

VILNIAUS UNIVERSITETAS CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS CHEMIJOS INSTITUTAS NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

Karina Vjūnova Chemija

Magistro baigiamasis darbas

NETAURIŲJŲ METALŲ KATALIZATORIAI VANDENS SKALDYMUI

Darbo vadovai: Dr. L. Tamašauskaitė Tamašiūnaitė Doc. dr. Justina Gaidukevič

Vilnius 2025



VILNIUS UNIVERSITY FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES INSTITUTE OF CHEMISTRY DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

Karina Vjūnova Chemistry Master thesis

NON – NOBLE METAL CATALYSTS FOR WATER SPLITTING

Scientific advisers Dr. L. Tamašauskaitė Tamašiūnaitė Doc. dr. Justina Gaidukevič

Vilnius 2025

SANTRUN	MPOS IR SUTARTINIAI ŽENKLAI	. 4
ĮVADAS		. 5
1. LITER	RATŪROS APŽVALGA	. 7
1.1 H	lidroterminė sintezė	. 7
1.2 K	uro elementai	. 7
1.3 A	.zotu–legiruota anglis	. 8
1.4 K	atalizatoriai vandens skaldymo reakcijoms	10
1.5 V	andens skaldymo mechanizmas	11
2. METC	DDINĖ DALIS	14
2.1 A	paratūra	14
2.2 M	ſedžiagos	14
2.3 C	^c 03O4, Cr ₂ O ₃ ir Co ₃ O ₄ -Cr ₂ O ₃ dalelių sintezė	14
2.4 A	zotu–legiruotos anglies sintezė	15
2.5 K	atalizatorių paviršiaus charakterizavimas	15
2.6 El	lektrocheminiai matavimai	16
3. REZU	JLTATAI	17
3.1 Su	usintetintų katalizatorių paviršiaus morfologijos, struktūros ir sudėties apibūdinimas	17
3.1.1	Susintetintų katalizatorių paviršiaus morfologijos tyrimas, taikant SEM	17
3.1.2	Susintetintų katalizatorių struktūros apibūdinimas, taikant XRD	19
3.1.3	Susintetintų katalizatorių apibūdinimas, taikant XPS	21
3.2 O	DER ir HER tyrimas ant susintetintų katalizatorių	22
3.3 Su	usintetintų katalizatorių elektrochemiškai aktyvaus paviršiaus ploto nustatytmas	28
3.4 Su	usintetintų katalizatorių stabilumo tyrimai	30
IŠVADOS	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	33
LITERAT	ŪROS SĄRAŠAS	34
SANTRAU	UKA	38
SUMMAR	CY	39

TURINYS

SANTRUMPOS IR SUTARTINIAI ŽENKLAI

HER – Vandenilio išsiskyrimo reakcija;

OER – Deguonies išsiskyrimo reakcija;

ORR – Deguonies redukcijos reakcija;

Ag/AgCl – Palyginamasis sidabro chlorido elektrodas;

C03O4 -Kobalto(II,III) oksido dalelės;

 Cr_2O_3 – Chromo(III) oksido dalelės;

C03O4-Cr2O3 - Kobalto(II,III) oksido ir chromo(III) oksido dalelių kompozitas;

C03O4/NC - Kobalto(II,III) oksido dalelių ir azotu-legiruotos anglies kompozitas;

Cr₂O₃/NC – Chromo(III) oksido dalelių ir azotu–legiruotos anglies kompozitas;

C0₃O₄-Cr₂O₃/NC – Kobalto(II,III) oksido dalelių, chromo(III) oksido dalelių ir azotu–legiruotos anglies kompozitas;

KE – Kuro elementas;

GC – Stiklo anglies elektrodas;

NC – Azotu–legiruota anglis;

RDE – Besisukančio disko elektrodas;

LSV – Linijinio skleidimo voltamperometrija;

CV – Ciklinė voltamperometrija;

EWS – Elektrocheminė vandens elektrolizė;

ECSA – Elektrochemiškai aktyvusis paviršiaus plotas;

OCP – Atvirosios grandinės potencialas;

PMMKE – Protonų mainų membranos kuro elementas;

VKE (H₂/O₂) – Vandenilio/deguonies kuro elementas;

SEM – Skenuojanti elektroninė mikroskopija;

XRD – Rentgeno spindulių difrakcija;

XPS – Rentgeno spindulių fotoelektroninė spektroskopija.

ĮVADAS

Ekologiškų šaltinių (saulės, vėjo ir vandens) energijos panaudojimas elektros energijos gavybai iki šiol nėra pakankamas, kad užtikrintų nuolat augantį elektros energijos poreikį. Todėl atsinaujinančių elektros energijos šaltinių - kuro elementų (KE) svarba ir būtinumas yra pabrėžtas pasaulio ekonomikos ir energetikos forumų dokumentuose. Mobilūs, atsinaujinantys elektros energijos šaltiniai yra ypač aktualūs tiek nešiojamos elektronikos (mobilieji telefonai, nešiojami kompiuteriai ir planšetės, ir t.t.), tiek transporto srityse. Siekiama vykdyti fundamentinius ir taikomuosius aukšto lygio MTEP tyrimus, kuriant efektyvių medžiagų formavimo technologijas alternatyviems elektros energijos šaltiniams, t.y., žemos temperatūros protonų mainų membranos kuro elementams (PMMKE). Nauju efektyvių katalizatorių kompozicijų paieška ir taikymas praktiniuose PMMKE, pakeičiant gerai žinomus ir brangius Pt ar jos lydinių katalizatorius netauriaisiais metalais ar sumažinant tauriųjų metalų kiekį katalizatoriuose, yra aktuali tyrimo kryptis, siekianti pagerinti ir atpiginti kuro elementus. Moksliniai tyrimai, susiję su alternatyvių elektros energijos šaltinių paieška ir jų efektyvumo nustatymu pastaruoju metu yra intensyviai vykdomi visame pasaulyje. Tokie tyrimai yra svarbūs tiek fundamentiniu požiūriu, siekiant suprasti vykstančių elektrokatalizinių reakcijų mechanizmą, tiek praktiniu. Naujos efektyvios medžiagos leistų padidinti kuro elementų našumą ir sukurtų prielaidas jų praktiniam panaudojimui. Perspektyviausi žemos temperatūros protonų mainų membranos kuro elementai (PMMKE) yra vandenilio/deguonies KE, kuriuose kuru yra naudojamos vandenilio dujos.

Itin švaraus, ekologiško vandenilio gamyba elektrocheminės vandens elektrolizės (EWS) būdu yra ekologiška ir tvari technologija, atitinkanti vandenilio ekonomika, o gautas vandenilis puikiai tinkamas panaudoti kuru žemos temperatūros protonų mainų membranos kuro elementuose (PMMKE). EWS procesas yra pagristas elektrokatalitinėmis reakcijomis, tokiomis kaip vandenilio išsiskyrimo reakcija (HER) ir deguonies išsiskyrimo reakcija (OER), kurios yra labai svarbios, kuriant didelio masto švarios energijos alternatyvas. Abiejose reakcijose reikalingi efektyvūs HER / OER elektrokatalizatoriai. Taurieji metalai, tokie kaip Pt arba Pt grupės medžiagos (PGM, iskaitant Pt, Pd, Ru, Ir ir Rh), yra plačiausiai ištirti ir šiuo metu laikomi geriausiais vandens skaidymo katalizatoriais. Tačiau jų taikymas yra labai apsunkintas dėl pernelyg didelių sąnaudų ir ribotų atsargų. Šiais laikais nebrangių, elektrokataliziškai aktyvių elektrokatalizatorių kūrimas EWS būdu yra pramoniniu požiūriu gyvybiškai svarbus. Pastaruoju metu yra kuriamos efektyvios bei nebrangios netauriųjų metalų dalelių/anglies kompozitų anodo/katodo medžiagos. Viena iš pigių katalizatorių alternatyvų yra azotu-legiruotos nanostruktūrinės anglies medžiagos (nanoporėtos anglys iš karbonizuotos medienos arba hidrotermiškai apdorotos biomasės, aktyvuotos šarminėje būsenoje), kurios savo veiklumu prilygsta platinos katalizatoriams, tačiau lenkia juos stabilumu ir atsparumu taršai.

Šiame darbe buvo siekiama sukurti naujus, elektrokatalitiškai efektyvius HER ir OER elektrokatalizatorius, nusodinant netauriųjų metalų – kobalto-chromo (CoCr) daleles ant azotulegiruotų anglinių medžiagų (NC), susintetintų iš medienos – beržo drožlių atliekų bei ištirti jų aktyvumą vandens skaldymo reakcijai.

Darbo uždaviniai:

- 1. Katalizinių medžiagų, pagrindu naudojant anglies katalizatorius, susintetintus iš medienos, bei juos modifikuojant Co ir Cr oksidų nanodalelėmis, formavimas, taikant hidroterminės sintezės metodą. Optimalių sąlygų parinkimas: reaguojančių medžiagų koncentracijos, temperatūros, trukmės ir kt. parametrų;
- Sukurtų katalizinių medžiagų struktūros bei sudėties charakterizavimas, taikant skenuojančiąją elektroninę mikroskopiją (SEM), rentgeno spindulių difrakciją (XRD) ir rentgeno spindulių fotoelektroninę spektroskopiją (XPS);
- 3. Sukurtų medžiagų elektrokatalizinių savybių įvertinimas HER ir OER reakcijoms, taikant linijinio skleidimo voltamperometriją;
- 4. Gautų rezultatų apdorojimas, analizė ir apibendrinimas.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Hidroterminė sintezė

Hidroterminė sintezė yra vienas dažniausiai naudojamų metodų nanomedžiagų gamybai. Paprastai hidroterminė sintezė apibrėžia heterogenines reakcijas vandeninėje terpėje, vykstančias aukštesnėje nei 100 °C temperatūroje ir didesniame nei 1 bar slėgyje [1], bet sintezės metu medžiagos gali būti formuojamos ir esant įvairioms temperatūroms – nuo kambario temperatūros iki labai aukštos temperatūros. Norint kontroliuoti sintetinamų medžiagų morfologiją, gali būti naudojamos tiek žemo, tiek aukšto slėgio sąlygos, priklausomai nuo pagrindinio junginio garų slėgio reakcijoje. Hidroterminė sintezė turi reikšmingų pranašumų, palyginti su kitais metodais: leidžia gauti nanomedžiagas su dideliu garų slėgiu, tokiu būdu mažinant medžiagos nuostolius bei leidžia tiksliai kontroliuoti nanomedžiagų sudėtį, naudojant skystosios fazės arba daugiapakopes chemines reakcijas [2].

Hidroterminės sintezės metodas pagrįstas vandeninių tirpalų gebėjimu ištirpti aukštoje temperatūroje (iki 500°C) ir slėgyje (10–80 MPa, kartais iki 300 MPa) įprastomis sąlygomis praktiškai netirpias medžiagas – kai kuriuos oksidus, silikatus, sulfidus. Pagrindiniai hidroterminės sintezės parametrai, lemiantys tiek vykstančių procesų kinetiką, tiek susidarančių produktų savybes, yra pradinė terpės pH vertė, sintezės trukmė, temperatūra ir slėgis. Sintezė atliekama autoklavuose, kurie yra sandarūs plieniniai cilindrai, galintys ilgą laiką atlaikyti aukštą temperatūrą ir slėgį. Dar keli hidroterminės sintezės metodo privalumai yra galimybė susintetinti medžiagas, kurios yra nestabilios netoli lydymosi temperatūros ir gebėjimas suformuoti didelius aukštos kokybės kristalus. Egzistuoja ir keli sintezės trūkumai, tokie kaip didelė įrangos kaina ir negalėjimas stebėti kristalų augimo metu [3].

