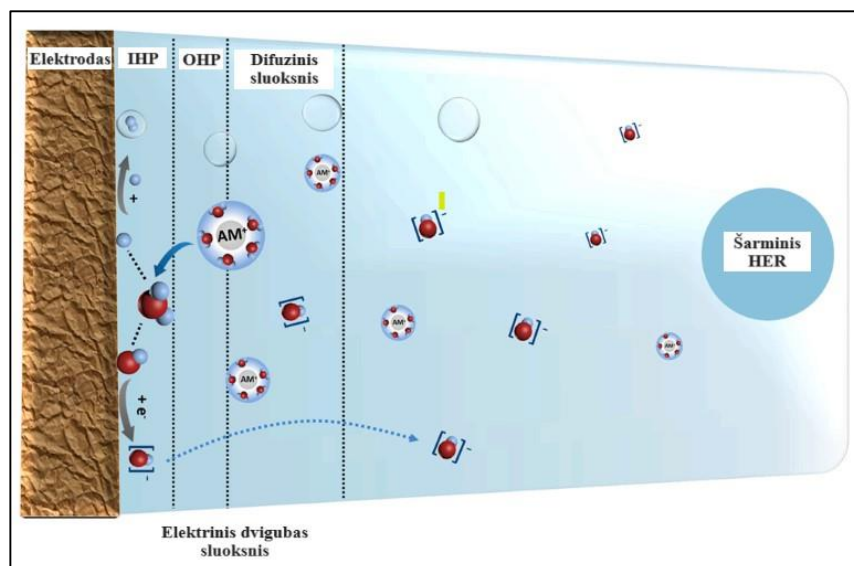
Elektrinis dvigubas sluoksnis susideda iš 3-ijų dalių: vidinės Helmholtz plokštumos (angl. *Inner Helmholtz plane* – IHP), išorinės Helmholtz plokštumos (angl. *Outer Helmholtz plane* – OHP) ir difuzinio sluoksnio (žr. 1 pav.). Svarbiausia šio mechanizmo dalis – vidinė Helmholtz plokštuma, kurioje yra ant elektrodo adsorbuotos jonų molekulės ir tarpiniai reakcijos produktai [18].

Vandens skaldymo reakcijoje pagrindinis parametras – Tafelio nuolydžio kampas apskaičiuojamas pagal Tafelio lygtį, kuri suteikia informacijos apie santykį tarp srovės ir viršįtampio vykstant oksidacijos arba redukcijos procesams ant elektrodo. Tafelio lygtis (g) išvedama iš anksčiau aptartos Nernsto ir Arenijaus lygties, įtraukiant Faradėjaus dėsnį ir elektrinio dvigubo sluoksnio simetrijos faktorių.

$$\eta_{a,k} = b_{a,k} \log\left(\frac{i_{a,k}}{i_{0,a} \text{ arba } i_{0,k}}\right) \quad (\text{g})$$

$b_{a,k}$  – anodo arba katodo Tafelio nuolinkio kampas;  $i_{a,k}$  – anodo arba katodo srovės tankis;  $i_{0,a}$  arba  $i_{0,k}$  – anodo arba katodo mainų srovės tankis [19].

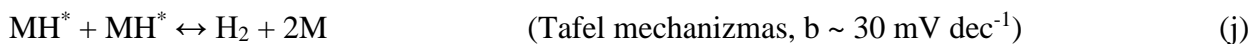
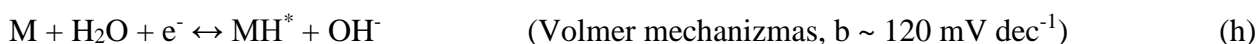




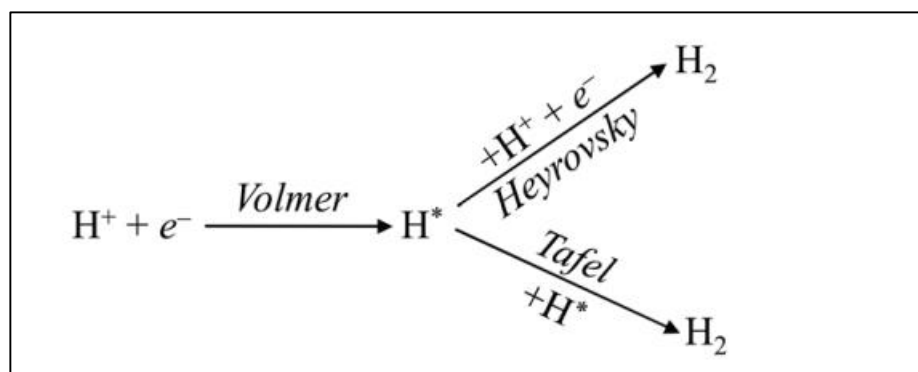
1 pav. Elektrinio dvigubo sluoksnio schema Vandenilio išsiskyrimo reakcijai šarminiame tirpale. Raudoni apskritimai – O, mėlyni apskritimai – H,  $AM^+$  - hidratuotas šarminių metalų katijonas. Pritaikyta pagal [18].

### HER mechanizmas

Vandenilio išsiskyrimo reakcija pagal gaunamą Tafelio nuolinkio kampą skirstoma į tris teorinius mechanizmus pagal elektrochemijos srityje pasižymėjusių mokslininkų pavardes – M. Volmer, J. Heyrovsky ir P.Tafel:



$M$  – katalizatorius,  $MH^*$  – adsorbuotas vandenilis ant katalizatoriaus paviršiaus [20]. Volmer mechanizmas referuoja į pirminę protonų adsorbiciją. Heyrovsky mechanizme adsorbuotas vandenilis reaguoja su protonu vandens sluoksnyje ir generuoja  $H_2$ . Tafel mechanizme du adsorbuoti vandenilio atomai reaguoja su protonais vandens sluoksnyje ir taip pat generuoja  $H_2$ . Dėl įvairaus Tafelio nuolinkio kampų pasiskirstymo, mechanizmai skirstomi į Volmer – Heyrovsky ir Volmer – Tafel mechanizmus [21] (žr. 2 pav.).



2 pav. Vandenilio išsiskyrimo reakcijos mechanizmai,  $H^*$  - adsorbuotas vandenilio atomas [21]

## OER mechanizmas

Deguonies išsiskyrimo reakcija (OER), kaip minėta anksčiau, vyksta ant anodo ir atlieka 4 elektronų pernašos procesą. OER skirstoma į du mechanizmus: deguonies gardelės palaikymo (angl. *Lattice oxygen-mediated* – LOM) ir adsorbato išsiskyrimo (angl. *Adsorbate evolution mechanism* – AEM) [22].

Deguonies gardelės palaikymo mechanizme reakcijoje tiesiogiai dalyvauja deguonis. Tokio tipo reakcijų teorinis apibrėžimas – pakankamai naujas, pademonstravęs savo veikimą dujinėje fazėje, dalyvaujant lydinių katalizatoriams [23]. Adsorbato išsiskyrimo mechanizmo metu, ant pereinamųjų metalų aktyviųjų paviršių vyksta deguonies turinčių adsorbatų katalitinė reakcija, kurią galima pavadinti – redukcijos reakcija.

## Metodinė dalis

### Medžiagos

- Aminoetano rūgštis (glicinas,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  99 %, Sigma-Aldrich,  $M = 75.07$  g/mol);
- Nikelio (II) sulfatas ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  99 %, Sigma Aldrich,  $M = 262.85$  g/mol);
- Natrio malonatas ( $\text{CH}_2(\text{COONa})_2 \geq 97.0$  %, Sigma Aldrich,  $M = 148.03$  g/mol);
- Natrio hipofosfitas ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \geq 99$  %, Sigma Aldrich,  $M = 87.98$  g/mol);
- Geležies (II) sulfatas ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  99 %, Sigma Aldrich,  $M = 278.01$  g/mol);
- Etilendiamintetraacto rūgštis (EDTA,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8 \geq 98$  %, Sigma Aldrich,  $M = 292.24$  g/mol);
- Natrio citratas ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \geq 99$  %, Sigma Aldrich,  $M = 294.10$  g/mol);
- Natrio hidroksidas (NaOH 98.8 %, Chempur,  $M = 40.00$  g/mol);
- Sieros rūgštis ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  95 %,  $\rho = 1,843$  g/cm<sup>3</sup>, Chempur,  $M = 98.08$  g/mol);
- Druskos rūgštis (HCl 35-38 %,  $\rho = 1,1655$  g/cm<sup>3</sup>, Chempur,  $M = 36.46$  g/mol);
- Druskos rūgštis (HCl 10 %, The Science Company, Inc. 7625 W. Hampden, Lakewood);
- Vienos kalkės ( $\text{CaMgO}_2$ , Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, Aichstetten, Germany);
- Vario lakštai (Cu-DHP, R240  $\geq 99.99\%$  , Lytagra, Lietuva);
- Paladžio tirpalas ( $\text{PbCl}_2$  98.5 %, Fisher Scientific, France);
- Kalio hidroksidas (90 %, AUS CHEM SOURCE,  $M = 56.11$  g/mol);
- Kalibracinis tirpalas 7.01 pH (Hanna Instruments);
- Kalibracinis tirpalas 11.00 pH (Hanna Instruments);
- Argono dujos (Linde Gas UAB);
- Dejonizuotas vanduo.

