https://doi.org/10.15388/vu.thesis.977
https://orcid.org/0009-0008-7320-1053

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Gitana Valeckytė

Nikelio ir jo lydinių cheminis nusodinimas ir taikymas vandenilio išskyrimui

DAKTARO DISERTACIJA

Gamtos mokslai,
Chemija (N 003)

VILNIUS 2026

Disertacija rengta 2022–2026 metais Fizinių ir technologijos mokslų centre.
Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslų taryba.

Mokslinė vadovė – dr. Zita Sukackienė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Gynimo taryba:
Pirmininkas – prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).
Nariai:
dr. Asta Grigucevičienė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija, N 003),
dr. Ramūnas Levinas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003),
doc. dr. Jolanta Rousseau (Artois universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003),
doc. dr. Živilė Stankevičiūtė (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2026 m. rugsėjo mėn. 25 d. 11 val. Fizinių ir technologijos mokslų centro posėdžių salėje E302. Adresas: Saulėtekio al. 3, LT-10257, Vilnius, Lietuva, tel. +37064515550; el. paštas: info@ftmc.lt

https://doi.org/10.15388/vu.thesis.977
https://orcid.org/0009-0008-7320-1053

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Gitana Valeckytė

Chemical Deposition of Nickel and Its Alloys and Application for Hydrogen Generation

DOCTORAL DISSERTATION

Natural Sciences,
Chemistry (N 003)

VILNIUS 2026

The dissertation was prepared between 2022 and 2026 at the Center for Physical Sciences and Technology.
The research was supported by the Research Council of Lithuania.

Academic supervisor – Dr. Zita Sukackienė (Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Chemistry, N 003).

This doctoral dissertation will be defended in a public meeting of the Dissertation Defence Panel:

Chairman – Prof. Habil. Dr. Aivaras Kareiva (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry, N 003).
Members:
Dr. Asta Grigucevičienė (Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Chemistry, N 003),
Dr. Ramūnas Levinas (Center for Physical Sciences and Technology, Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry, N 003),
Doc. Dr. Jolanta Rousseau (Artois University, Natural Sciences, Chemistry, N 003),
Doc. Dr. Živilė Stankevičiūtė (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry, N 003).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 11 h on 25 September 2026 in meeting room E302 of the Center for Physical Sciences and Technology.
Address: Saulėtekio ave. 3, LT-10257, Vilnius, Lithuania.
Tel. +37064515550; e-mail: info@ftmc.lt

TURINYS

SANTRUMPOS 7
ĮVADAS 8
1. LITERATŪROS APŽVALGA 11
1.1. Autokatalizinės metalų jonų redukcijos dėsningumai 11
1.2. Nikelio ir jo lydinių cheminis nusodinimas 13
1.2.1. Reduktorių apžvalga 16
1.2.2. Stabilizatorių apžvalga 18
1.2.3. Dangų korozija 20
1.3. Vandenilio gavimo būdai ir saugojimas 21
1.3.1. Vandenilio gavimas iš vandeninių $NaBH_4$ tirpalų 23
1.3.2. Katalizatoriai vandenilio išsiskyrimui 24
1.3.3. Vandenilio panaudojimas 26
2. EKSPERIMENTŲ METODIKA 27
2.1. Medžiagos, reagentai, tirpalai 27
2.2. Cheminio nikelio ir jo lydinių nusodinimo sąlygos 28
2.2.1. Cu paviršiaus paruošimas 28
2.2.2. Nusodinimo tirpalų ruošimas 28
2.2.3. Ni/Cu ir Co/Cu katalizatorių formavimas 28
2.2.4. Dvikomponenčių dangų formavimas 29
2.2.5. Trikomponenčių dangų formavimas 32
2.2.6. Keturkomponenčių dangų formavimas 32
2.3. Katalizatorių charakterizavimas 34
2.4. Išsiskyrusio vandenilio dujų tūrio matavimas 35
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS 37
3.1. Ni/Cu, Co/Cu, NiMn/Cu, NiCo(M)/Cu (M = Mn, Mo), NiCoMoMn/Cu katalizatorių sintezė ir charakterizavimas 37
3.2. NiMo/Cu katalizatorių sintezė ir charakterizavimas 47
3.3. NiCo/Cu katalizatorių sintezė ir charakterizavimas 54