Hidroterminė sintezė yra plačiai taikoma oksidų gavimui. Švelnios hidroterminės reakcijos sąlygos leidžia formuoti naujas stabilias pereinamųjų metalų oksidų struktūras, kurių negalima išgauti įprastais aukštos temperatūros metodais ir kurios pasižymi santykinai atviromis kristalinėmis struktūromis [4].

1.2 Kuro elementai

Atsinaujinančios energijos gamyba vis dar yra nepakankama, kad patenkintų nuolat augančią energijos paklausą. Dėl šios priežasties visame pasaulyje intensyviai vykdomi kuro elementų, superkondensatorių, ličio (Li) ir natrio (Na) baterijų tyrimai bei jų savybių tobulinimas. Atsižvelgiant į iškastinio kuro trūkumą ir aplinkos taršą, kuro elementai yra perspektyviausia technologinė naujovė, leidžianti plačiai naudoti švarius degalus ir atsinaujinančius energijos šaltinius [5,6]. Trumpai tariant, kuro elementai (KE) – tai energijos šaltiniai, kuriuose cheminė energija tiesiogiai paverčiama elektros energija. Jie savo veikimo principu panašūs į įprastas baterijas, tačiau turi kelis svarbius pranašumus: jie neišsenka, jų nereikia įkrauti, pasižymi didesniu efektyvumu ir yra draugiški aplinkai, nes vieninteliai reakcijos produktai yra vanduo ir šiluma. Kuro elementai gamina elektros energiją arba šilumą tik tada, kai jiems tiekiamas kuras [7]. Kuro elementų veikimas pagrįstas kuro oksidacija ant anodo ir deguonies redukcija (ORR) ant katodo. Todėl daugiausia dėmesio skiriama efektyvesnių ir ekonomiškai prieinamų anodo bei katodo medžiagų paieškai, jų gamybos metodams bei katalizinių procesų, vykstančių kuro elementuose, tyrimams.

Nepaisant daugybės tyrimų, skirtų našumui, efektyvumui ir ilgaamžiškumui tobulinti, kuro elementų masinė komercializacija vis dar susiduria su rimtais iššūkiais [8,9]. Viena pagrindinių

problemų – didelė platinos katalizatorių kaina [10] ir ribotas prieinamumas, ko pasekoje platinos turinčios elektrodų kainos sudaro daugiau nei 70 % viso kuro elemento sąnaudų. Todėl siekiant sumažinti kuro elementų gamybos kainą, stengiamasi pakeisti platinos katalizatorius pigesnėmis alternatyvomis. Tyrimai parodė, kad netauriųjų metalų pagrindu sukurti katalizatoriai yra viena iš perspektyviausių alternatyvų, nes jie pasižymi dideliu elektrokataliziniu aktyvumu vandenilio išsiskyrimo reakcijoms [11].

Kuro elementuose gali būti naudojamas įvairus kuras: vandenilis, natrio borhidrido, hidrazino, skruzdžių rūgšties tirpalai, mažos molekulinės masės organiniai junginiai, tokie kaip metanolis ar etanolis. Žemos temperatūros protonų mainų membranos kuro elementai (PMMKE) yra pažangi ir aplinkai draugiška energijos technologija, galinti pakeisti būdus, kuriais ateityje aprūpinsime energija. Šiuo metu didžiausio populiarumo iš visų PMMKE sulaukia būtent vandenilio kuro elementai (VKE), nes jie kaip kurą naudoja vandenilį, o jų veikimo metu neišsiskiria anglies dioksidas ar kiti teršalai – vietoje to susidaro tik vanduo. Reakcijos metu vandenilio atomai skyla į elektronus ir protonus, tokiu būdu generuojama energija. Laisvieji vandenilio protonai susijungia su deguonimi, sudarydami vandenį [12]. 1 paveiksle pavaizduotas grafinis kuro elemento veikimo mechanizmas.



1 pav. Grafinis kuro elemento (KE) atvaizdavimas [12].

1.3 Azotu–legiruota anglis

Dauguma aukštos kokybės anglies medžiagų yra gaminamos iš iškastinio kuro, naudojant energijai imlias ir brangias sintezės technologijas, kurios nėra ekologiškai naudingos. Todėl biomasės pagrindu pagaminta anglis tapo itin perspektyvia alternatyva įprastoms anglies medžiagoms, skirtoms naujos kartos energijos kaupimo ir konversijos sistemoms [13,14]. Biomasė yra patraukli anglies žaliava dėl savo tvarumo, gausumo, ekologiškumo, mažos kainos, netoksiškumo, paprastos gamybos ir daugybės heteroatomų (N, P, S ir kt.) savo sudėtyje [13,15].

Daugelis tyrimų įrodė, kad labai porėtos anglies medžiagos su mikroporėta struktūra gali būti gautos naudojant šarminę termocheminę aktyvaciją, kuriai kaip pirmtakas naudojama karbonizuota biomasė [16]. Biomasės likučių karbonizacija, po kurios atliekama aktyvacija, turi didelį potencialą tapti aplinkai draugišku procesu, gaminant įvairias anglies medžiagas, tinkamas aplinkosauginiams, kataliziniams, elektroniniams ir žemės ūkio pritaikymams [17–21].

Vienas iš naujų karbonizacijos metodų yra hidroterminė karbonizacija (HTC) – aplinkai draugiška technologija, skirta tvirtos anglies medžiagos gamybai. Šis procesas vyksta vandenyje, esant aukštai temperatūrai ir slėgiui, siekiant suskaidyti biomasės C–C ir C–O ryšius, taikant du

mechanizmus: joninį arba polinį reakcijos mechanizmą, būdingą skystosios fazės reakcijoms, esant žemai temperatūrai ir laisvųjų radikalų reakcijos mechanizmą, būdingą dujų fazės reakcijoms, esant aukštai temperatūrai [22]. Pastaraisiais metais HTC sulaukė didelio dėmesio, dėl savo gebėjimo paversti biomasės atliekas, įskaitant drėgnas atliekas, į anglies medžiagas su perspektyviomis savybėmis, leidžiančioms šias medžiagas efektyviai naudoti adsorbcijoje, katalizėje [23] ir aktyvintos anglies sintezėje [23,25–27]. Mokslinėje literatūroje buvo aprašyta įvairių medžiagų hidroterminė karbonizacija, įskaitant celiuliozę [23,24], kukurūzų stiebus [25], medieną [26], dumblius [21] bei cukrus, tokius kaip ksilozė [27], gliukozė [28], sacharozė ir krakmolas [23]. Priklausomai nuo aktyvacijos metodo, gautų anglies medžiagų specifinis paviršiaus plotas gali viršyti teorines vertes pagal Brunauer-Emmett-Teller (BET) teoriją [29]. Moksliniai tyrimai rodo, kad šarminėje cheminėje aktyvacijoje galima naudoti tiek KOH, tiek NaOH, tačiau dauguma tyrimų yra skirti būtent KOH, o tik retais atvejais autoriai naudoja NaOH.

Azoto įvedimas, turintis didelį elektroneigiamumą, gali sukelti teigiamo krūvio susidarymą anglies ir deguonies atomuose, keisti cheminę adsorbciją, slopinti O–O ryšį, tokiu būdu pagerindamas HER/OER reakcijas [30–32]. Apskritai, legiravimas azotu gali lemti įvairius medžiagos pokyčius, kurie palengvina vandens skaldymo reakcijos procesą, įskaitant elektroneutralumo sutrikimą, tankio pokyčius bei krūvio pasiskirstymą. Azoto būsena anglies matricoje yra svarbi, nes katalizinį aktyvumą lemia tokia seka: piridinis N > pirolinis N > grafitinis N > oksiduotas N > anglis [33].

Daugelis atsinaujinančios energijos kaupimo technologijų, įskaitant vandens elektrolizę ir įkraunamas metalo-oro baterijas, stipriai priklauso nuo deguonies išsiskyrimo reakcijos (OER) [34– 36]. Tačiau ši sudėtinga keturių elektronų pernašos reakcija yra lėta ir reikalauja didelio viršįtampio, kad vyktų efektyviai. Todėl norint pagerinti OER efektyvumą ir sumažinti aukštą viršįtampį, būtini veiksmingi elektrokatalizatoriai [37]. Šiuo metu Ru/Ir pagrindu sukurti katalizatoriai, tokie kaip RuO₂ ir IrO₂, laikomi pažangiausiais OER katalizatoriais dėl jų neprilygstamo aktyvumo. Tačiau jų pramoninį naudojimą riboja didelė kaina, retumas ir nepakankamas stabilumas [38]. Todėl vis dar būtina ieškoti nebrangių, netauriųjų metalų pagrindu sukurtų alternatyvų, kurios būtų tokios pat efektyvios kaip Ru/Ir katalizatoriai [39].

Pastaruoju metu pereinamųjų metalų (pvz., Co, Ni ir Fe) pagrindu sukurti katalizatoriai, ypač geležies ir kobalto pagrindu veikiančios metalo-azoto-anglies (M-N-C) kompleksinės struktūros, tapo itin perspektyviais katalizatoriais HER/OER dėl jų neprilygstamo aktyvumo šarminėje terpėje [40,41]. Viena pažangiausių vandenilio gamybos technologijų yra elektrocheminis vandens skaidymas, todėl svarbu pasirinkti tinkamą elektrokatalizatorių vandens elektrolizei. Taurieji metalai, tokie kaip platina (Pt) ir jos lydiniai, demonstruoja aukščiausią katalizinį aktyvumą vandenilio išsiskyrimo reakcijai (HER) [42], tačiau jų didelė kaina, prastas stabilumas ir retumas stipriai riboja jų komercializaciją. Todėl, siekiant plataus masto taikymo, būtina kurti ilgalaikius HER katalizatorius, kurie nereikalautų tauriųjų metalų.

Pereinamųjų metalų oksidai [43], hidroksidai [44], sulfidai [45], karbidai [46], selenidai ir nitridai [47] yra ekonomiški, gamtoje gausiai randami metalų pagrindu sukurti katalizatoriai, kurie vis dar yra pasaulinių tyrimų ir plėtros objektas. Kobalto oksidai yra ypač patrauklūs dėl paprasto sintezės proceso ir aukšto teorinio elektrokatalizinio aktyvumo [48]. Vienas iš būdų, galinčių padidinti elektrodų katalizinį aktyvumą, yra aktyviųjų medžiagų derinimas su laidžiomis matricomis (pvz., anglies nanovamzdeliais, grafeno oksidais, Ru, Au). Pramonės sektoriuje chromas (Cr) dažnai pridedamas prie geležies pagrindu pagamintų lydinių, siekiant pagerinti atsparumą korozijai. Kadangi Cr₂O₃ pasižymi dideliu atsparumu tiek stipriai rūgštinėse, tiek šarminėse sąlygose, jis sulaukė didelio dėmesio dėl plataus pritaikymo pramonėje, ypač korozijai atspariose keraminėse dangose. Taip pat

azotu–legiruota anglies matrica su Cr/N centrais ir Cr₂O₃ pasižymi puikiu ilgaamžiškumu, selektyvumu ir aukštu OER aktyvumu [49].