## Įranga

- Analitinės svarstyklės KERN ABJ 220-4M;
- Jonometras Hanna Instruments Microprocessor pH Meter pH 211;
- Termostatas LAUDA Alpha RA8;
- SEM ir EDS įranga, TM4000Plus Tabletop Microscope, HITACHI ir micsF+ x-stream-2 Oxford Instruments;
- Potenciostatas Ivium V01107 su programine įranga Nova (1.6.013);
- Uždara cėlė su 3 elektrodais: palyginamasis Ag/AgCl elektrodas, pagalbinis – Pt (1 cm × 1 cm) ir darbinis – analizuojamo katalizatoriaus elektrodas (1 cm × 1 cm);
- Ag/AgCl elektrodas (Metrohm);
- Platinos elektrodas (Metrohm);
- Duomenų analizės ir diagramų sudarymo programinė įranga SigmaPlot 10.0.

## Cheminis nusodinimas

### Tirpalų paruošimas

Cheminių tirpalų paruošimui naudotos aukšto grynumo medžiagos  $\geq 90.0\%$  (žr. skirsnį Medžiagos). Eksperimentiniam nikelio ir jo lydinių dengimui pasirinktos nikelio, geležies druskos ir natrio hipofosfitas, kaip reduktorius. Atliktuose eksperimentuose naudoti ligandai – aminoetano rūgštis, natrio malonatas, etilendiamintetraacto rūgštis ir natrio citratas, medžiagos atsakingos už jungimąsi prie centrinio metalo atomo ir koordinacinio komplekso sudarymą.

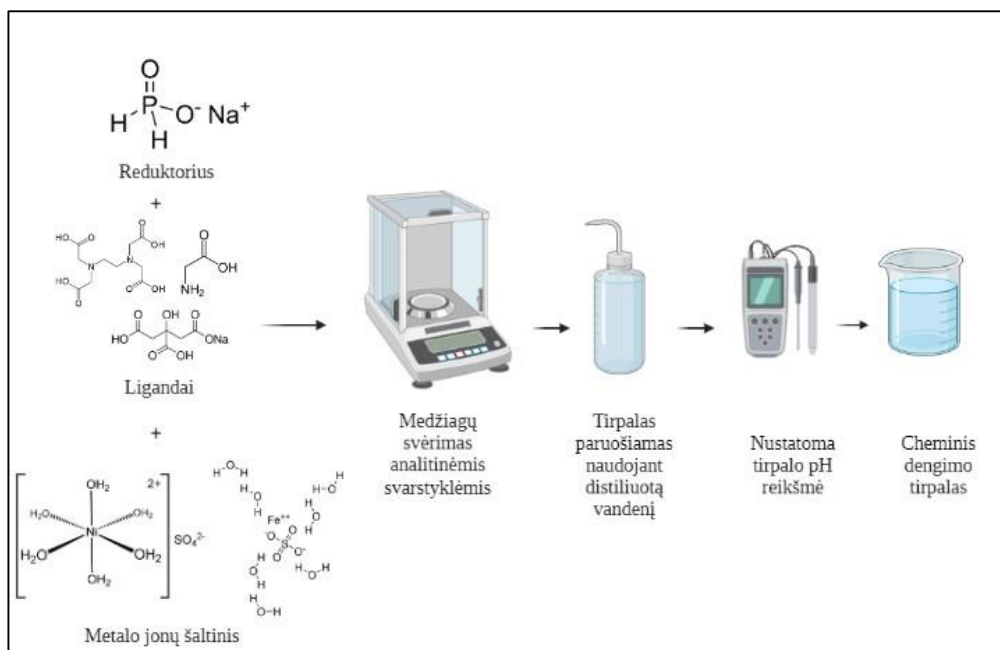
Tirpalų ruošimui medžiagų svėrimas atliktas analitinėmis svarstyklėmis KERN ABJ 220-4M (Vokietija, žr. 3 pav.). Tirpalų paruošimui naudotas distiliuotas vanduo. Tirpalų pH vertė reguliuota 20% natrio hidroksido ir sieros rūgšties tirpalais. Tirpalų pH registravimui naudotas jonometras Hanna Instruments Microprocessor pH Meter pH 211 (žr. 4 pav.) su stiklo elektrodu. pH metro kalibravimas atliktas 2 verčių buferiniuose tirpaluose (20-25 °C) – 7.01 ir 11.00 pH. Cheminio nusodinimo tirpalų pH nustatymas atliktas kambario temperatūroje (20-25 °C). Cheminis nusodinimas atliktas termostate palaikant pastovią 85 °C temperatūrą cheminiame tirpale (žr. 1 Lentelė). Pilna cheminio tirpalo paruošimo schema pavaizduota 5 pav.



3 pav. Analitinės svarstyklės KERN ABJ 220-4M.



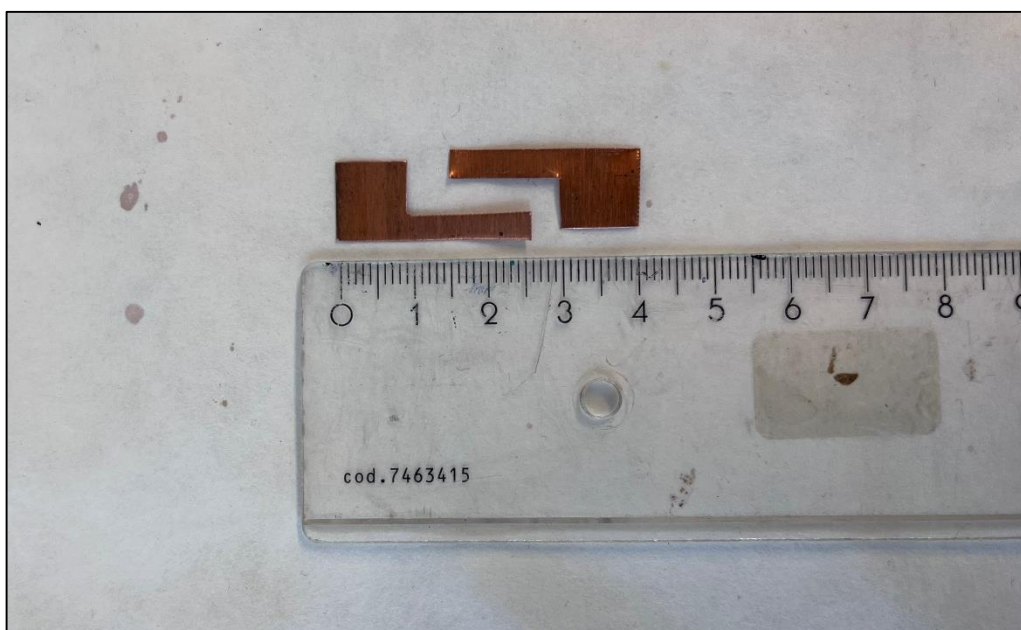
4 pav. pH registravimui naudotas jonometras Hanna Instruments Microprocessor pH Meter pH 211



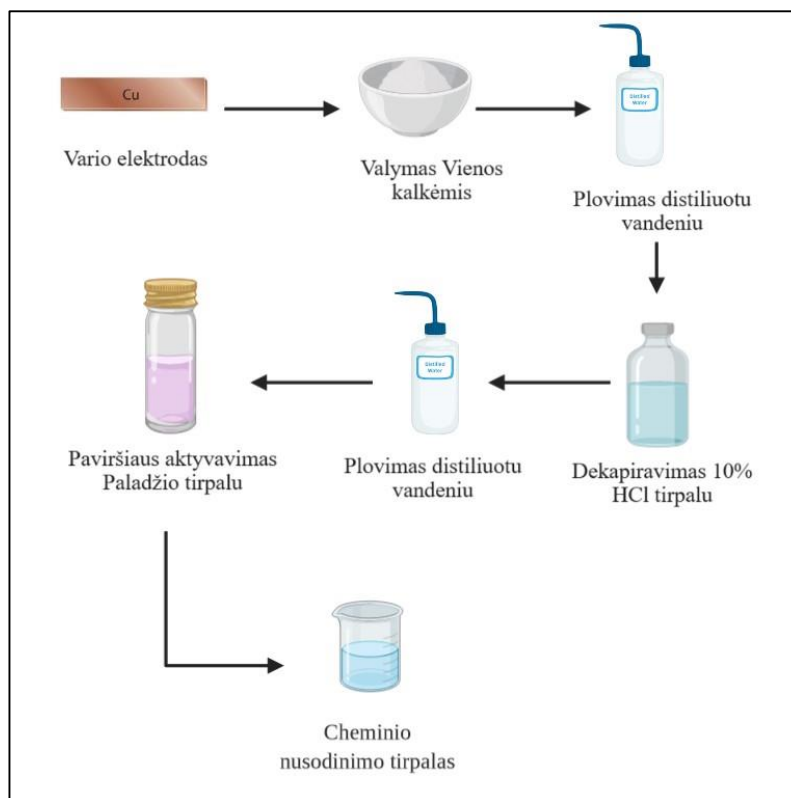
5 pav. Cheminio tirpalo paruošimo schema. Parengta autoriaus BioRender programa.

### Katalizatoriaus paruošimas ir sintezė

Cheminis NiFeP katalizatoriaus nusodinimas atliekamas naudojant vario (Cu) lakštus. Paruošiamos Cu plokštelės su kojele (1 cm × 1 cm, žr. 6 pav.). Prieš atliekant dengimą Cu lakštas valomas Vienos kalkėmis (CaMgO<sub>2</sub>), 1 min laikomos 10% druskos rūgšties tirpale (HCl, The Science Company, Inc.7625 W. Hampden, Lakewood) ir skalaujamos dejonizuotu vandeniu. Vario plokštelės aktyvuojamos Pd(II) jonais, panardinant 1 cm × 1 cm Cu katalizatorių į 0.5 gL<sup>-1</sup> PdCl<sub>2</sub> tirpale 10s ir skalaujamos dejonizuotu vandeniu. Aktyvuoti vario paviršiai panardinami į 85 °C temperatūros cheminį tirpalą termostate su atitinkamos koncentracijos dengimosi tirpalu (žr. 1 Lentelė). Pilna vario plokštelės dengimui paruošimo schema pavaizduota 7 pav.