3.4. NiMoW/Cu katalizatorių sintezė ir charakterizavimas 61
3.5. NiCoMoW/Cu katalizatoriaus sintezė ir charakterizavimas 68
3.6. $NaBH_4$ hidrolizės tyrimas ant Ni/Cu, Co/Cu, NiMn/Cu, NiCo(M)/Cu (M = Mn, Mo) ir NiCoMoMn/Cu katalizatorių..... 73
3.7. $NaBH_4$ hidrolizės tyrimas ant NiMo/Cu katalizatorių 79
3.8. $NaBH_4$ hidrolizės tyrimas ant NiCo/Cu katalizatorių 83
3.9. $NaBH_4$ hidrolizės tyrimas ant NiMoM/Cu (M = W, CoW) katalizatorių 88
3.10. Katalizatorių stabilumo tyrimai..... 94
3.11. Apibendrinimas..... 98
IŠVADOS..... 100
LITERATŪROS SĄRAŠAS..... 101
SUMMARY 122
1. INTRODUCTION..... 122
2. EXPERIMENTAL 125
3. RESULTS AND DISCUSSION 127
3.1. Synthesis and Characterization of Catalysts 127
3.2. Catalytic Performance in $NaBH_4$ Hydrolysis..... 128
3.3. Catalyst Stability Studies 132
CONCLUSIONS 133
TRUMPOS ŽINIOS APIE DISERTANTĄ 134
PADĖKA..... 135
PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS 136
KONFERENCIJŲ PRANEŠIMŲ TEZĖS 137

SANTRUMPOS

Santrumpa ar sutartinis ženklas	Paaiškinimas
DMAB	Dimetilamino boranas (angl. Dimethylamine Borane)
E_a	Aktyvacijos energija, kJ mol^{-1} (angl. Activation Energy)
EDS (EDX)	Rentgeno spindulių energijos dispersinė analizė (angl. Energy Dispersive X-ray Analysis)
EDTA	Etilendiaminotetraacto rūgštis (angl. Ethylenediaminetetraacetic Acid)
HGR	Vandenilio išsiskyrimo greitis (angl. Hydrogen Generation Rate)
HV	Vickerso kietumas, kgf mm^{-2} (angl. Vickers Hardness, kgf mm^{-2})
ICP–OES	Indukciškai susietos plazmos optinės emisijos spektroskopija (angl. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy)
MB	Morfolino boranas (angl. Morpholine Borane)
SEM	Skenuojančioji elektronų mikroskopija (angl. Scanning Electron Microscopy)
TMAH	Tetrametilamonio hidroksidas (angl. Tetramethylammonium Hydroxide)
XPS	Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija (angl. X-ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	Rentgeno spindulių difrakcija (angl. X-ray Diffraction)

ĮVADAS

Vandenilio (H_2) energetikos technologijų tyrimai ir plėtra yra viena perspektyviausių šiuolaikinės energetikos krypčių, plačiai nagrinėjama visame pasaulyje, siekiant spręsti augančius energetikos ir aplinkosaugos iššūkius. Nors vandenilis laikomas vienu perspektyviausių švarios energijos nešėjų, jo saugi, efektyvi ir kontroliuojama gamyba bei kaupimas vis dar išlieka aktualia moksline ir technologine problema. Ypatingas dėmesys skiriamas vandenilio generavimui iš vandeninių cheminių hidridų (natrio borhidrido ($NaBH_4$), amino boranų, amonio borano ir kitų junginių) tirpalų jų hidrolizės reakcijos metu. Šio proceso metu išsiskiria itin grynos H_2 dujos be priemaišų, todėl jos gali būti naudojamos kaip žaliava chemijos pramonėje, kuras bei energijos nešėjas. Be to, vandenilis gali būti integruojamas į pramonės, transporto, energetikos ir pastatų sektorius, prisidedant prie jų dekarbonizacijos tikslų įgyvendinimo.

Cheminių hidridų hidrolizės reakcijoms vykti būtini katalizatoriai. Dažniausiai naudojami tauriųjų metalų katalizatoriai pasižymi dideliu aktyvumu, tačiau jų praktinį taikymą riboja aukšta kaina ir riboti ištekliai. Dėl šios priežasties naujų, efektyvių ir ekonomiškai pagrįstų katalizatorių kūrimas vandenilio gamybai išlieka aktualia ir intensyviai pasaulyje tiriama moksline problema.