Geležis (Fe) ir manganas (Mn) sulaukia didelio susidomėjimo dėl savo paplitimo gamtoje, nekenksmingumo aplinkai, netoksiškumo, plataus oksidacijos laipsnių diapazono bei gebėjimo reguliuoti krūvio pasiskirstymą ir taip palengvinti elektronų pernašą paviršiuje. Šie katalizatoriai dažnai naudojami kartu su anglimis ar heteroatomais (N, P, O, S) legiruotomis anglimis, tokiomis kaip MnO/C [50], Fe/N-C [51].

Metalų oksidų nanodalelės vis dar yra intensyvių tyrimų objektas dėl savo unikalių magnetinių, optinių, elektrinių ir katalizinių savybių, kurios plačiai taikomos įvairiose srityse (katalizėje, energijos kaupime, magnetiniuose įrenginiuose, biomedicinoje) [52–54]. Tarp jų išsiskiria netaurieji metalai, kurių išskirtinės savybės ypač pastebimos nanodalelių pavidalu. Metalų oksidų nanostruktūrų sintezei naudojama daugybė metodų, įskaitant hidroterminę sintezę, elektrocheminį nusodinimą ir mikrobangų sintezės metodą. Kiekvienas iš šių metodų turi savo privalumų ir trūkumų: kai kurie iš jų labiau tinkami plonų plėvelių formavimui, o kiti – nanodalelių sintezei [55]. Nustatyta, kad hidroterminė sintezė yra vienas iš naudingiausių metodų. Šis metodas vyksta vandens terpėje ir leidžia valdyti medžiagų sintezės procesą, todėl galima tiksliai keisti kompozitų cheminę ir fizinę sudėtį [56].

Tarp įvairių galimų alternatyvų kobalto ir azotu legiruotos anglies (Co/NC) pagrindu sukurti elektrokatalizatoriai išsiskiria savo dideliu aktyvumu ir puikiu ilgaamžiškumu šarminėje terpėje. Kobalto oksidai pasižymi geru OER aktyvumu šarminiuose elektrolituose dėl skirtingų galimų kobalto oksidacijos laipsnių (Co⁰, Co²⁺, Co³⁺, Co⁴⁺) [57]. Moksliniuose straipsniuose nurodyta, kuo didesnis naudojamo metalo elektroneigiamumas, tuo didesnis pagaminto katalizatoriaus aktyvumas OER. Be to, anglis pasižymi puikiu laidumu ir jos elektroneigiamumas [1,54] yra artimas aukso elektroneigiamumui [1,53], kas gali būti naudinga siekiant pagerinti OER aktyvumą. Manoma, kad kobalto junginiai (Co oksidai) su azotu legiruotos anglies (NC) kompozitu gali pasižymėti dideliu aktyvumu tiek ORR, tiek OER reakcijoms. Co/NC arba NC gali būti atsakingi už ORR aktyvumą, o kobalto oksidų junginiai – už OER aktyvumą [58].

Nepaisant to, daugelis iki šiol sukurtų katalizatorių dar neatitinka aukštų reikalavimų, kad galėtų visiškai pakeisti tauriųjų metalų pagrindu veikiančius katalizatorius. Tačiau mokslininkai ir toliau aktyviai ieško junginių, kurių efektyvumas būtų bent jau artimas tauriųjų metalų katalizatoriams, o jų gamyba – ekonomiškai tvaresnė ir prieinamesnė.

1.4 Katalizatoriai vandens skaldymo reakcijoms

Vienas iš vandenilio gavimo būdų – elektrocheminis vandens skaldymas. 2 pav. pavaizduotas grafinis vandens skaldymo procesas elektrolizės būdu [59]. Šio proceso metu vyksta dvi pagrindinės reakcijos: katodinė reakcija, kurios metu išskiriamas grynas vandenilis (HER), ir anodinė reakcija, kurios metu išskiriamas grynas deguonis (OER) [60]. Kad vyktų šios reakcijos, reikia didelio energijos kiekio, todėl siekiant efektyvios vandens skaldymo reakcijos, būtina naudoti katalizatorius, kurie sumažintų aktyvacijos energiją bei tokiu būdu palengvintų reakcijos eigą.



2 pav. Grafinis vandens skaldymo proceso atvaizdavimas [59].

Įvairių tauriųjų metalų, įskaitant platiną [61], paladį [62], auksą [63] ir sidabrą [64] bei jų lydinių, tokių kaip AuPd [64,65], efektyvumas vandens skaldymo reakcijai yra gerai dokumentuotas mokslinėje literatūroje. Pastaruoju metu didelė tyrimų dalis skirta tauriųjų metalų deriniui su pereinamaisiais metalais (Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Cr). Pavyzdžiui, buvo sukurti ir ištirti NiOx-Pt [66], Co-Ru [67], Pd-MnFe₂O₄ [68], Co-Pt₃ [69] katalizatoriai. Tačiau didelė tauriųjų metalų kaina ir riboti ištekliai stabdo jų pritaikymą masinei elektrokatalizatorių gamybai. Priešingai, pereinamieji metalai, įterpti į tauriuosius metalus, yra pigesni ir pagerina elektrokatalizinį procesą dėl savo didesnio laidumo, gausių aktyviųjų vietų, daugybės oksidacijos laipsnių bei aukšto aktyvumo. Be to, šarminėje vandens skaldymo reakcijos aplinkoje netaurieji metalai dažnai būna konkurencingi ir netgi pranoksta tauriuosius metalus [70]. Dėl šios priežasties daugelis naujausių tyrimų yra sutelkta į pereinamuosius metalus, tai paskatino itin efektyvių, patvarių ir ekonomiškai naudingų dvinarių ar trinarių katalizatorių kūrimą, įskaitant Mn-legiruotą Ni-Co katalizatorių [71], Fe/P-NiMoO4 [72], NiCoFe₃O4 [73], NiFe₂O₄ [74], ir Fe-Ni lydinį [75]. Tačiau, siekiant sukurti optimalų, universalų katalizatorių, kuris galėtų būti pritaikytas tiek HER, tiek OER reakcijoms, susiduriama su iššūkiais – reakcijos vyksta skirtingomis pH sąlygomis ir pasižymi skirtingais mechanizmais.

Naujausi tyrimai parodė, kad vienas iš būdų pagerinti katalizatorių efektyvumą yra nanostruktūrų formavimas ir anglies nanomedžiagų (pvz., grafeno ar anglies nanovamzdelių) integravimas į katalizatoriaus struktūrą [76]. Anglies pagrindu sukurti katalizatoriai yra itin svarbūs dėl savo didelio laidumo, cheminio stabilumo, didelio savitojo paviršiaus ploto, kontroliuojamo poringumo ir daugybės aktyviųjų centrų. Metalų nanodalelių integravimas į anglies pagrindą leidžia padidinti katalizinį aktyvumą, pertvarkant metalo fazę ir palengvinant elektronų pernašą. Heteroatomais legiruota anglis gali pakeisti katalizatoriaus paviršiaus elektroninę konfigūraciją, sukurdama papildomas aktyvias vietas daugiasluoksnėje porėtoje struktūroje [77].

1.5 Vandens skaldymo mechanizmas

Vandenilio išsiskyrimo reakcijos (HER) mechanizmas šarminėje terpėje gali vykti per atitinkamus Volmerio, Heyrovsky ir Tafelio etapus. 3 paveiksle pavaizduotas grafinis HER mechanizmas šarminėje terpėje.



3 pav. Grafinis vandenilio išsiskyrimo reakcijos (HER) mechanizmas šarminėjė terpėjė [78].

Kadangi šarminis elektrolitas neturi protonų (H⁺), HER reakcija prasideda nuo H₂O molekulių disociacijos, kad būtų gauti H⁺ jonai. Šis procesas apima Volmer reakciją (1 lygtis). Po to, susidarę reaktyvūs vandenilio (H^{*}) atomai jungiasi su kita vandens molekule ir elektronu (e⁻), kad susidarytų vandenilis (H₂), tai yra elektrocheminės desorbcijos procesas, dar vadinamas Heyrovsky reakcija (2 lygtis). Galiausiai, du reaktyvūs vandenilio (H^{*}) atomai katalizatoriaus paviršiuje gali susijungti tarpusavyje ir išskirti H₂, o tai atitinka Tafel reakcija (3 lygtis).

Volmer reakcija: $H_2O + e^- \rightarrow H^+ + OH^-$	(1)
Heyrovsky reakcija: $H^* + H_2O + e^- \rightarrow H_2 + OH^-$	(2)
Tafel reakcija: $H^* + H^* \rightarrow H_2$	(3)

Teorinės Tafelio nuolinkio vertės atitinkamai minėtoms reakcijoms yra 120 mV dec⁻¹, 40 mV dec⁻¹ ir 30 mV dec⁻¹.

4 paveiksle pavaizduotas grafinis OER mechanizmas šarminėje terpėjė.



4 pav. Grafinis deguonies išsiskyrimo reakcijos (OER) mechanizmas šarminėjė terpėjė [79].

Deguonies išsiskyrimo reakcijos (OER) mechanizmas šarminėje terpėje prasideda tuomet, kai OH⁻ jonas, esantis tirpale, adsorbuojamas ant katalizatoriaus paviršiaus aktyviosios vietos (*) ir virsta adsorbuotu hidroksilo (OH*) tarpiniu produktu, išskirdamas elektroną (4 lygtis). Tada susidaręs OH* tarpinis produktas sąveikauja su kitu OH⁻ jonu, esančiu tirpale, ir virsta okso (O*) tarpine medžiaga, prarasdamas elektroną ir vandens molekulę (5 lygtis).

$$OH^- + * \rightarrow OH^- + e^-$$
(4)

$$OH^* + OH^- \to O^* + H_2O + e^-$$
 (5)

$$2O^* \rightarrow 2^* + O_2 \tag{6}$$

$$O^* + OH^- \to OOH^* + e^-$$
(7)

$$OOH^{-} + OH^{-} \rightarrow * + O_{2} + H_{2}O + e^{-}$$
(8)

Šarminiuose elektrolituose yra du būdai, kuriais gali susidaryti O₂. Pirmasis – O₂ susidaro tiesiogiai susijungus dviem okso (O*) tarpinėms medžiagoms, atlaisvinant aktyvias vietas (*) (6 lygtis). Antrasis būdas – nukleofilinis okso (O*) tarpinės medžiagos puolimas OH⁻ jonu, kuomet susidaro hidroperoksido (OOH*) tarpinis produktas (7 lygtis). Galiausiai, susidaro O₂, kai OOH* tarpinis produktas sąveikauja su kitu OH⁻ jonu ir tuo pačiu regeneruojasi aktyvi vieta (*) (8 lygtis).

2. METODINĖ DALIS

2.1 Aparatūra

1. Skenuojantis elektroninis mikroskopas 4000TMPlus (Hitachi);

2. Rentgeno spindulių difraktometras D2 PHASER (Bruker, Karlsruhe, Germany);

3. Rentgeno spindulių fotoelektronų spektrometras AXIS Supra+ (Kratos Analytical, Manchester, UK);

4. Potenciostatas Autolab PGSTAT100 (Metrohm) su programine įranga Nova (1.6.013).

2.2 Medžiagos

Naudotos medžiagos:

1. $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Mr = 291,04, koncentracija 98,5 %, Chempur);

2. $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (Mr = 716,46, koncentracija 99,0 %, Chempur);

3. CH_4N_2O (Mr = 60,06, koncentracija 99,5 %, Eurochemicals);

4. KOH (Mr = 56,11, koncentracija 85,0 %, Chempur);

5. CH_3CH_2OH (Mr = 46,10, koncentracija 99,8 %, Honeywell);

- 6. Azotu-legiruota anglis (NC) (Valstybinis Latvijos medienos chemijos institutas);
- 7. Nafion tirpalas 5 % sv. (D521, 1100 EW, Ion Power, Inc.).