6 pav. Vario (Cu) plokštelės dengimui paruošimo schema. Parengta autoriaus BioRender programa.



7 pav. Vario (Cu) plokštelės dengimui paruošimo schema. Parengta autoriaus BioRender programa.

### Katalizatorių analizė

Nikelio ir jo lydinių katalizatorių morfologinė ir cheminės sudėties analizė atlikta naudojant skenuojančią elektronų mikroskopiją (SEM) ir Rentgeno spindulių energijos dispersinę analizę (EDS), naudojant TM4000Plus Tabletop Microscope, HITACHI (Japonija) ir micsF+ x-stream-2 Oxford Instruments (Jungtinė Karalystė) įrangą (žr. 8 pav.). SEM gautos katalizatorių paviršių nuotraukos, nustatyta katalizatorių morfologija. EDS metodu nustatyta katalizatorių cheminė elementinė sudėtis.

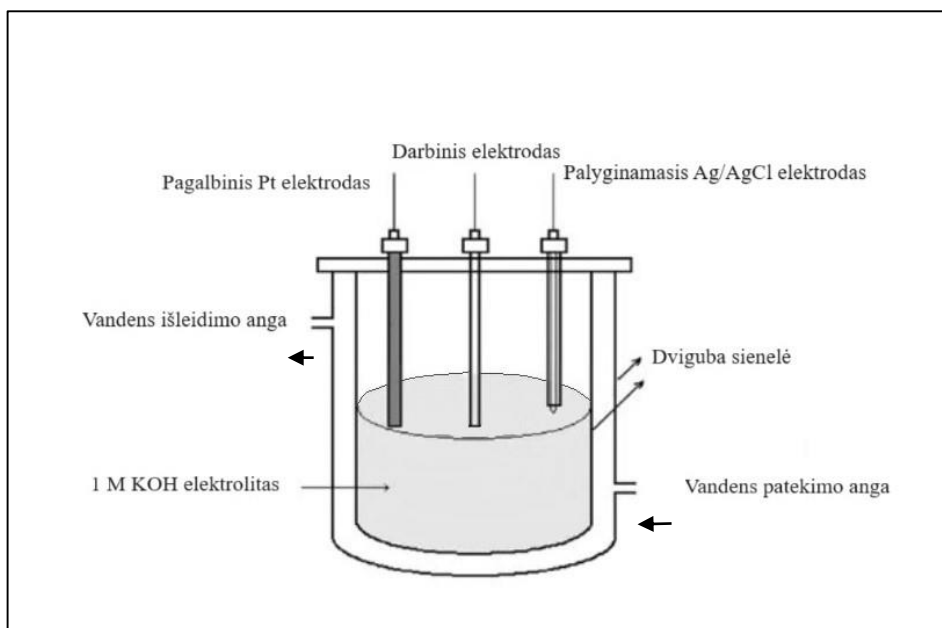


8 pav. TM4000Plus Tabletop Microscope HITACHI (SEM, dešinėje) ir micF+ x-stream-2 Oxford Instruments (EDS, kairėje) naudota įranga

### **Elektrocheminiai registravimai**

Katalizatorių analizei naudotas linijinės skenuojančios voltamperometrijos metodas, naudojant potenciostatą, deaeracijai ir temperatūros palaikymui pritaikytą trijų elektrodų, dviejų sienelių elektrocheminę celę. Elektrocheminės celės komponentai (žr. 9 pav.): palyginamasis Ag/AgCl elektrodas, pagalbinis – Pt (1 cm × 1 cm) ir darbinis – analizuojamo katalizatoriaus elektrodas (1 cm × 1 cm). HER ir OER reakcijoms naudotas 1 M KOH elektrolitinis tirpalas, paruoštas naudojant dejonizuotą vandenį. Uždara celė pripildoma 1 M KOH elektrolitiniu tirpalu, elektrodai įmerkiami į celę ir celė sandariai uždaroma. Uždara celė prijungiama prie potenciostato ir termostato, užtikrinamos tinkamai sujungtos jungtys. Analizė atliekama 4-iose temperatūrose (25, 35, 45 ir 55 °C), prieš kiekvieną registravimą atliekama deaeracija Argono dujomis iš elektrolito pašalinant ištirpusias dujas. Analizei naudojamoje Nova programinėje įrangoje pasirenkamas pastovus potencialo skleidimo greitis (0.002 Vs<sup>-1</sup>) ir nustatomos potencialo ribos priklausomai nuo reakcijos tipo – oksidacijos (0.0 - 1.0 V) arba redukcijos (-1.5 – 0.0 V).

Sugeneruotos voltamperogramos ir duomenys apdorojami SigmaPlot 10.0 programine įranga, apskaičiuojami Tafelio nuolinkio kampai vadovaujantis anksčiau aptarta Tafelio lygtimi (g).



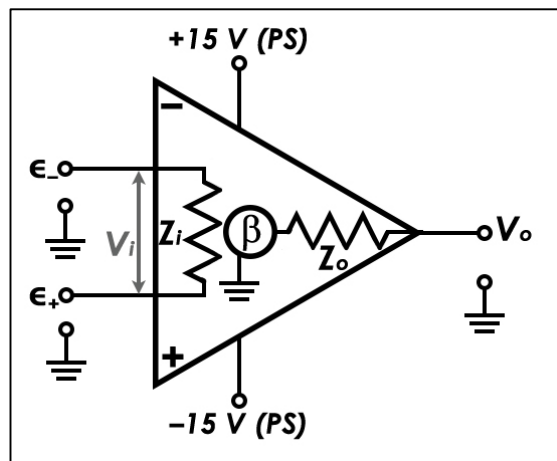
9 pav. Dviejų sienelių elektrocheminio registravimo celės schema. Palyginamasis – Ag/AgCl elektrodas, pagalbinis – Pt elektrodas ir darbinis – analizuojamo katalizatoriaus elektrodas. Pritaikyta pagal [24].

### Potenciostatas

Potenciostatas – analitinis instrumentas sukurtas kontroliuoti darbinio elektrodo potencialą kelių elektrodų elektrocheminėje celėje. Potenciostatą sudaro vidinės grandys, leidžiančios generuoti ir registruoti potencialus bei sroves. Išoriniai potenciostato laidai sujungia potenciostatą kartu su elektrochemine cele, įprastai 3-ųjų elektrodų sistema: palyginamuoju, pagalbiniu ir darbiniu. Pagrindinis vidinės potenciostato sistemos komponentas – operacinis stiprintuvas (angl. *Operational amplifier*, trumpinys *op-amp*). Schematiškai (žr. 10 pav.) operacinis stiprintuvas vaizduojamas kaip pasviręs trikampis su dviemis įvesties ir vienu išvesties tašku. Įvesties įtampa ( $V_i$ ) yra skirtumas tarp dviejų potencialo įvesčių ( $\epsilon_+$  ir  $\epsilon_-$ ), kurios priklausomos nuo žeminimo potencialo. Stiprintuvo atvirosios grandinės stiprinimas yra skaliarinis koeficientas ( $\beta$ ), kurio stiprinimas  $10^5 - 10^6$ . Išvesties įtampa ( $V_0$ ) yra lygi skaliariniam koeficientui ir įvesties įtampos skirtumui:

$$V_0 = -\beta(\epsilon_- - \epsilon_+) = -\beta V_i \quad (k)$$





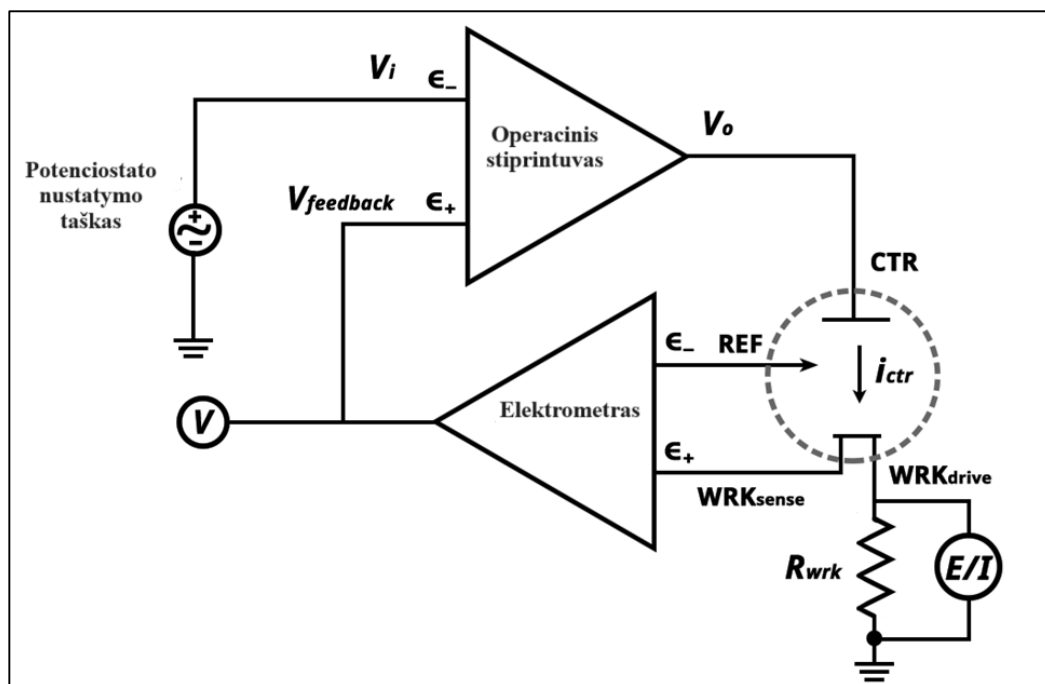
10 pav. Operacinio stiprintuvo schema. PS - maitinimo šaltinis (angl. Power Supply) [25]

Pilna potencio stato schema pavaizduota 11 pav. Potencio state nustatoma įvesties įtampa ( $V_i$ ), įeinanti į invertuojančią įvestį ( $\epsilon_-$ ) operaciniame stiprintuve. Išvesties įtampa ( $V_o$ ) jungiasi su pagalbinio elektrodo (CTR). Palyginamasis (REF) ir darbinis ( $WRK_{sense}$ ) elektrodai jungiasi prie elektrometro. Išvesties įtampa ( $V_{feedback}$ ) iš elektrometro keliauja į voltmetrą ir neinvertuojančia įvestį ( $\epsilon_+$ ) operaciniame stiprintuve. Darbinis elektrodas ( $WRK_{drive}$ ) jungiasi prie įžeminto rezistoriaus ( $R_{wrk}$ ). Voltmetras (E/I) registruoja potencialą  $R_{wrk}$  ir verčia jį į srovės vienetą.  $WRK_{sense}$  ir  $WRK_{drive}$  jungiasi prie darbinio elektrodo. CTR, REF  $WRK_{sense}$  ir  $WRK_{drive}$  – potencio stato jungtys prie elektrocheminės celės.