2.3 Co₃O₄, Cr₂O₃ ir Co₃O₄-Cr₂O₃ dalelių sintezė

Dalelės buvo gautos, taikant hidroterminės sintezės metodą. Reakcijos mišinys, susidedantis iš $1,45 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $1,5 \text{ g CO}(\text{NH}_2)_2$ ir $3,57 \text{ g Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, buvo ištirpintas 40 ml vandens ir maišomas ant magnetinės maišyklės 30 min. Tuomet susidaręs homogeninis tirpalas perpilamas į tefloninį įdėklą, įdedamas į nerūdijančio plieno autoklavą ir kaitinamas 150 °C temperatūroje 4h. Gautos dalelės buvo praplaunamos etanolio ir vandens mišiniu (1:1) kelis kartus bei išdžiovinamos krosnyje 80°C temperatūroje 24 val. Tuomet išdžiovintos dalelės dar buvo iškaitinamos mufelinėje krosnyje 450 °C temperatūroje 2h. 5 pav. pavaizduota susintetintų dalelių sintezės schema, taikant hidroterminės sintezės metodą.



5 pav. Co₃O₄, Cr₂O₃ ir Co₃O₄-Cr₂O₃ dalelių sintezės schema, taikant hidroterminės sintezės metodą.

2.4 Azotu–legiruotos anglies sintezė

Tyrimuose naudota azotu–legiruota anglis buvo susintetinta Valstybiniame Latvijos medienos chemijos institute iš medienos atliekų – beržo drožlių. NC sintezė, panaudojant beržo drožles, detaliai aprašyta literatūroje [80]. 6 paveiksle pavaizduota tyrimuose naudotos azotu–legiruotos anglies sintezė, panaudojant beržo drožles.



o pav. Azotu - legituotos anglies sinteze, panaudojant beizo diozies [

2.5 Katalizatorių paviršiaus charakterizavimas

Co₃O₄, Cr₂O₃ ir Co₃O₄-Cr₂O₃ dalelių paviršiaus morfologija ir struktūra buvo nustatyta, taikant skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM) metodą bei skenuojantį elektroninį mikroskopą 4000TMPlus (Hitachi, Japonija). Tiriamų dalelių kristalinės savybės ir cheminė sudėtis buvo patvirtinta, taikant rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) metodą bei rentgeno spindulių difraktometrą D2 PHASER (Bruker, Vokietija). Matavimai buvo atlikti 20 diapazone nuo 5° iki 90°. Co₃O₄, Cr₂O₃ ir Co₃O₄-Cr₂O₃ dalelių paviršiaus cheminė sudėtis buvo identifikuota, taikant rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos (XPS) metodą bei rentgeno spindulių fotoelektronų spektrometrą AXIS Supra+ (Kratos Analytical, UK) su monochromatinių rentgeno spindulių šaltiniu su A1 anodu (K α =1486.6 eV). Analizės metu bazinis slėgis kameroje buvo mažesnis nei 1 × 10⁻⁸ mbar. Taip pat buvo naudojamas krūvio neutralizatorius, turintis žemos energijos elektronų šaltinį. Kiekvieno mėginio tyrimo spektrai buvo užfiksuoti, esant 80 eV praėjimo energijai ir 1 eV energijos žingsniui. Ryšio energijos skalė buvo sukalibruota, nustatant anglies smailę ties 284,8 eV. XPS matavimų duomenys buvo konvertuojami į VAMAS formatą ir apdoroti naudojant Avantage programinę įrangą (Thermo Scientific, Eas Grinstead, UK).

2.6 Elektrocheminiai matavimai

Elektrocheminiai matavimai buvo atlikti, naudojant potenciostatą/galvanostatą Autolab PGSTAT100 (Metrohm) ir standartinę trijų elektrodų elektrocheminę celę kambario temperatūroje. Prieš kiekvieną matavimą elektrocheminės celės turinys buvo deaeruojamas 10 min. argono dujomis, siekiant pašalinti deguonį. Kaip darbinis elektrodas buvo naudojami Co₃O₄, Cr₂O₃ ir Co₃O₄-Cr₂O₃ dalelių kompozitai su azotu–legiruota anglimi (NC), užnešti ant stiklo anglies elektrodo (GC). Kaip pagalbinis elektrodas buvo naudojama 2 cm² geometrinio ploto platinos plokštelė, o palyginamuoju elektrodu buvo naudojamas Ag/AgCl (3 M KCl).

Darbiniam elektrodui paruošti buvo gaminamas katalizatorių rašalas: 16 mg Co₃O₄, Cr₂O₃ arba Co₃O₄-Cr₂O₃ dalelių (katalizatoriaus) miltelių, 4 mg NC, 4 ml etanolio ir vandens mišinio (1:1) ir 40 μ l 5 % sv. Nafion tirpalo mišinys maišomas ant magnetinės maišyklės apie 1 valandą. Tada 20 μ L pagaminto rašalo užnešama ant GC elektrodo, kurio geometrinis plotas 0,196cm² ir kelias minutes džiovinama 80°C temperatūroje. Atitinkamai buvo paruošti katalizatorių rašalai be NC, tačiau tuomet įdedamas didesnis kiekis (20 mg) Co₃O₄, Cr₂O₃ arba Co₃O₄-Cr₂O₃ dalelių (katalizatoriaus) miltelių.

Pagamintų katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas deguonies (OER) ir vandenilio (HER) išsiskyrimo reakcijoms buvo įvertintas, taikant linijinio skleidimo voltamperometrijos (LSV) metodą. Naudojant besisukančio disko elektrodą (RDE), buvo užrašytos linijinio skleidimo voltamperogramos 1 M KOH tirpale, esant 5 mV s⁻¹ elektrodo potencialo skleidimo greičiui ir 1600 rpm sukimosi dažniui. Matavimai buvo atlikti, skleidžiant elektrodo potencialą nuo pusiausvyrinio potencialo į katodinę pusę iki -1,6 V (Ag/AgCl (3 M KCl)) – vandenilio išsiskyrimo reakcija ir skleidžiant elektrodo potencialą nuo pusiausvyrinio potencialo į anodinę pusę iki 0,8 V (Ag/AgCl (3 M KCl)) – deguonies išsiskyrimo reakcija.

Šiame darbe elektrodo potencialo vertės išreikštos grįžtamojo vandenilio elektrodo (RHE) atžvilgiu bei buvo perskaičiuotos pagal 9 lygtį:

$$E_{RHE} = E_{i\breve{s}matuotos} + 0,059 \cdot pH + E_{Ag/AgCl (3 M KCl)}$$
(9)

kur $E_{Ag/AgCl (3 M KCl)} = 0,210 V.$

Srovės tankio vertės buvo perskaičiuotos. atsižvelgiant į katalizatorių geometrinį plotą. Gautų duomenų apdorojimas buvo atliktas, naudojant Microsoft Excel ir SigmaPlot programines įrangas.

3. REZULTATAI

3.1 Susintetintų katalizatorių paviršiaus morfologijos, struktūros ir sudėties apibūdinimas

3.1.1 Susintetintų katalizatorių paviršiaus morfologijos tyrimas, taikant SEM

Susintetintų Co_3O_4 (a,b), Cr_2O_3 (c,d) ir Co_3O_4 - Cr_2O_3 (e,f) dalelių paviršiaus morfologija ir struktūra buvo nustatyta, taikant skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) metodą, esant skirtingam didinimui. Matyti, kad dalelės aglomeravosi visais atvejais, o susidarę aglomeratai sudaryti iš mažų įvairaus dydžio dalelių - apytiksliai 2-11 µm dydžio (7 pav.).







7 pav. SEM vaizdai Co₃O₄ (a,b), Cr₂O₃ (c,d) ir Co₃O₄-Cr₂O₃ (e,f) dalelių, gautų hidroterminės sintezės metodu, esant skirtingam didinimui.

3.1.2 Susintetintų katalizatorių struktūros apibūdinimas, taikant XRD

Susintetintų dalelių kristalinės savybės ir struktūra buvo nustatyta, taikant rentgeno spindulių difrakcinę (XRD) analizę. 8a paveiksle pateikta XRD rentgenograma, užrašyta ant susintetinto kompozito, sintezei naudojant tik Co(NO₃)₂. Pateiktoje rentgenogramoje matomos aiškios difrakcinės Co₃O₄ smailės, kai 2 θ = 31.22°, 36.78°, 38.48°, 44.73°, 48.99°, 55.56°, 59.25°, 65.12°, 68.50° ir 73.98°. Šios smailės atitinka atitinkamai (220), (311), (222), (400), (331), (422), (511), (440), (531) ir (620) Co₃O₄ kubinės kristalinės gardelės plokštumas, remiantis Open Crystallografic Data duomenų kortelėmis: Co₃O₄ – COD 9005888.





8 pav. XRD rentgenogramos Co₃O₄ (a), Cr₂O₃ (b) ir Co₃O₄-Cr₂O₃ (c) dalelių. Smailių pozicijos nurodomos, remiantis Open Crystallografic Data duomenų kortelėmis: Co₃O₄ – COD 900888/COD 9005895, Cr₂O₃ – COD 9008095.

XRD rentgenograma, užrašyta ant kompozito, sintezei naudojant tik $Cr_2(SO_4)_3$, pateikta 8b pav. Pateiktoje rentgenogramoje matyti išryškėjusios smailės, esant $2\theta = 24.49^\circ$, 33.61°, 36.19°, 39.77°, 41.48°, 44.19°, 50.22°, 54.85°, 58.39°, 63.45°, 65.09°, 67.10°, 70.64°, 72.96° ir 76.81°, atitinkančios Cr_2O_3 eskolaito, rombo kristalinės gardelės plokštumas atitinkamai (110), (211), (101), (222), (210), (200), (220), (321), (211), (310), (112), (320), (422), (433) ir (202) (COD 9008095).

8c paveiksle pateikta rentgenograma, užrašyta ant kompozito, sintezei naudojant dvi druskas -Co(NO₃)₂ ir Cr₂(SO₄)₃. Matomos aiškios difrakcinės smailės, atitinkančios Co₃O₄ kubinę kristalinės gardelės struktūrą (COD 9005895) ir Cr₂O₃ eskolaito, rombo kristalinės gardelės struktūrą (COD 9008095).

XRD metodu buvo patvirtinta, jog susintetintos Co ir Cr dalelės yra oksidinėje būsenoje, o būtent Co₃O₄, Cr₂O₃ ir Co₃O₄-Cr₂O₃.

3.1.3 Susintetintų katalizatorių apibūdinimas, taikant XPS

Taikant rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos (XPS) metodą, buvo charakterizuota pagamintų Co_3O_4 , Cr_2O_3 ir Co_3O_4 - Cr_2O_3 dalelių sudėtis ir būsena. 9 paveiksle pateikta Co_3O_4 junginio $Co_{2p_{3/2}}$ XPS spektras, kuriame matomos penkios smailės: 779,7eV, 781,0 eV, 782,3 eV, 785,4 eV ir 789,8 eV.



9 pav. Co₃O₄ junginio aukštos raiškos XPS spektrai: Co2p (a) ir O1s (b).

Pagrindinė smailė aptikta ties 779,7 eV ir gali būti priskirta Co₃O₄. Tuo tarpu, Co2p_{3/2} XPS spektro dekonvoliucija rodo, kad Co yra skirtingose oksidacijos būsenose: Co(III) – Co₃O₄, Co(II) oksidai/hidroksidai (CoO (781,0 ev), CoOOH, Co(OH)₂ (782,3 eV)). O1s spektre stebimos trys smailės, esant 530,0 eV, 530,6 ir 531,7 eV ryšio energijoms (9b pav.), kurios paprastai siejamos su Co-O ryšiais – oksidų ir hidroksidų junginių susiformavimu. Atitinkamai, 10 pav. pateiktas Cr₂O₃ junginio Cr2p XPS spektras (a), kuriame taip pat aiškiai matomos penkios smailės: 575,8 eV, 576,8 eV, 577,8 eV, 579,2 eV ir 580,3 eV.



10 pav. Cr₂O₃ junginio aukštos raiškos XPS spektrai: Cr2p (a) ir O1s (b).

Smailė, aptikta ties 576,8 eV, būdinga chromui +3 oksidacijos būsenoje (Cr^{3+}), pavyzdžiui, chromo oksidams, tokiems kaip Cr_2O_3 . Ši ryšio energijos vertė patenka į tipinį $Cr 2p_3/2$ piko intervalą, būdingą Cr^{3+} būsenai, kuris paprastai vyrauja 576,0–577,0 eV diapazone. Taigi, 576,7 eV ryšio

energijos vertė rodo, kad chromas tiriamajame mėginyje daugiausia yra Cr³⁺ oksidacijos būsenoje, tokiu būdu patvirtinamas chromo (III) oksidų buvimas. 11 pav. pateiktos Co₃O₄-Cr₂O₃ junginio Cr2p ir Co2p XPS spektrai. Cr2p spektre matomos į penkios smailės.



11 pav. Co₃O₄-Cr₂O₃ junginio aukštos raiškos XPS spektrai: Cr2p (a), Co2p (b) and O1s (c).

Didžiausia smailė yra ties 576,7 eV, atitinkanti Cr_2O_3 susidarymą. Tuo tarpu Co2p spektre išryškėja keturios smailės. Smailė aptinkama ties 786,5 eV, patvirtino Co_3O_4 susidarymą susintetintame Co-Cr kompozite.

3.2 OER ir HER tyrimas ant susintetintų katalizatorių

Pagamintų Co₃O₄, Cr₂O₃, Co₃O₄-Cr₂O₃, Co₃O₄/NC, Cr₂O₃/NC ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas buvo įvertintas vandenilio (HER) ir deguonies (OER) išsiskyrimo reakcijoms, taikant linijinio skleidimo voltamperometrijos (LSV) metodą.

OER linijinio skleidimo voltamperogramos buvo užrašytos ant Co₃O₄, Cr₂O₃, Co₃O₄-Cr₂O₃, Co₃O₄-Cr₂O₃/NC ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC elektrokatalizatorių N₂ prisotintame 1 M KOH tirpale, esant 5 mV s⁻¹ skleidimo greičiui, kurios yra pateiktos 12 pav. Susintetintų katalizatorių elektrocheminiai parametrai deguonies išsiskyrimo reakcijai pateikti 1 lentelėje. Remiantis 12 (a) pav. matome, jog grynų Co₃O₄ dalelių elektrokatalizinis aktyvumas yra didesnis nei Co₃O₄/NC katalizatoriaus, galimai dėl to, nes yra daugiau lengvai pasiekiamų aktyviųjų vietų. Kaip matyti iš 12 (b) pav., tiek Cr₂O₃, tiek Cr₂O₃/NC elektrokatalizatoriai yra neaktyvūs OER reakcijai.



12 pav. OER linijinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos ant Co₃O₄, Cr₂O₃, Co₃O₄-Cr₂O₃, Co₃O₄-Cr₂O₃/NC elektrokatalizatorių N₂ prisotintame 1 M KOH tirpale, esant 5 mV s⁻¹ skleidimo greičiui.

Katalizatorius	E_{onset} , V, kai $j =$ 1 mA cm ⁻²	η _{onset} , mV	<i>E</i> , V, kai <i>j</i> = 10 mA cm ⁻²	η10*, mV	Tafelio nuolinkis, mV dec ⁻¹
Co_3O_4	1,5819	351,9	1,6523	422,3	65,3
Cr ₂ O ₃	1,6852	455,2	-	-	115,0
Co_3O_4 - Cr_2O_3	1,5296	299,6	1,7006	470,6	149,0
Co ₃ O ₄ /NC	1,5742	344,2	1,7351	505,1	139,8
Cr ₂ O ₃ /NC	1,2743	44,3	-	-	-
Co ₃ O ₄ -Cr ₂ O ₃ /NC	1,3413	111,3	1,6482	418,2	154,2

1 lentelė. Susintetintų katalizatorių elektrocheminiai parametrai deguonies išsiskyrimo reakcijai šarminėje terpėje.

* Viršitampis, esant srovės tankio vertei 10 mA cm⁻²

Kaip parodyta 12 (c) pav., didesnis srovės tankis užfiksuotas ant elektrokatalizatoriaus, kuomet buvo naudojama N-legiruota anglis (Co₃O₄-Cr₂O₃/NC). Taip yra dėl unikalių N-legiruotos anglies savybių, tokių kaip didelis laidumas, adsorbcija, modifikuotas paviršius, ko pasekoje padidėjęs paviršiaus plotas. 12 (d) pav. pateiktos elektrokatalizatorių LSV kreivės be N-legiruotos anglies, didžiausias aktyvumas stebimas Co₃O₄ atveju, chromo pridėjimas sumažino elektrokatalizinį aktyvumą. 12 (e) pav. pateiktos elektrokatalizatorių LSV kreivės su N-legiruota anglimi, Co₃O₄-Cr₂O₃/NC elektrokatalizatorius pasižymėjo didžiausiu aktyvumu. Deguonies išsiskyrimo reakcija (OER) prasidėjo teigiamose elektrodo potencialo ribose (apie 1,6 V (Ag/AgCl (3 M KCl))), Co₃O₄-Cr₂O₃/NC ir Co₃O₄ elektrokatalizatoriai pasižymėjo didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu OER reakcijai, lyginant su kitais elektrokatalizatoriais (12 (f) pav.). Pastebėta, kad Co₃O₄-Cr₂O₃ dalelės, nusodintos ant N-legiruotos anglies, pasižymi didesniu elektrokataliziniu aktyvumu deguonies išsiskyrimo reakcijai negu grynos Co₃O₄-Cr₂O₃ dalelės.

Remiantis 12 (f) pav. pateiktais duomenimis, nustatytos viršįtampio (η) reikšmės, esant srovės tankio vertei 10 mA cm⁻², Co₃O₄, Co₃O₄-Cr₂O₃, Co₃O₄/NC ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC katalizatoriams atitinkamai yra 422,3, 470,6, 505,1 ir 418,2 mV dec⁻¹. Kadangi mažesnė viršįtampio vertė sąlygoja didesnį katalizatoriaus aktyvumą deguonies išsiskyrimo reakcijai (OER), daroma išvada, jog Co₃O₄-Cr₂O₃/NC katalizatorius pasižymėjo didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu OER reakcijai. Cr₂O₃ ir Cr₂O₃/NC katalizatoriai nepasiekė srovės tankio vertės 10 mA cm⁻², kas sąlygoja, jog jie yra neaktyvūs OER reakcijai bei atitinkamai viršįtampio verčių nustatyti nesigavo.

Siekiant ištirti OER reakcijos mechanizmą, galima taikyti Tafelio lygtį (10). Pagal 12 (f) pav. pateiktus duomenis, buvo įvertinta deguonies išsiskyrimo reakcijos kinetika Tafelio nuolinkio kreivėmis, kurios pavaizduotos 13 pav. Iš šių kreivių buvo apskaičiuotos Tafelio nuolinkių vertės Co₃O₄, Cr₂O₃, Co₃O₄-Cr₂O₃, Co₃O₄-Cr₂O₃, Co₃O₄-Cr₂O₃/NC ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC katalizatoriams, kurios atitinkamai siekė 65,3, 115,0, 149,0, 139,8 ir 154,2 mV dec⁻¹.

HER ir OER reakcijų mechanizmus galime aprašyti Tafelio lygtimi (10 lygtis):

 $\eta = a + b \log(j)$

(10)

kur η – viršįtampis, V b – nuolydžio kampas,

j – srovės tankis, mA cm $^{-2}$

a – konstanta.



13 pav. Atitinkamos OER Tafelio kreivės Co₃O₄/NC, Co₃O₄, Cr₂O₃, Co₃O₄-Cr₂O₃ ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC elektrokatalizatorių.

HER linijinio skleidimo voltamperogramos buvo užrašytos ant Co₃O₄, Cr₂O₃, Co₃O₄-Cr₂O₃, Co₃O₄-Cr₂O₃/NC ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC elektrokatalizatorių N₂ prisotintame 1 M KOH tirpale, esant 5 mV s⁻¹ skleidimo greičiui, kurios yra pateiktos 14 pav. Susintetintų katalizatorių elektrocheminiai parametrai vandenilio išsiskyrimo reakcijai pateikti 2 lentelėje. Kaip matyti iš 14 (a) pav., Co₃O₄/NC katalizatoriaus elektrokatalizinis aktyvumas HER reakcijai yra didesnis nei grynų Co₃O₄ dalelių. Remiantis 14 (b) pav. matome, jog tiek Cr₂O₃, tiek Cr₂O₃/NC elektrokatalizatoriai yra neaktyvūs vandenilio išsiskyrimo reakcijai. Kaip parodyta 14 (c) pav., didesnis srovės tankis užfiksuotas ant elektrokatalizatoriaus, kuomet buvo naudojama azotu-legiruota anglis (Co₃O₄-Cr₂O₃/NC). Tai lėmė unikalios N-legiruotos anglies savybės, tokios kaip didelis laidumas, adsorbcija, modifikuotas paviršius, ko pasekoje padidėjęs paviršiaus plotas. 14 (d) pav. pateiktos elektrokatalizatorių LSV kreivės be N-legiruotos anglies, didžiausias aktyvumą. 14 (e) pav. pateiktos elektrokatalizatorių LSV kreivės su N-legiruota anglimi, Co₃O₄/NC elektrokatalizatorius pasižymėjo didžiausiu aktyvumu HER reakcijai.

Vandenilio išsiskyrimo reakcija (HER) prasidėjo neigiamose elektrodo potencialo ribose. Co₃O₄/NC ir Co₃O₄ elektrokatalizatoriai pasižymėjo didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu HER reakcijai, kiti elektrokatalizatoriai buvo neaktyvūs (14 (f) pav.). Co₃O₄/NC atveju vandenilio išsiskyrimo reakcija prasidėjo ties -0,3V (Ag/AgCl (3 M KCl)), atitinkamai Co₃O₄ elektrokatalizatoriaus atveju ties -0,4V (Ag/AgCl (3 M KCl)). Pastebėta, jog Co₃O₄ dalelės, tiek su N-legiruota anglimi, tiek be N-legiruotos anglies, pasižymėjo didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu vandenilio išsiskyrimo reakcijai, lyginant su kitais katalizatoriais (14 (f) pav.).



14 pav. HER linijinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos ant Co₃O₄, Cr₂O₃, Co₃O₄-Cr₂O₃, Co₃O₄/NC, Cr₂O₃/NC ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC elektrokatalizatorių N₂ prisotintame 1 M KOH tirpale, esant 5 mV s⁻¹ skleidimo greičiui.