Potencio status tiesiogiai neregistruoja darbinio elektrodo srovės, šis metodas registruoja įtampą ties rezistoriumi  $R_{wrk}$  (tarp  $WRK_{drive}$  ir įžeminimo potencialo). Srovė apskaičiuojama pagal Omo dėsnį:

$$i = \frac{V}{R_{wrk}} \quad (1)$$

$i$  – srovė,  $V$  – įtampa ir  $R_{wrk}$  – rezistorius tarp  $WRK_{drive}$  ir įžeminimo potencialo. Srovė registruojama voltmetro (E/I) skersai  $R_{wrk}$ , potencialas registruojamas elektrometro (V) [25].



11 pav. Potenciostato schema. Pritaikyta pagal [25].

### Linijinė skenuojanti voltamperometrija

Pirmosios linijinės skenuojančios voltamperometrijos (LSV) užuomazgos – poliarografija ir gyvsidabrio lašo elektrodo atradimas [26] publikuotas 1922 m. J. Heyrovsky už kurį 1959 m. mokslininkui įteikta Nobelio premija chemijos srityje. Šis atradimas leido vystyti stacionarių elektrodų voltamperometrijoje metodus, tokiems kaip ciklinė ir linijinė skenuojanti voltamperometrija [27].

Linijinė skenuojanti voltamperometrija – potenciostatinis metodas, prilyginamas vieno segmento ciklinei voltamperometrijai. LSV potencialas tarp darbinio ir palyginamojo elektrodo brėžiamas kaip tiesė laike. Linijinės skenuojančios voltamperometrijos tyrimams atlikti naudojama celė su elektrolitu (rūgštiniu arba šarminiu) ir trimis elektrodais: darbinium, palyginamuoju, pagalbinium. Celė su elektrodais prijungiama prie potenciostato.

Įprastai celėje naudojamas elektrolitas OER ir HER reakcijoms yra vienodas. Esant skirtingos aplinkos elektrolitams OER ir HER reakcijų rezultatai tampa komplikuoti ir juos sunku apdoroti. Taip pat renkantis vieną elektrolitą, sumažėja eksperimento kaina [19].

## Rezultatai

Baigiamajame darbe atliktas daugiau nei 40-ies katalizatorių cheminis nusodinimas, charakterizavimas SEM ir EDS metodais, vandens skaldymo reakcijos tyrimai. Po atliktos NiFeP katalizatorių sintezės ir charakterizavimo SEM ir EDS metodais atrinkti 3 stabiliausi ir kokybiškiausi katalizatoriai, įvardinti kaip Ni<sub>85</sub>Fe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>, Ni<sub>80</sub>Fe<sub>8</sub>P<sub>12</sub> ir Ni<sub>75</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>12</sub><sup>1</sup>. Cheminis nusodinimas ir vandens skaldymo reakcija kiekvienam katalizatoriui atlikta po 3 kartus, norint užtikrinti gautų rezultatų atsikartojamumą.

### Cheminis nusodinimas

Atliktas NiFeP cheminis metalų nusodinimas ant vario (1 cm × 1 cm) plokštelės. Cheminiam nusodinimui atlikti naudotai - natrio hipofosfito reduktorius, ligandai, nikelio ir geležies jonų šaltiniai (žr. poskyrį Medžiagos). Cheminis metalų nusodinimas atliktas keičiant cheminio nusodinimo parametrus: reagentų koncentracijas, pH, temperatūrą ir dengimo laiką. Po atliktos katalizatorių sintezės ir charakterizavimo SEM ir EDS metodais atrinktos 3-ijų stabiliausių ir kokybiškiausių katalizatorių sintezės sąlygos ir jomis susintetini katalizatoriai, įvardinti kaip Ni<sub>85</sub>Fe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>, Ni<sub>80</sub>Fe<sub>8</sub>P<sub>12</sub> ir Ni<sub>75</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>12</sub> (žr. 1 Lentelė). Pagrindinis analizuojamų katalizatorių skirtumas - geležies (II) sulfato koncentracija tirpale ir terpės pH cheminės sintezės procese.

Reagentai, sąlygos	Katalizatoriai		
	Ni <sub>85</sub> Fe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	Ni <sub>80</sub> Fe <sub>8</sub> P <sub>12</sub>	Ni <sub>75</sub> Fe <sub>12</sub> P <sub>12</sub>
	Reagento koncentracija, molL <sup>-1</sup>		
Aminoetano rūgštis	0.400	0.400	0.400
Nikelio (II) sulfatas	0.107	0.107	0.107
Natrio malonatas	0.098	0.098	0.098
Natrio hipofosfitas	0.301	0.301	0.301
Geležies (II) sulfatas	<b>0.054</b>	<b>0.022</b>	<b>0.054</b>
Etilendiamintetraacto rūgštis	0.070	0.070	0.140
Natrio citratas	0.150	0.150	0.150
pH	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
t, min	15	15	15
T, °C	85	85	85

1 Lentelė Ni<sub>85</sub>Fe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>, Ni<sub>80</sub>Fe<sub>8</sub>P<sub>12</sub> ir Ni<sub>75</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>12</sub> cheminės sintezės sąlygos.

<sup>1</sup> Indeksai esantys prie NiFeP identifikuoja katalizatorių elementinę sudėtį atominiais procentais (žr. 2 Lentelė), dėl matematinio apvalinimo taisyklės Ni<sub>85</sub>Fe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> ir Ni<sub>75</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>12</sub> katalizatorių indeksų aritmetinė sudėtis nėra 100.

## Energijos dispersinė Rentgeno spektroskopija

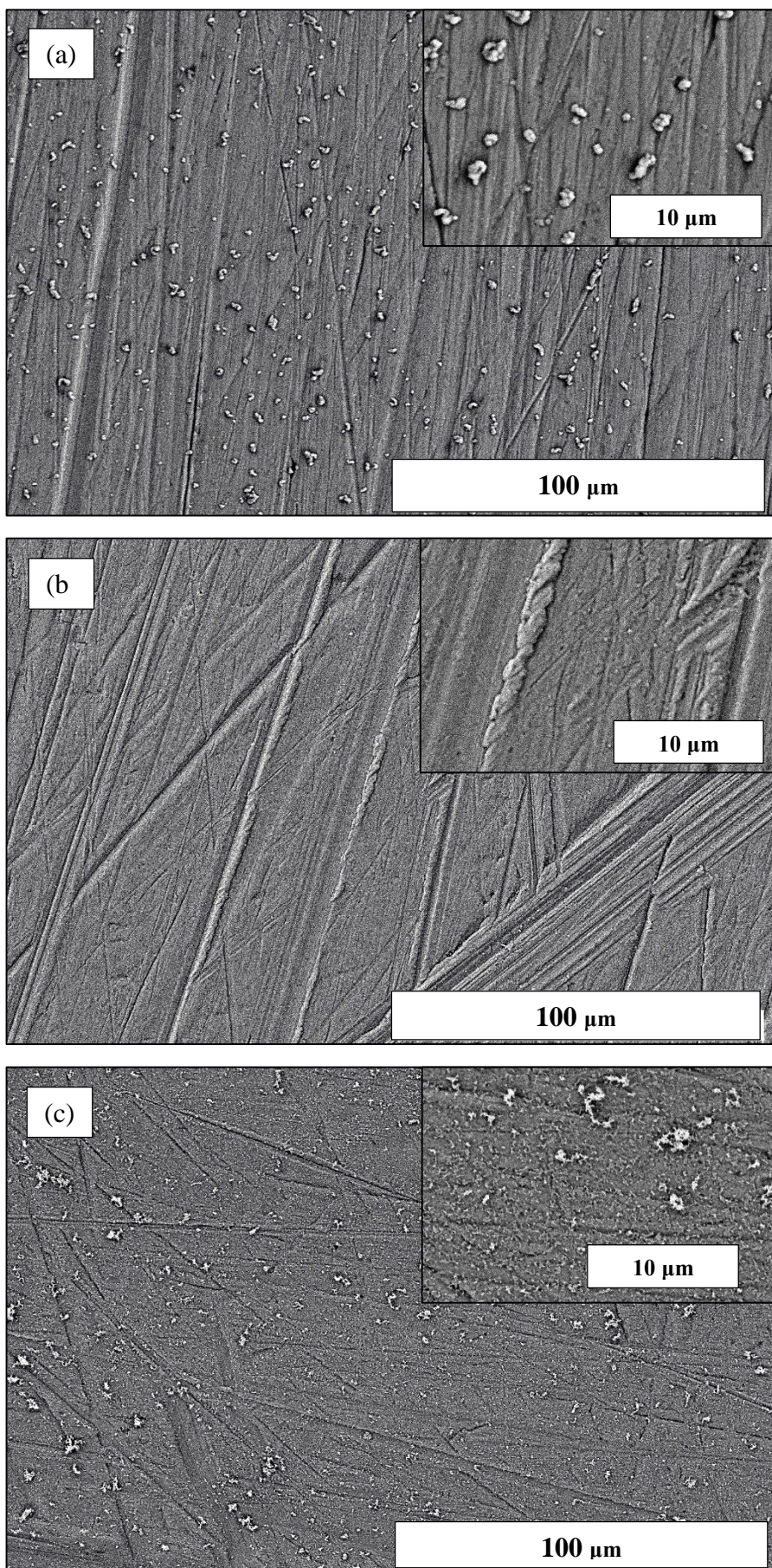
Energijos dispersinė Rentgeno spektroskopijos metodu nustatyta katalizatorių paviršiaus cheminė elementinė sudėtis atominiais procentais (at %) atliekant registravimus 3-jose bandinio zonoje, įvertinant standartinį nuokrypį (žr. 2 Lentelė).