Katalizatorius	E_{onset} , V, kai $j =$ -1 mA cm ⁻²	ηonset, mV	<i>E</i> , V, kai <i>j</i> = -10 mA cm ⁻²	η10*, mV	Tafelio nuolinkis, mV dec ^{–1}
Co ₃ O ₄	-0,3959	-395,9	-0,4716	-471,6	73,0
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	177,5
Co ₃ O ₄ -Cr ₂ O ₃	-0,4575	-457,5	-	-	131,0
Co ₃ O ₄ /NC	-0,1896	-189,6	-0,3605	-360,5	155,3
Cr ₂ O ₃ /NC	-0,3437	-343,7	-	-	302,7
Co ₃ O ₄ -Cr ₂ O ₃ /NC	-0,3049	-304,9	-0,4758	-475,8	157,5

2 lentelė. Susintetintų katalizatorių elektrocheminiai parametrai vandenilio išsiskyrimo reakcijai šarminėje terpėje.

* Viršįtampis, esant srovės tankio vertei -10 mA cm⁻²

Remiantis 14 (f) pav. pateiktais duomenimis, nustatytos viršįtampio (η) reikšmės, esant srovės tankio vertei -10 mA cm⁻², Co₃O₄, Co₃O₄/NC ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC katalizatoriams atitinkamai yra - 471,6, -360,5 ir -475,8 mV dec⁻¹. Kuo mažesnė viršįtampio vertė sąlygoja didesnį katalizatoriaus aktyvumą vandenilio išsiskyrimo reakcijai (HER), daroma išvada, jog Co₃O₄/NC katalizatorius pasižymėjo didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumų HER reakcijai. Cr₂O₃, Co₃O₄-Cr₂O₃ ir Cr₂O₃/NC katalizatoriai nepasiekė srovės tankio vertės -10 mA cm⁻², kas nusako, jog jie yra neaktyvūs HER reakcijai bei atitinkamai viršįtampio verčių nustatyti nesigavo.

Norint ištirti HER reakcijos mechanizmą, galima taikyti Tafelio lygtį (10). Pagal 14 (f) pav. pateiktus duomenis, buvo įvertinta vandenilio išsiskyrimo reakcijos kinetika Tafelio nuolinkio kreivėmis, kurios pavaizduotos 15 pav.



15 pav. Atitinkamos HER Tafelio kreivės Co₃O₄/NC, Co₃O₄, Cr₂O₃/NC, Cr₂O₃, Co₃O₄-Cr₂O₃ ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC elektrokatalizatorių.

Iš šių kreivių buvo apskaičiuotos Tafelio nuolinkių vertės Co₃O₄, Cr₂O₃, Co₃O₄-Cr₂O₃, Co₃O₄-Cr₂O₃/NC ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC katalizatoriams, kurios atitinkamai siekė 73,0, 177,5, 131,0, 155,3, 302,7 ir 157,5 mV dec⁻¹. Šios reikšmės parodo, kad šiame darbe ištirtas HER mechanizmas vyksta pagal Volmerio reakciją.



16 pav. Stulpelinės diagramos viršįtampio verčių, siekiant pasiekti 2 ir 20 mA cm⁻² srovės tankį, atitinkamai, HER (a) ir OER (b) atvejais ant tiriamų katalizatorių.

3.3 Susintetintų katalizatorių elektrochemiškai aktyvaus paviršiaus ploto nustatytmas

Elektrochemiškai aktyvusis paviršiaus plotas (ECSA) buvo nustatytas, taikant "talpos" metodą. Užrašomos ciklinės voltamperogramos ant tiriamų medžiagų, esant skirtingiems skleidimo greičiams elektrodo potencialų ribose, kuriose nevyksta faradėjiniai procesai. Šis metodas remiasi dvigubo elektrinio sluoksnio talpos (C_{dl}) matavimu. 17 paveiksle pavaizduotos ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant Co₃O₄ (a), Cr₂O₃ (b), Co₃O₄-Cr₂O₃ (c), Co₃O₄/NC (d), Cr₂O₃/NC (e) ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC (f) elektrokatalizatorių N₂ prisotintame 1 M KOH tirpale, esant skirtingiems skleidimo greičiams (10, 20, 30, 40, 50 mV s⁻¹).



17 pav. Co₃O₄ (a), Cr₂O₃ (b), Co₃O₄-Cr₂O₃ (c), Co₃O₄/NC (d), Cr₂O₃/NC (e) ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC (f) elektrokatalizatorių CV kreivės N₂ prisotintame 1 M KOH tirpale, esant įvairiems skleidimo greičiams (10–50 mV s⁻¹).

Dvigubo sluoksnio talpos buvo apskaičiuotos iš kreivės nuolinkio kampo, atidedant anodinės ir katodinės srovės skirtumo priklausomybę nuo skleidimo greičio. Iš CV kreivių įkrovimo srovė buvo apskaičiuota pagal formulę (11):

$$I_{\rm c} [A] = (I_{\rm anodine} - I_{\rm katodine})_{\rm OCP}$$
(11)

Įkrovimo srovės (I_c) priklausomybė nuo skleidimo greičio ant Co₃O₄/NC, Cr₂O₃/NC ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC pavaizduota 18 pav.



18 pav. Įkrovimo srovės (I_c) priklausomybė nuo skleidimo greičio ant Co₃O₄/NC, Cr₂O₃/NC ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC katalizatorių.

C_{dl} vertės buvo apskaičiuotos kaip parodyta 12 lygtyje:

Nuolinkis =
$$C_{dl}$$
 [F] = ΔI_C [A]/ Δv [V s⁻¹] (12)

Taigi, ECSA vertės buvo apskaičiuotos iš dvigubojo elektrinio sluoksnio talpos (C_{dl}) verčių, jas normalizuojant pagal specifinę talpą (C_s) - 40 μ F cm⁻² pagal 13 lygtį:

ECSA
$$[cm^2] = C_{dl} [\mu F]/C_s [\mu F cm^{-2}]$$
 (13)

Pagamintų katalizatorių elektrochemiškai aktyviojo paviršiaus ploto vertės pateiktos 3 lentelėje. Remiantis 3 lentelėje pateiktais duomenimis, pastebėta, jog katalizatoriai su N-legiruota anglimi pasižymėjo apie 100 kartų didesniu elektrochemiškai aktyviu paviršiaus plotu negu be N-legiruotos anglies. Didžiausiomis ECSA vertėmis pasižymėjo Co₃O₄/NC ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC, lyginant su kitais katalizatoriais, tai leidžia suprasti, jog šios medžiagos turi daugiau aktyviųjų vietų, ko pasekoje pasižymėjo didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu atitinkamai HER ir OER reakcijoms.

3 lentelė. Pagamintų katalizatorių talpos ir ECSA vertės.

Katalizatorius	C _{dl} , µF	ECSA, cm ²
C03O4	15,10	0,38
Cr ₂ O ₃	12,40	0,31
Co ₃ O ₄ -Cr ₂ O ₃	14,45	0,36
Co ₃ O ₄ /NC	1487,27	37,18
Cr ₂ O ₃ /NC	976,15	24,40
Co ₃ O ₄ -Cr ₂ O ₃ /NC	1584,53	39,61

3.4 Susintetintų katalizatorių stabilumo tyrimai

Stabilumo testas (ADT) buvo atliktas, naudojant besisukančio disko elektrodą (RDE) N₂ prisotintame 1 M KOH tirpale, esant 1600 rpm apsisukimų dažniui. Buvo užnešta po 20 μ L pagaminto katalizatoriaus rašalo ant GC elektrodo bei užrašomos LSV kreivės nuo OCP iki 0,8 V (Ag/AgCl (3 M KCl)) prieš ir po 1000 nepertraukiamų ciklų, užrašytų esant elektrodo potencialo riboms nuo 0 iki 0,5 V ir 200 mV s⁻¹ skleidimo greičiui (18 pav.). Kaip matyti iš 18 pav., Co₃O₄ pasižymėjo didžiausiu stabilumu, lyginant su Co₃O₄-Cr₂O₃, Co₃O₄/NC ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC elektrokatalizatoriais.





18pav. Co₃O₄ (a), Co₃O₄-Cr₂O₃ (b), Co₃O₄/NC (c) ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC (d) elektrokatalizatorių LSV kreivės prieš ir po 1000 ciklų, esant 5 mV/s skleidimo greičiui.

IŠVADOS

- Co₃O₄, Cr₂O₃ ir Co₃O₄-Cr₂O₃ dalelės buvo sėkmingai gautos, taikant hidroterminės sintezės metodą. Susintetintos Co₃O₄, Cr₂O₃ ir Co₃O₄-Cr₂O₃ dalelės aglomeravosi visais atvejais, o susidarę aglomeratai sudaryti iš mažų įvairaus dydžio dalelių - apytiksliai 2-11 μm dydžio.
- 2. Nustatyta, kad Co₃O₄/NC katalizatorius pasižymėjo didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu vandenilio išsiskyrimo reakcijai (HER), o Co₃O₄-Cr₂O₃/NC katalizatorius pasižymėjo didesniu elektrokataliziniu aktyvumu deguonies išsiskyrimo reakcijai (OER).
- **3.** Mažiausia viršįtampio vertė 360,5 mV vandenilio išsiskyrimo reakcijai (HER), esant srovės tankio vertei 10 mA cm⁻², buvo gauta ant Co₃O₄/NC katalizatoriaus. Tuo tarpu mažiausia viršįtampio vertė deguonies išsiskyrimo reakcijai (OER), kuri siekė 418,2 mV, esant srovės tankio vertei 10 mA cm⁻², buvo gauta, naudojant Co₃O₄-Cr₂O₃/NC katalizatorių. Kuo mažesnė viršįtampio vertė sąlygoja didesnį katalizatoriaus aktyvumą HER/OER reakcijoms.
- **4.** Nustatyta, kad Co₃O₄/NC ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC katalizatoriai pasižymėjo didžiausiomis elektrochemiškai aktyviojo paviršiaus ploto vertėmis, atitinkamai pasižymėjo ir didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu HER ir OER reakcijoms.
- 5. Pažymėtina, kad Cr₂O₃ ir Cr₂O₃/NC katalizatoriai neaktyvūs tiek HER, tiek OER reakcijoms.
- **6.** Pagaminti Co₃O₄, Co₃O₄/NC, Co₃O₄-Cr₂O₃ ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC elektrokatalizatoriai yra inovatyvios/potencialios medžiagos vandenilio ir deguonies išsiskyrimo reakcijoms šarminėje terpėje.

1. Rabenau, A. (1985). The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24(12), 1026-1040.

2. Jayatissa, Y. X. G. A. H., Yu, Z., Chen, X., & Li, M. (2020). Hydrothermal synthesis of nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, 2019, NA-NA.

3. Селютин, А. А. (2013). РЕАКТОР ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА.

4. Whittingham, M. S., Guo, J. D., Chen, R., Chirayil, T., Janauer, G., & Zavalij, P. (1995). The hydrothermal synthesis of new oxide materials. *Solid State Ionics*, *75*, 257-268.

5. Lamichaney, S., Baranwal, R. K., Maitra, S., & Majumdar, G. (2020). Clean energy technologies: hydrogen power and fuel cells. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, Volume 3, P. 366-37120.

6. Staffell, I., Scamman, D., Abad, A. V., Balcombe, P., Dodds, P. E., Ekins, P., ... & Ward, K. R. (2019). The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy & Environmental Science*, *12*(2), 463-491.

7. Rayment, C., Sherwin, S. (2003). Introduction to Fuel Cell. University of Notre Dame USA, 156.

8. Debe, M. K. (2012). Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature*, *486*(7401), 43-51.

9. Volfkovich, Y. M., Sosenkin, V. E., & Bagotsky, V. S. (2010). Structural and wetting properties of fuel cell components. *Journal of Power Sources*, *195*(17), 5429-5441.

10. Chen, Z., Higgins, D., Yu, A., Zhang, L., & Zhang, J. (2011). A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3167-3192.

11. Amber, H., Vjūnova, K., Sukackienė, Z., Šimkūnaitė, D., Vaičiūnienė, J., Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, L., & Norkus, E. (2023). Hydrogen production on CoFe, CoFeMn and CoFeMo coatings deposited on Ni foam via electroless metal plating. *Chemija*, *34*(4).

12. Vdovinskis, D. (2020). *Geležies-kobalto kompozitų taikymas vandens skaldymo reakcijai* (Doctoral dissertation, Vilniaus universitetas.).

13. Senthil, C., & Lee, C. W. (2021). Biomass-derived biochar materials as sustainable energy sources for electrochemical energy storage devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *137*, 110464.

14. Zhu, Z., & Xu, Z. (2020). The rational design of biomass-derived carbon materials towards nextgeneration energy storage: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *134*, 110308.

15. Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, *89*(5), 913-933.

16. Kaare, K., Yu, E., Volperts, A., Dobele, G., Zhurinsh, A., Dyck, A., ... & Kruusenberg, I. (2020). Highly active wood-derived nitrogen-doped carbon catalyst for the oxygen reduction reaction. *ACS omega*, *5*(37), 23578-23587.

17. Reza, M. T., Andert, J., Wirth, B., Busch, D., Pielert, J., Lynam, J. G., & Mumme, J. (2014). Hydrothermal carbonization of biomass for energy and crop production. *Appl. Bioenergy*, *1*(1), 11-29.

18. Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., ... & Emmerich, K. H. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, *2*(1), 71-106.

19. Kruse, A., Funke, A., & Titirici, M. M. (2013). Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials. *Current opinion in chemical biology*, *17*(3), 515-521.

20. Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., & Zeng, G. (2018). A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *90*, 223-247.

21. Maniscalco, M. P., Volpe, M., & Messineo, A. (2020). Hydrothermal carbonization as a valuable tool for energy and environmental applications: A review. *Energies*, *13*(16), 4098.

22. Coronella, C. J., Lynam, J. G., Reza, M. T., & Uddin, M. H. (2014). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. In *Application of hydrothermal reactions to biomass conversion* (pp. 275-311). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

23. Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47(9), 2281-2289.

24. Inoue, S., Uno, S., & Minowa, T. (2008). Carbonization of cellulose using the hydrothermal method. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, *41*(3), 210-215.

25. Kumar, S., Kothari, U., Kong, L., Lee, Y. Y., & Gupta, R. B. (2011). Hydrothermal pretreatment of switchgrass and corn stover for production of ethanol and carbon microspheres. *Biomass and Bioenergy*, *35*(2), 956-968.

26. Liu, Z., Zhang, F. S., & Wu, J. (2010). Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel*, *89*(2), 510-514.

27. Ryu, J., Suh, Y. W., Suh, D. J., & Ahn, D. J. (2010). Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds. *Carbon*, 48(7), 1990-1998.

28. Mi, Y., Hu, W., Dan, Y., & Liu, Y. (2008). Synthesis of carbon micro-spheres by a glucose hydrothermal method. *Materials Letters*, *62*(8-9), 1194-1196.

29. Volperts, A., Plavniece, A., Dobele, G., Zhurinsh, A., Kruusenberg, I., Kaare, K., ... & Norkus, E. (2019). Biomass based activated carbons for fuel cells. *Renewable Energy*, *141*, 40-45.

30. Gewirth, A. A., & Thorum, M. S. (2010). Electroreduction of dioxygen for fuel-cell applications: materials and challenges. *Inorganic chemistry*, *49*(8), 3557-3566.

31. Wong, W. Y., Daud, W. R. W., Mohamad, A. B., Kadhum, A. A. H., Loh, K. S., & Majlan, E. H. (2013). Recent progress in nitrogen-doped carbon and its composites as electrocatalysts for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, *38*(22), 9370-9386.

32. Tang, C., & Zhang, Q. (2017). Nanocarbon for oxygen reduction electrocatalysis: dopants, edges, and defects. *Advanced Materials*, 29(13), 1604103.

33. Das, S., Ghosh, S., Kuila, T., Murmu, N. C., & Kundu, A. (2022). Biomass-Derived advanced carbon-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Biomass*, *2*(3), 155-177.

34. Seh, Z. W., Kibsgaard, J., Dickens, C. F., Chorkendorff, I. B., Nørskov, J. K., & Jaramillo, T. F. (2017). Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science*, *355*(6321), eaad4998.

35. Bandal, H., Reddy, K. K., Chaugule, A., & Kim, H. (2018). Iron-based heterogeneous catalysts for oxygen evolution reaction; change in perspective from activity promoter to active catalyst. *Journal of Power Sources*, *395*, 106-127.

36. Kim, J. S., Kim, B., Kim, H., & Kang, K. (2018). Recent progress on multimetal oxide catalysts for the oxygen evolution reaction. *Advanced Energy Materials*, 8(11), 1702774.

37. Roger, I., Shipman, M. A., & Symes, M. D. (2017). Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nature Reviews Chemistry*, *1*(1), 1-13.

38. Sung, M., & Kim, J. (2018). Oxygen evolution reaction on Pt sphere and Ir-modified Pt sphere electrodes with porous structures. *International Journal of Hydrogen Energy*, *43*(4), 2130-2138.

39. Imani, A. H., Ojani, R., & Raoof, J. B. (2018). In situ synthesis of a novel organic-inorganic composite as a non-noble metal electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(17), 8267-8277.

40. Xie, L., Qu, F., Liu, Z., Ren, X., Hao, S., Ge, R., ... & Chen, L. (2017). In situ formation of a 3D core/shell structured Ni₃N@ Ni–Bi nanosheet array: an efficient non-noble-metal bifunctional electrocatalyst toward full water splitting under near-neutral conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, *5*(17), 7806-7810.

41. Asadizadeh, S., Amirnasr, M., Meghdadi, S., Tirani, F. F., & Schenk, K. (2018). Facile synthesis of Co_3O_4 nanoparticles from a novel tetranuclear cobalt (III) complex. Application as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(10), 4922-4931.

42. Wu, Y., Tao, X., Qing, Y., Xu, H., Yang, F., Luo, S., ... & Lu, X. (2019). Cr-doped FeNi–P nanoparticles encapsulated into N-doped carbon nanotube as a robust bifunctional catalyst for efficient overall water splitting. *Advanced Materials*, *31*(15), 1900178.

43. Dai, K., Zhang, N., Zhang, L., Yin, L., Zhao, Y., & Zhang, B. (2021). Self-supported Co/CoO anchored on N-doped carbon composite as bifunctional electrocatalyst for efficient overall water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 414, 128804.

44. Zhang, S., Ni, B., Li, H., Lin, H., Zhu, H., Wang, H., & Wang, X. (2017). Cobalt carbonate hydroxide superstructures for oxygen evolution reactions. *Chemical Communications*, *53*(57), 8010-8013.

45. Xiong, Q., Zhang, X., Wang, H., Liu, G., Wang, G., Zhang, H., & Zhao, H. (2018). One-step synthesis of cobalt-doped MoS 2 nanosheets as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting under both acidic and alkaline conditions. *Chemical Communications*, *54*(31), 3859-3862.

46. Fan, H., Yu, H., Zhang, Y., Zheng, Y., Luo, Y., Dai, Z., ... & Yan, Q. (2017). Fe-doped Ni3C nanodots in N-doped carbon nanosheets for efficient hydrogen-evolution and oxygen-evolution electrocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, *56*(41), 12566-12570.

47. Feng, L., Feng, L., Huang, J., Cao, L., & Kajiyoshi, K. (2021). Ultrafine VN nanoparticles confined in Co@ N-doped carbon nanotubes for boosted hydrogen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 853, 157257.

48. Mei, J., Liao, T., Ayoko, G. A., Bell, J., & Sun, Z. (2019). Cobalt oxide-based nanoarchitectures for electrochemical energy applications. *Progress in Materials Science*, *103*, 596-677.

49. Sharma, R. K., Das, R. K., & Kumar, S. R. (2021). Effect of chromium content on microstructure, mechanical and erosion properties of Fe-Cr-Ti-Mo-C-Si coating. *Surfaces and Interfaces*, *22*, 100820.

50. Ding, J., Kannan, P., Wang, P., Ji, S., Wang, H., Liu, Q., ... & Wang, R. (2019). Synthesis of nitrogen-doped MnO/carbon network as an advanced catalyst for direct hydrazine fuel cells. *Journal of Power Sources*, *413*, 209-215.

51. Bae, S., Park, J., Bong, S., Park, J. S., Jeong, B., & Lee, J. (2024). Pore surface engineering of FeNC for outstanding power density of alkaline hydrazine fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, 479, 147522.

52. Narayan, N., Meiyazhagan, A., & Vajtai, R. (2019). Metal nanoparticles as green catalysts. *Materials*, *12*(21), 3602.

53. Yetim, N. K. (2021). Hydrothermal synthesis of Co₃O₄ with different morphology: Investigation of magnetic and electrochemical properties. *Journal of Molecular Structure*, *1226*, 129414.

54. Chavali, M. S., & Nikolova, M. P. (2019). Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology. *SN applied sciences*, *1*(6), 607.

55. Guo, T., Yao, M. S., Lin, Y. H., & Nan, C. W. (2015). A comprehensive review on synthesis methods for transition-metal oxide nanostructures. *CrystEngComm*, *17*(19), 3551-3585.

56. Shandilya, M., Rai, R., & Singh, J. (2016). Hydrothermal technology for smart materials. *Advances in Applied Ceramics*, *115*(6), 354-376.

57. Wang, J., Cui, W., Liu, Q., Xing, Z., Asiri, A. M., & Sun, X. (2016). Recent progress in cobalt-based heterogeneous catalysts for electrochemical water splitting. *Advanced materials*, 28(2), 215-230.

58. Yi, X., He, X., Yin, F., Chen, B., Li, G., & Yin, H. (2019). Co-Co₃O₄/N-doped carbon derived from metal-organic framework: The addition of carbon black for boosting oxygen electrocatalysis and Zn-Air battery. *Electrochim. Acta*, 295, 966-977.

59. Vij, V., Sultan, S., Harzandi, A. M., Meena, A., Tiwari, J. N., Lee, W. G., ... & Kim, K. S. (2017). Nickel-based electrocatalysts for energy-related applications: oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions. *Acs Catalysis*, 7(10), 7196-7225.

60. Niyitanga, T., Kyung, H. (2019). Hydrogen and oxygen evolution reactions of molybdenum disulfide synthesized by hydrothermal and plasma method. *J. Electroanal. Chem.*, 849, 113383.

61. Yue, X., Yang, W., Xu, M., Liu, X., & Jia, J. (2015). High performance of electrocatalytic oxidation and determination of hydrazine based on Pt nanoparticles/TiO2 nanosheets. *Talanta*, *144*, 1296-1300.

62. Tolstopjatova, E. G., Kondratiev, V. V., & Eliseeva, S. N. (2015). Multi-layer PEDOT: PSS/Pd composite electrodes for hydrazine oxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *19*, 2951-2959.

63. Koçak, S., & Aslışen, B. (2014). Hydrazine oxidation at gold nanoparticles and poly (bromocresol purple) carbon nanotube modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *196*, 610-618.