Katalizatorius	Cheminė medžiaga, at. %		
	Ni	Fe	P
$\text{Ni}_{85}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$	$84.56 \pm 0.66$	$3.85 \pm 0.14$	$11.59 \pm 0.17$
$\text{Ni}_{80}\text{Fe}_8\text{P}_{12}$	$80.26 \pm 0.41$	$7.85 \pm 0.24$	$11.89 \pm 0.25$
$\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{12}\text{P}_{12}$	$75.48 \pm 0.70$	$12.42 \pm 0.14$	$12.10 \pm 0.22$

2 Lentelė  $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$ ,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_8\text{P}_{12}$  ir  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{12}\text{P}_{12}$  Energijos dispersinės Rentgeno spektroskopijos rezultatai.

## Skenuojanti elektronų mikroskopija

Katalizatorių paviršiaus morfologija ypatingai svarbi dėl sąlyčio, kontaktinio paviršiaus ploto bei aktyvių vietų, turinčių krūvį nustatymo. 11 paveiksle pateikiamos  $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$ ,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_8\text{P}_{12}$ ,  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{12}\text{P}_{12}$  10  $\mu\text{m}$  ir 100  $\mu\text{m}$  SEM nuotraukos.  $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  (12 pav. (a)) ir  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{12}\text{P}_{12}$  (12 pav. (c)) katalizatoriai pasižymi ovalios formos aglomeratais, grublėtu ir tolygiai pasiskirsčiusiu paviršiumi.  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_8\text{P}_{12}$  katalizatorius pasižymi tolygiai pasiskirsčiusiu paviršiumi, nuotraukoje (12 pav. (b)) stebimi tolygūs įbrėžimai, susidarę katalizatoriaus paruošimo etape, katalizatorių valant Vienos kalkėmis. Cheminio nusodinimo metodu išgautų katalizatorių dangose nestebimi skilimai, kurie identifikuotų nestabilias ir nekokybiškas dangas.

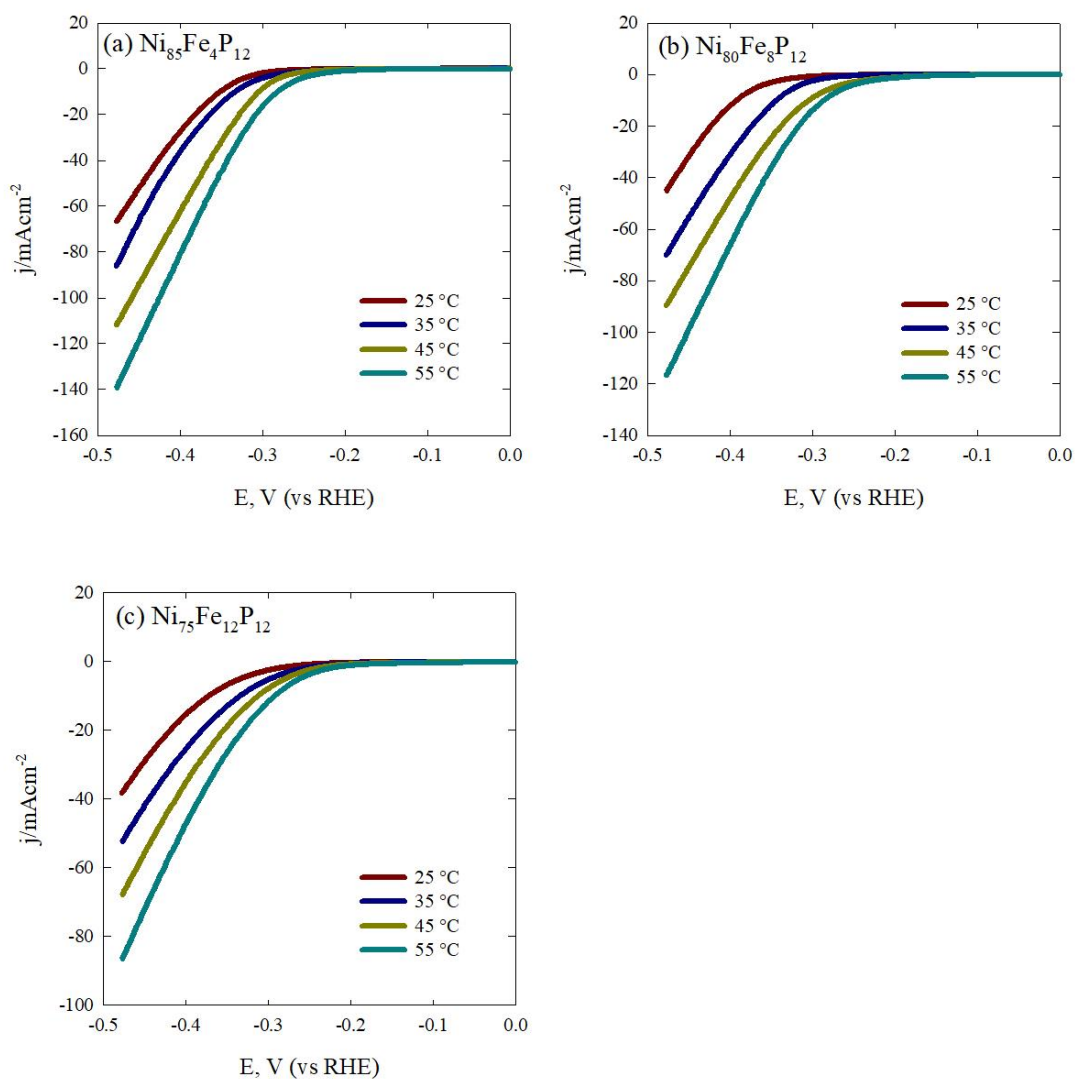


12 pav.  $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  (a),  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_8\text{P}_{12}$  (b),  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{12}\text{P}_{12}$  (c) katalizatorių 10 μm ir 100 μm SEM nuotraukos

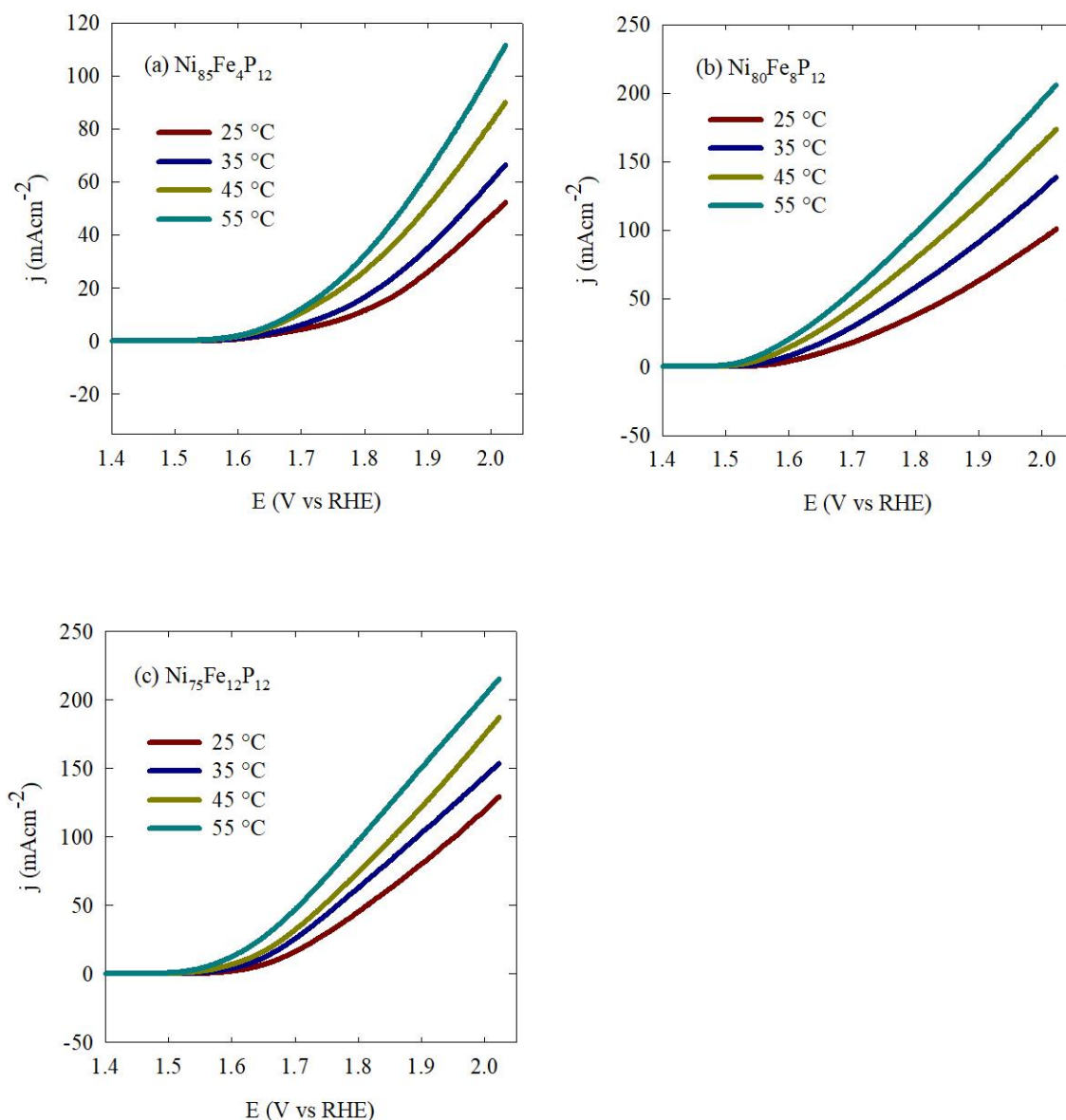
## Linijinė skenuojanti voltamperometrija

Linijinės skenuojančios voltamperometrijos metodu atliktos deguonies ir vandenilio išsiskyrimo reakcijos skleidžiant potencialą į teigiamą ir neigiamą pusę. Kiekvienam katalizatoriui reakcijos atliktos po 3 pakartojimus (diagramose vaizduojamoms kreivės – 3-ųjų registravimų vidurkis) temperatūroje 25-55 °C (keliant temperatūrą po 10 °C kiekvienoje reakcijoje), 2 mVs<sup>-1</sup> potencialo skleidimo greičiui ir esant šarminei 1M KOH terpei (žr. 13 pav. ir 14 pav.). Analizei atlikti naudotas palyginamasis Ag/AgCl elektrodas, gauti duomenys perskaičiuoti pagal grįžtamąjį vandenilio elektrodą (RHE). 25°C temperatūroje atliktas papildomas platinos (Pt) katalizatoriaus registravimas sistemoje (žr. 15 pav. ir 16 pav.). Pt katalizatoriaus registravimas atliktas norint palyginti sintezės metu gautus katalizatorius su plačiai naudojamu HER reakcijoje katalizatoriumi.

Didėjant temperatūrai 25 °C – 55 °C srovės tankis vandenilio reakcijoje didėja nuo 2.11 - 2.58 karto, o deguonies reakcijoje nuo 1.67 - 2.24 karto naudojant baigiamajame darbe analizuojamus katalizatorius.



13 pav. HER poliarizacijos kreivės  $Ni_{85}Fe_4P_{12}$  (a),  $Ni_{80}Fe_8P_{12}$  (b),  $Ni_{75}Fe_{12}P_{12}$  (c) 1M KOH, potencialo skleidimo greitis  $2 mV s^{-1}$ , temperatūrų intervalas 25-55 °C

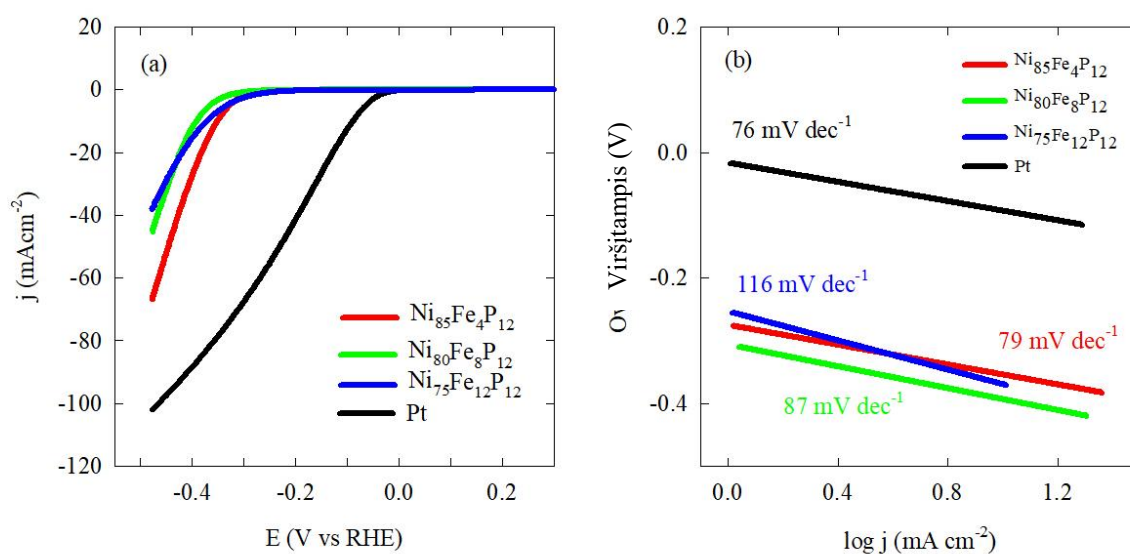


14 pav. OER poliarizacijos kreivės  $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  (a),  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_8\text{P}_{12}$  (b),  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{12}\text{P}_{12}$  (c) 1M KOH, potencialo skleidimo greitis  $2 \text{ mV s}^{-1}$ , temperatūrų intervalas 25-55 °C

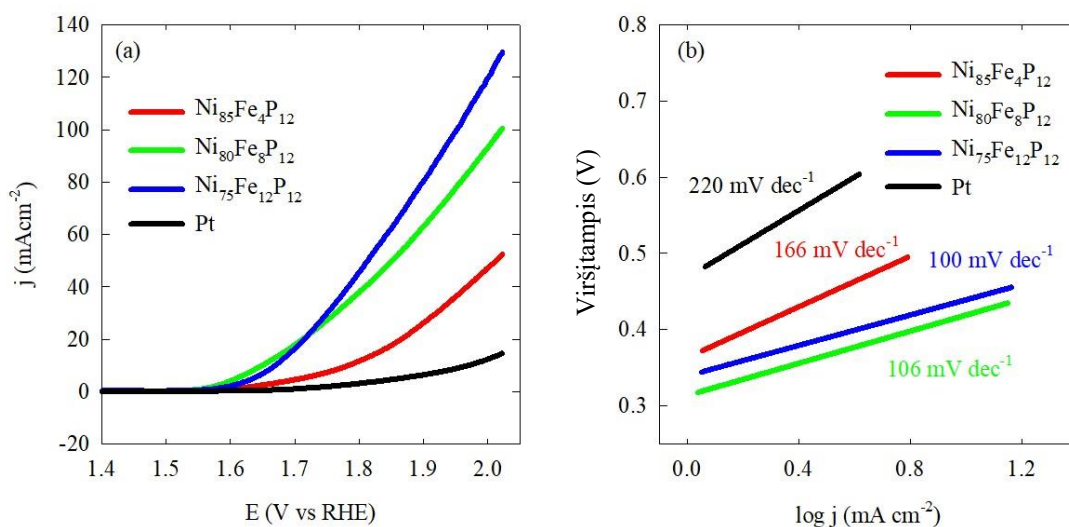
25°C temperatūros registravimams atlikta Tafelio nuolinkio kampo analizė vandenilio išsiskyrimo reakcijoje Pt –  $76 \text{ mV dec}^{-1}$ ,  $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  –  $79 \text{ mV dec}^{-1}$ ,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_8\text{P}_{12}$  –  $87 \text{ mV dec}^{-1}$ ,  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{12}\text{P}_{12}$  –  $116 \text{ mV dec}^{-1}$  (žr. 15 pav.). Gauti duomenys identifikuoja, jog mažėjant Fe kiekiui katalizatoriuje, mažėja ir Tafelio nuolinkio kampas, kuris leidžia numatyti, jog esant mažesniai nuolinkio kampui – gerėja reakcijos kinetika, mažas potencialo pokytis nulemia didesnę pasikeitimą srovės tankyje. Elektrocheminės celės sistemoje gautas Pt Tafelio nuolinkio kampas ( $76 \text{ mV dec}^{-1}$ ) palyginti labai panašus į  $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  katalizatoriaus nuolinkio kampą ( $79 \text{ mV dec}^{-1}$ ), leidžiantis spręsti, jog sintezės metu gauto katalizatoriaus Tafelio nuolinkio kampas atitinka Pt nuolinkio kampą.



25°C temperatūros registravimams taip pat atlikta Tafelio nuolinkio kampo analizė deguonies išsiskyrimo reakcijoje Pt – 220 mV dec<sup>-1</sup>, Ni<sub>85</sub>Fe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> – 166 mV dec<sup>-1</sup>, Ni<sub>80</sub>Fe<sub>8</sub>P<sub>12</sub>– 106 mV dec<sup>-1</sup>, Ni<sub>75</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>12</sub>– 100 mV dec<sup>-1</sup> (žr. 16 pav.). Gauti deguonies išsiskyrimo reakcijos duomenys rodo atvirkštinę tendenciją, mažėjant Fe kiekiui katalizatoriuje, stebimas didėjantis Tafelio nuolinkio kampas. Mažiausias Tafelio nuolinkio kampas - Ni<sub>75</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>12</sub> katalizatoriuje su 12 at. % Fe. Šiuo atveju atlikta Pt analizė parodo, jog Pt katalizatorius nėra optimaliausias Tafelio nuolinkio kampo atžvilgiu deguonies išsiskyrimo reakcijoje.