64. Ojani, R., Alinezhad, A., Aghajani, M. J. F., & Safshekan, S. (2015). Silver nanoparticles/poly orthotoluidine/modified carbon paste electrode as a stable anode for hydrazine oxidation in the alkaline media. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *19*, 2235-2244.

65. Chen, L. X., Jiang, L. Y., Wang, A. J., Chen, Q. Y., & Feng, J. J. (2016). Simple synthesis of bimetallic AuPd dendritic alloyed nanocrystals with enhanced electrocatalytic performance for hydrazine oxidation reaction. *Electrochimica Acta*, *190*, 872-878.

66. de Oliveira, D. C., Silva, W. O., Chatenet, M., & Lima, F. H. (2017). NiOx-Pt/C nanocomposites: Highly active electrocatalysts for the electrochemical oxidation of hydrazine. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 22-28.

67. Chen, Z., Wang, L., Li, H., Zeng, S., Li, R., Chen, H., ... & Qu, K. (2024). Highly enhanced bifunctionality by trace Co doping into Ru matrix towards hydrazine oxidation-assisted energy-saving hydrogen production. *Fuel*, *360*, 130602.

68. Karataş, Y., Zengin, A., & Gülcan, M. (2023). Pd-doped flower like magnetic MnFe2O4 spinel ferrit nanoparticles: synthesis, structural characterization and catalytic performance in the hydrazine-borane methanolysis. *Journal of the Energy Institute*, *110*, 101360.

69. Li, Z., Wang, W., Qian, Q., Zhu, Y., Feng, Y., Zhang, Y., ... & Zhang, G. (2022). Magic hybrid structure as multifunctional electrocatalyst surpassing benchmark Pt/C enables practical hydrazine fuel cell integrated with energy-saving H2 production. *EScience*, *2*(4), 416-427.

70. Asazawa, K., Yamada, K., Tanaka, H., Taniguchi, M., & Oguro, K. (2009). Electrochemical oxidation of hydrazine and its derivatives on the surface of metal electrodes in alkaline media. *Journal of Power Sources*, *191*(2), 362-365.

71. Wu, K., Cao, C., Li, K., Lyu, C., Cheng, J., Li, H., ... & Zheng, J. (2023). Regulating electronic structure by Mn doping for nickel cobalt hydroxide nanosheets/carbon nanotube to promote oxygen evolution reaction and oxidation of urea and hydrazine. *Chemical Engineering Journal*, *452*, 139527.

72. Zhao, Z., Li, Z., Zhang, Z., & Meng, X. (2024). Fe/P dual-doping NiMoO4 with hollow structure for efficient hydrazine oxidation-assisted hydrogen generation in alkaline seawater. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, *347*, 123805.

73. Gopi, S., & Yun, K. (2024). Synergistic sulfur-doped tri-metal phosphide electrocatalyst for efficient hydrazine oxidation in water electrolysis: Toward high-performance hydrogen fuel generation. *Journal of Alloys and Compounds*, 986, 174044.

74. Askari, M. B., Salarizadeh, P., Beitollahi, H., Tajik, S., Eshghi, A., & Azizi, S. (2022). Electrooxidation of hydrazine on NiFe2O4-rGO as a high-performance nano-electrocatalyst in alkaline media. *Materials Chemistry and Physics*, 275, 125313.

75. Zhang, Z., Tang, P., Wen, H., & Wang, P. (2022). Bicontinuous nanoporous Ni-Fe alloy as a highly active catalyst for hydrazine electrooxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 906, 164370.

76. Wang, Y., Kong, B., Zhao, D., Wang, H., & Selomulya, C. (2017). Strategies for developing transition metal phosphides as heterogeneous electrocatalysts for water splitting. *Nano Today*, *15*, 26-55.

77. Ma, L. L., Liu, W. J., Hu, X., Lam, P. K., Zeng, J. R., & Yu, H. Q. (2020). Ionothermal carbonization of biomass to construct sp2/sp3 carbon interface in N-doped biochar as efficient oxygen reduction electrocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 400, 125969.

78. Luo, W., Wang, Y., & Cheng, C. (2020). Ru-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: Recent research advances and perspectives. *Materials Today Physics*, *15*, 100274.

79. Gong, Y., Yao, J., Wang, P., Li, Z., Zhou, H., & Xu, C. (2022). Perspective of hydrogen energy and recent progress in electrocatalytic water splitting. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *43*, 282-296

80. Upskuviene, D., Balciunaite, A., Drabavicius, A., Jasulaitiene, V., Niaura, G., Talaikis, M., ... & Norkus, E. (2023). Synthesis of nitrogen-doped carbon catalyst from hydrothermally carbonized wood chips for oxygen reduction. *Catalysis Communications*, *184*, 106797.

SANTRAUKA

VILNIAUS UNIVERSITETAS CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS

KARINA VJŪNOVA Netauriųjų metalų katalizatoriai vandens skaldymui

Šiuolaikinėje visuomenėje vis dažniau ieškoma efektyvių ir ekologiškų elektros energijos išgavimo būdų, siekiant sumažinti iškastinio kuro poreikį. Viena iš perspektyviausių alternatyvų – vandenilio technologijos, pasižyminčios prieinamumu, ekologiškumu ir plačiu pritaikymu pramonėje. Atsinaujinantys energijos ištekliai, tokie kaip saulė, vėjas ir vanduo vis dar nėra pakankami augančiai elektros energijos paklausai patenkinti, todėl kuro elementų svarba energetikos ir ekonomikos srityse sparčiai auga. Siekiant tobulinti alternatyvius elektros energijos šaltinius, vykdomi moksliniai tyrimai bei kuriami efektyvūs formavimo metodai PMMKE kuro elementams. Vienas iš pagrindinių tyrimų tikslų – sumažinti brangiųjų (tauriųjų) metalų naudojimą katalizatoriuose arba juos pilnai pakeisti pigesnėmis alternatyvomis (netauriaisiais metalais), tokiu būdu mažinant gamybos kaštus ir gerinant kuro elementų veikimą.

Elektrocheminė vandens elektrolizė (EWS) yra perspektyvus ir tvarus vandenilio gamybos būdas, pagrįstas vandenilio (HER) ir deguonies (OER) išsiskyrimo reakcijomis. Šis itin švarus vandenilis yra tinkamas naudoti žemos temperatūros protonų mainų membranos kuro elementuose (PMMKE). Siekiant EWS procesą taikyti dideliu mastu, būtini efektyvūs elektrokatalizatoriai. Tauriųjų metalų, tokių kaip platina (Pt), paladis (Pd), rutis (Ru), iridis (Ir) ir rodžis (Rh), katalizatoriai yra itin veiksmingi, bet jų didelė kaina ir riboti ištekliai riboja platesnį pritaikymą. Siekiant sumažinti kaštus, pastaruoju metu kuriamos pigesnės netauriųjų metalų ir anglies kompozitų alternatyvos, kurios pasižymi geromis katalizinėmis savybėmis ir gali pakeisti brangiuosius katalizatorius.

Šiame darbe buvo nagrinėjamas katalizinių medžiagų formavimas, pagrindu naudojant anglies katalizatorius, susintetintus iš medienos, bei jų modifikavimas kobalto ir chromo oksidų nanodalelėmis, taikant hidroterminės sintezės metodą. Buvo tiriamas suformuotų katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas vandenilio (HER) ir deguonies (OER) išsiskyrimo reakcijoms, taikant linijinio skleidimo voltamperometrijos metodą. Susintetintų katalizatorių (Co₃O₄, Cr₂O₃ ir Co₃O₄-Cr₂O₃) paviršiaus sandara, struktūra ir sudėtis nustatyta, taikant skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM) metodą, rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) ir rentgeno spindulių fotoelektroninės spektroskopijos (XPS) metodus.

Nustatyta, kad susintetintos Co₃O₄, Cr₂O₃ ir Co₃O₄-Cr₂O₃ dalelės aglomeravosi visais atvejais, o susidarę aglomeratai sudaryti iš mažų įvairaus dydžio dalelių - apytiksliai 2-11 µm dydžio. Pažymėtina, kad N-legiruotos anglies įvedimas į susintetintas daleles pagerino katalizatorių elektrokatalizines savybes, todėl atitinkamai Co3O4/NC katalizatorius pasižymėjo didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu vandenilio išsiskyrimo reakcijai (HER), o Co₃O₄-Cr₂O₃/NC katalizatorius pasižymėjo didesniu elektrokataliziniu aktyvumu deguonies išsiskyrimo reakcijai (OER). Tuo tarpu, Cr₂O₃ ir Cr₂O₃/NC katalizatoriai neaktyvūs tiek HER, tiek OER reakcijoms. Taigi, pagaminti C03O4, Co₃O₄/NC, Co_3O_4 - Cr_2O_3 ir Co₃O₄-Cr₂O₃/NC katalizatoriai yra inovatyvios/potencialios medžiagos vandenilio ir deguonies išsiskyrimo reakcijoms šarminėje terpėje.

SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES

KARINA VJŪNOVA Non – Noble Metal Catalysts for Water Splitting

In modern society, there is an increasing search for efficient and environmentally friendly methods of electricity generation to reduce the demand for fossil fuels. One of the most promising alternatives are hydrogen technologies, which characterized by accessibility, sustainability, and broad industrial applicability. Renewable energy sources such as solar, wind, and water are still insufficient to fulfill the growing demand for electricity, therefore, the importance of fuel cells in the energy and economic sectors is rapidly increasing. In order to improve alternative electricity sources, scientific research is being conducted, and efficient fabrication methods are being developed for Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs). One of the primary research aims are to reduce the application of expensive noble metals in catalysts or completely replace them with more cost-effective alternatives such as non-noble metals, thereby decreasing production costs and improving fuel cell performance.

Electrochemical water splitting (EWS) process is a promising and sustainable method for hydrogen production, based on the hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER). This ultra-clean hydrogen is suitable for use in low-temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs). For large-scale application of the EWS process, are essential efficient electrocatalysts, noble metal catalysts, such as platinum (Pt), palladium (Pd), ruthenium (Ru), iridium (Ir), and rhodium (Rh), exhibit high catalytic activity, but their high cost and limited availability restrict wider application. In order to reduce production costs, recently, cost-effective alternatives of non-noble metals and carbon composites are being developed, which demonstrate excellent catalytic properties and have the potential to replace expensive noble metal catalysts.

This study investigated the formation of catalytic materials based on carbon catalysts synthesized from wood and their modification with cobalt and chromium oxide nanoparticles using the hydrothermal synthesis method. The electrocatalytic activity of the produced catalysts was evaluated using Linear Sweep Voltammetry (LSV) for hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER). The surface morphology, structure, and composition of the produced catalysts (Co₃O₄, Cr₂O₃, and Co₃O₄-Cr₂O₃) were characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) methods.

It was established that the synthesized Co₃O₄, Cr₂O₃, and Co₃O₄-Cr₂O₃ particles agglomerated in all cases, and the resulting agglomerates consisted of small particles of various sizes, approximately 2–11 µm in size. Notably, the introduction of N-doped carbon into the synthesized particles improved the electrocatalytic properties of the catalysts. Consequently, the Co₃O₄/NC catalyst exhibited the highest electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction (HER), while the Co₃O₄-Cr₂O₃/NC catalyst demonstrated higher electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction (OER). Meanwhile, Cr₂O₃ and Cr₂O₃/NC catalysts were inactive for both HER and OER reactions. Thus, the synthesized Co₃O₄, Co₃O₄/NC, Co₃O₄-Cr₂O₃, and Co₃O₄-Cr₂O₃/NC catalysts are innovative/potential materials for hydrogen and oxygen evolution reactions in an alkaline medium.