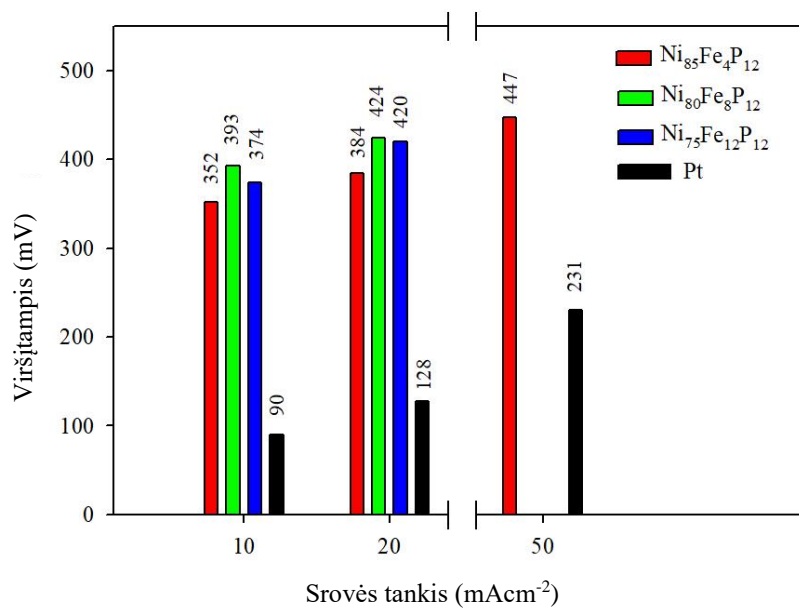
15 pav. Ni<sub>85</sub>Fe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>, Ni<sub>80</sub>Fe<sub>8</sub>P<sub>12</sub>, Ni<sub>75</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>12</sub>, Pt HER poliarizacijos kreivės 1M KOH esant 2 mV s<sup>-1</sup> potencialo skleidimo greičiui 25°C (a) ir atitinkami Tafelio nuolinkio kampai (b)



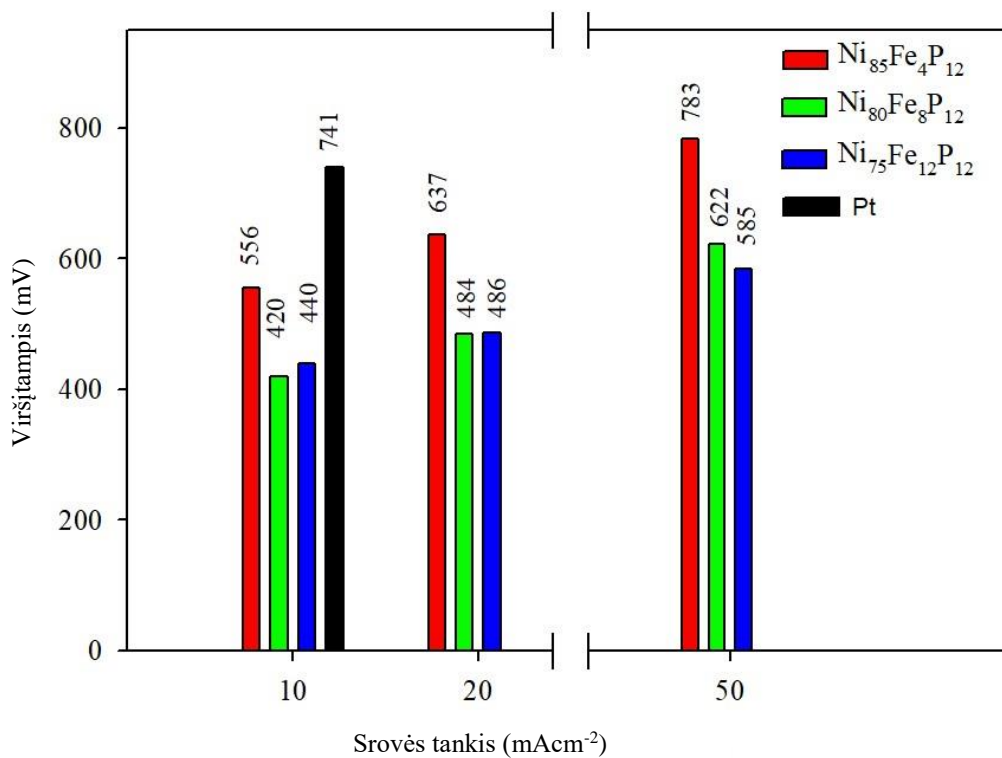
16 pav. Ni<sub>85</sub>Fe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>, Ni<sub>80</sub>Fe<sub>8</sub>P<sub>12</sub>, Ni<sub>75</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>12</sub>, Pt OER poliarizacijos kreivės 1M KOH esant 2 mV s<sup>-1</sup> potencialo sklaidimo greičiui 25°C (a) ir atitinkami Tafelio nuolinkio kampai (b)

Papildomai atlikta viršįtampio ( $\eta$ ) analizė ties 10, 20 ir 50 mA cm<sup>-2</sup> srovės tankiais HER ir OER (žr. 17 pav. ir 18 pav.). Vandenilio išsiskyrimo reakcija parodė, jog iš sintezės metu gautų katalizatorių  $\eta_{10}$ ,  $\eta_{20}$ ,  $\eta_{50}$  atitinkamai mažiausi Ni<sub>85</sub>Fe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> katalizatoriuje – 352 mV, 384 mV ir 447 mV. Pt katalizatorius demonstruoja ypatingai mažus viršįtampius  $\eta_{10}$ ,  $\eta_{20}$ ,  $\eta_{50}$  atitinkamai 90 mV, 128 mV ir 231 mV.

Deguonies išsiskyrimo reakcija parodė, jog iš sintezės metu gautų katalizatorių  $\eta_{10}$ ,  $\eta_{20}$ ,  $\eta_{50}$  atitinkamai mažiausiais srovės tankiais pasižymėjo 2 katalizatoriai - Ni<sub>80</sub>Fe<sub>8</sub>P<sub>12</sub> ir Ni<sub>75</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>12</sub>. Ni<sub>80</sub>Fe<sub>8</sub>P<sub>12</sub> katalizatoriaus  $\eta_{10}$ ,  $\eta_{20}$ ,  $\eta_{50}$  atitinkamai – 420 mV, 484 mV ir 622 mV. Ni<sub>75</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>12</sub> katalizatoriaus  $\eta_{10}$ ,  $\eta_{20}$ ,  $\eta_{50}$  atitinkamai – 440 mV, 486 mV ir 585 mV. Pt katalizatorius demonstruoja ypatingai aukštą viršįtampį  $\eta_{10}$  – 721 mV, nepasiekiant 20 ir 50 mA cm<sup>-2</sup> srovės tankių. Remiantis literatūra [28] ir gautais Pt viršįtampio ir Tafelio nuolinkio kampo rezultatais galima teigti, jog Pt kaip katalizatorius nėra aktyvus deguonies išsiskyrimo reakcijoje lyginant su vandenilio išsiskyrimo reakcija.



17 pav. HER viršitampis 25 °C, 1M KOH, esant 2 mV s<sup>-1</sup> potencialo sklaidimo greičiui reikalingas pasiekti 10, 20 ir 50 mAcm<sup>-2</sup> srovės tankiui



18 pav. OER viršitampis 25 °C, 1M KOH, esant 2 mV s<sup>-1</sup> potencialo sklaidimo greičiui reikalingas pasiekti 10, 20 ir 50 mAcm<sup>-2</sup> srovės tankiui

## Pagrindiniai rezultatai ir išvados

Baigiamajame darbe pirmą kartą cheminio nusodinimo metodu ant vario paviršiaus susintetinti NiFeP katalizatoriai su 4, 8 ir 12 at% elementine Fe sudėtimi. Nikelio ir jo lydinių  $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$ ,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_8\text{P}_{12}$ ,  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{12}\text{P}_{12}$  katalizatorių analizė atlikta skenuojančios elektronų mikroskopijos, energijos dispersinės Rentgeno spektroskopijos metodais. Katalitinis katalizatorių aktyvumas vandenilio ir deguonies išsiskyrimo reakcijose ištirtas šarminėje terpėje.

1. Naudojant cheminio nusodinimo metodą atlikta kokybiškų  $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$ ,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_8\text{P}_{12}$ ,  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{12}\text{P}_{12}$  katalizatorių sintezė.
2. Naudojant energijos dispersinės Rentgeno spektroskopijos metodą (EDS) nustatyta susintetintų  $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$ ,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_8\text{P}_{12}$ ,  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{12}\text{P}_{12}$  katalizatorių cheminė elementinė sudėtis, kurioje ypatingai išsiskiria geležies (Fe) kiekis, atitinkamai 4, 8 ir 12 at % (žr. 1 Lentelė).
3. Naudojant skenuojančios elektronų mikroskopijos (SEM) metodą nustatyta susintetintų  $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$ ,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_8\text{P}_{12}$ ,  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{12}\text{P}_{12}$  katalizatorių paviršiaus morfologija. Katalizatorių paviršiai pasižymi tvirta, įtrūkimų neidentifikuojančia, apvalios struktūros morfologija.
4. Naudojant elektrocheminį linijinės skenuojančios voltamperometrijos (LSV) metodą nustatytas  $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$ ,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_8\text{P}_{12}$ ,  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{12}\text{P}_{12}$  katalizatorių katalitinį aktyvumas vandens skaldymo reakcijoje. Vandenilio išsiskyrimo reakcija:

- Mažiausias viršįtampis ties  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  – 352 mV,  $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  katalizatoriui
- Mažiausias Tafelio nuolinkio kampas –  $79 \text{ mV dec}^{-1}$ ,  $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  katalizatoriui

Deguonies išsiskyrimo reakcija:

- Mažiausias viršįtampis ties  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  – 420 mV,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_8\text{P}_{12}$  katalizatoriui
- Mažiausias Tafelio nuolinkio kampas –  $100 \text{ mV dec}^{-1}$ ,  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{12}\text{P}_{12}$  katalizatoriui

Gauti rezultatai demonstruoja atvirkštinę priklausomybę vandenilio ir deguonies išsiskyrimo reakcijose. NiFeP katalizatoriuje mažėjant Fe kiekiui efektyviai vyksta vandenilio išsiskyrimas, o NiFeP katalizatoriuje didėjant Fe kiekiui efektyviai vyksta deguonies išsiskyrimas. Šios išvados suteikia vertingų žinių tolimesnei mokslinei veiklai kuriant ekonomiškus ir efektyvius katalizatorius vandenilio gamybai.

## Summary

Author: Raminta Šakickaitė

Title: Nickel alloys catalysts characterization and application in water splitting reaction

This master thesis investigates the effectiveness of ternary nickel-iron-phosphorous (NiFeP) coatings as electrocatalysts for water splitting, targeting enhancements in hydrogen and oxygen production efficiencies. This study aligns with the 2020 European Union Hydrogen Strategy, which aims at promoting clean hydrogen technologies to bolster sustainable economic growth, diminish carbon emissions, and enhance energy security.

Focused on three distinct electrocatalysts— $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$ ,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_8\text{P}_{12}$ ,  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{12}\text{P}_{12}$ —synthesized via electroless plating, this research employs scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) for structural and compositional characterization. The electrocatalytic activity was assessed through linear sweep voltammetry in an alkaline medium across a temperature range of 25 to 55°C, using potential scan rate of 2 mVs<sup>-1</sup>.

Results demonstrate that the NiFeP coatings, fabricated using sodium hypophosphite as a reducing agent, exhibited crack-free and globular morphology. The electrocatalyst  $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  showed the highest catalytic efficiency in the hydrogen evolution reaction (HER) with the lowest overpotential of 352 mV at 10 mA cm<sup>-2</sup> and a Tafel slope of 79 mV dec<sup>-1</sup>. In the oxygen evolution reaction (OER),  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_8\text{P}_{12}$  and  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{12}\text{P}_{12}$  demonstrated significant efficiency, correlating the catalytic performance to the iron content within the catalyst. This study underscores the critical influence of Fe concentration on the catalytic efficacy of NiFeP coatings, with reduced Fe content enhancing HER and increased Fe content benefiting OER. These findings contribute valuable insights into the design of cost-effective electrocatalysts for clean hydrogen production.

## Literatūros sąrašas

- [1] United Nations. Population Division. World Population Prospects 2022 Internetinis šaltinis: <https://population.un.org/wpp/Graphs/Probabilistic/POP/TOT/900> [Žiūrėta 2024-05-03]
- [2] Europos parlamentas. Energetikos politika: bendrieji principai Internetinis šaltinis: <https://www.europarl.europa.eu/factsheets/lt/sheet/68/energetikos-politika-bendrieji-principai> [Žiūrėta: 2024-05-03]
- [3] Europos komisija. EUROPOS PARLAMENTO IR TARYBOS DIREKTYVA kuria dėl skatinimo naudoti atsinaujinančiųjų išteklių energiją iš dalies keičiama Europos Parlamento ir Tarybos direktyva (ES) 2018/2001, Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas (ES) 2018/1999 ir Europos Parlamento ir Tarybos direktyva 98/70/EB ir panaikinama Tarybos direktyva (ES) 2015/652. Internetinis šaltinis: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/HTML/?uri=CELEX:52021PC0557&from=LT> [Žiūrėta: 2024-05-03]
- [4] European comission. COMMISSION STAFF WORKING DOCUMENT IMPLEMENTING THE REPOWER EU ACTION PLAN: INVESTMENT NEEDS, HYDROGEN ACCELERATOR AND ACHIEVING THE BIO-METHANE TARGETS. Internetinis šaltinis: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=SWD%3A2022%3A230%3AFIN&qid=1653033922121> [Žiūrėta: 2024-05-03]
- [5] Felseghi, R. A., Carcadea, E., Raboaca, M. S., Trufin, C. N., & Filote, C. (2019). Hydrogen fuel cell technology for the sustainable future of stationary applications. *Energies*, 12(23), 4593.
- [6] Moore, J., Durham, J., Eijk, A., Karakas, E., Kurz, R., Lesak, J., ... & Williams, B. (2022). Compressors and expanders. In *Machinery and Energy Systems for the Hydrogen Economy* (pp. 333-424). Elsevier.
- [7] Li, X., Hao, X., Abudula, A., & Guan, G. (2016). Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: current state and prospects. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(31), 11973-12000.
- [8] Miles, M. H., & Thomason, M. A. (1976). Periodic variations of overvoltages for water electrolysis in acid solutions from cyclic voltammetric studies. *Journal of the Electrochemical Society*, 123(10), 1459.
- [9] Han, Q., Luo, Y., Liu, G., Wang, Y., Li, J., & Chen, Z. (2022). Comparative study on the distinct activity for NiFe-based phosphide and sulfide pre-electrocatalysts towards hydrogen evolution reaction. *Journal of Catalysis*, 413, 425-433.
- [10] Messaoudi, Y., Belhadj, H., Khelladi, M. R., & Azizi, A. (2022). Rational design of NiFe alloys for efficient electrochemical hydrogen evolution reaction: effects of Ni/Fe molar ratios. *RSC Advances*, 12(45), 29143-29150.

- [11] Mallory, G. O., & Hajdu, J. B. (Eds.). (1990). *Electroless plating: fundamentals and applications*. William Andrew.
- [12] Ellsworth, A. A., & Walker, A. V. (2017). Role of the reducing agent in the electroless deposition of copper on functionalized SAMs. *Langmuir*, 33(35), 8663-8670.
- [13] Schlesinger, M., & Paunovic, M. (Eds.). (2011). *Modern electroplating*. John Wiley & Sons (477-478)
- [14] Furst, A., Berlo, R. C., & Hooton, S. (1965). Hydrazine as a reducing agent for organic compounds (catalytic hydrazine reductions). *Chemical Reviews*, 65(1), 51-68.
- [15] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer.
- [16] Hodoroaba, V. D. (2020). Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). In *Characterization of Nanoparticles* (pp. 397-417). Elsevier.
- [17] You, B., & Sun, Y. (2018). Innovative strategies for electrocatalytic water splitting. *Accounts of Chemical Research*, 51(7), 1571-1580.
- [18] Jiang, Y., Huang, J., Mao, B., An, T., Wang, J., & Cao, M. (2021). Inside solid-liquid interfaces: understanding the influence of the electrical double layer on alkaline hydrogen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 293, 120220.
- [19] Kumar, R. V., & Sarakonsri, T. (2010). Introduction to electrochemical cells. Internetinis šaltinis: [http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527324070\\_c01.pdf](http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527324070_c01.pdf). [Žiūrėta: 2024-05-03]
- [20] de Chialvo, M. G., & Chialvo, A. C. (1994). Hydrogen evolution reaction: Analysis of the Volmer-Heyrovsky-Tafel mechanism with a generalized adsorption model. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 372(1-2), 209-223.
- [21] Zhang, T., Zhu, H., Guo, C., Cao, S., Wu, C. M. L., Wang, Z., & Lu, X. (2020). Theoretical investigation on the hydrogen evolution reaction mechanism at MoS<sub>2</sub> heterostructures: the essential role of the 1T/2H phase interface. *Catalysis Science & Technology*, 10(2), 458-465.
- [22] Wang, S., Lu, A., & Zhong, C. J. (2021). Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Convergence*, 8, 1-23.
- [23] Shan, S., Li, J., Maswadeh, Y., O'Brien, C., Kareem, H., Tran, D. T., ... & Zhong, C. J. (2020). Surface oxygenation of multicomponent nanoparticles toward active and stable oxidation catalysts. *Nature Communications*, 11(1), 4201.
- [24] Sobaih, M., Talkhan, A. G., Ewis, D., Benamor, A., Nasser, M., & Okonkwo, P. C. (2022). Analysis of corrosion behaviour of carbon steel in a Qatari GTL plant process water. *Vacuum*, 203, 111235.
- [25] PINE research. Instrumentation. Author Neil Spinner. Internetinis šaltinis: <https://pineresearch.com/shop/kb/theory/instrumentation/what-potentiostat-does/> [Žiūrėta: 2024-05-03]

- [26] Butler, J. A. V., & Zuman, P. (1967). Jaroslav Heyrovský, 1890-1967.
- [27] Parker, V. D. (1986). Linear sweep and cyclic voltammetry. In *Comprehensive Chemical Kinetics* (Vol. 26, pp. 145-202). Elsevier.
- [28] Reier, T., Oezaslan, M., & Strasser, P. (2012). Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: a comparative study of nanoparticles and bulk materials. *ACS Catalysis*, 2(8), 1765-1772.



## **Anotacija**

Magistriniame darbe atliktas NiFeP katalizatorių cheminis nusodinimas, charakterizavimas ir pritaikymas vandens skaldymo reakcijoje. Literatūrinėje dalyje aptariamas cheminis nusodinimas, skenuojančios elektronų mikroskopijos ir Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos metodo principas, vandens skaldymo reakcijos kinetika bei pagrindžiamas tiriamojo objekto pasirinkimas. Metodinėje dalyje aprašoma eksperimentinė baigiamojo darbo dalis. Pagrindinių išvadų ir rezultatų skiltyje pateikiami naudotų metodų analizių rezultatai vaizdiniu ir skaitiniu pavidalu. Magistriniame baigiamajame darbe nustatyta atvirkštinė priklausomybė tarp vandenilio ir deguonies išsiskyrimo reakcijų. Vandenilio išsiskyrimo reakcijoje gautas naujas efektyvus NiFeP katalizatorius.