Disertacijoje pagrindinis dėmesys skiriamas pažangių ir efektyvių katalizatorių, skirtų $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai katalizuoti, kūrimui ir tyrimams. Siekiama padidinti vandenilio išsiskyrimo greitį ir sumažinti reakcijos aktyvacijos energiją. Norint sumažinti tauriųjų metalų naudojimą ir kartu padidinti gryno nikelio katalizinį aktyvumą, pasirinkta tirti įvairius dvikomponenčius, trikomponenčius ir keturkomponenčius nikelio lydinius su įvairiais metalais, tokiais kaip kobaltas (Co), manganas (Mn), molibdenas (Mo) ir volframas (W), nusodintus ant vario (Cu) pagrindo. Darbe nustatomos optimalios dangų formavimo sąlygos, leidžiančios gauti kuo aktyvesnius katalizatorius vandenilio išsiskyrimui. Suformuotų dangų katalizinės savybės įvertintos pagal $NaBH_4$ hidrolizės reakcijos metu išsiskyrusio vandenilio tūrį ir reakcijos kinetinius parametrus.

Darbo tikslas:

Suformuoti nikelio ir NiM (M = Co, Mn, Mo, W) lydinių dangas ant Cu paviršiaus, jas charakterizuoti ir pritaikyti vandenilio išsiskyrimui iš vandeninių natrio borhidrido tirpalų šarminėje terpėje.

Uždaviniai:

1. Nusodinti Ni ir NiM (M = Co, Mn, Mo, W) lydinių dangas ant Cu paviršiaus, taikant cheminio metalų nusodinimo metodą.
2. Ištirti suformuotų Ni ir NiM (M = Co, Mn, Mo, W) lydinių paviršiaus morfologiją ir sudėtį, naudojant skenuojančiąją elektronų mikroskopiją (SEM), Rentgeno spindulių energijos dispersinę analizę (EDS), Rentgeno spindulių difrakciją (XRD), Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopiją (XPS) ir indukciškai susietos plazmos optinės emisijos spektroskopiją (ICP–OES).
3. Įvertinti Ni ir NiM (M = Co, Mn, Mo, W) lydinių dangų katalizinį aktyvumą $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai šarminėje terpėje.

Ginamieji teiginiai:

1. Taikant cheminį metalų nusodinimą ir naudojant morfolino boraną (MB) kaip reduktorių, ant Cu paviršiaus galima nusodinti nikelio ir nikelio lydinių dangas su įvairiais metalais, tokiais kaip Mn, Mo, Co ar W, bei skirtingais jų kiekiais.
2. Suformuoti dvikomponenčiai NiMn/Cu, NiMo/Cu ir NiCo/Cu katalizatoriai pasižymi didesniu kataliziniu aktyvumu $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai nei Ni/Cu katalizatorius.
3. Trikomponenčių NiCoMn/Cu, NiCoMo/Cu, NiMoW/Cu ir keturkomponenčių NiCoMoMn/Cu ir NiCoMoW/Cu katalizatorių katalizinis aktyvumas $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai yra ženkliai didesnis nei dvikomponenčių katalizatorių.
4. Cheminio metalų nusodinimo metodu gauti katalizatoriai pasižymi geru pakartotinio panaudojimo stabilumu $NaBH_4$ hidrolizės reakcijoje.

Darbo naujumas ir aktualumas

Spartėjanti energetikos sektoriaus transformacija ir siekis mažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijas skatina alternatyvių, tvarių ir aplinkai draugiškų energijos šaltinių paiešką. Vandenilis laikomas vienu

perspektyviausių energijos nešėjų dėl didelio energijos tankio, galimybės jį gaminti iš atsinaujinančių išteklių bei nulinės anglies dioksido emisijos jo panaudojimo metu. Tačiau plačiam vandenilio technologijų diegimui vis dar trukdo saugaus, efektyvaus ir ekonomiškai pagrįsto vandenilio gamybos bei kaupimo metodų trūkumas.

Siekiant sukurti nebrangias katalizatorių formavimo technologijas, nikelio ir jo lydinių dangoms formuoti buvo naudojamas nesudėtingas ir nebrangus cheminio metalų nusodinimo metodas, leidžiantis gauti kompaktiškas, gerai prie pagrindo sukibusias dangas be išorinio elektros srovės šaltinio. Pasirinktas reduktorius – morfolino boranas (MB) pasižymi didesniu stabilumu vandeniniuose tirpaluose, mažesniu savaiminio skilimo greičiu ir geresne nusodinimo proceso kontrole lyginant su tradiciniais reduktoriais, tokiais kaip $NaBH_4$ ar dimetilamino boranas (DMAB). Taip pat jis yra mažiau lakus ir toksiškas, lyginant su plačiai naudojamu DMAB. Dėl šių savybių galima formuoti kokybiškas Ni, Co bei jų lydinių dangas su kontroliuojamu boro kiekiu ir pageidaujamomis struktūrinėmis savybėmis. Tai ypač svarbu kuriant naujus katalizatorius vandenilio gamybai, kuro elementams ir kitoms energetikos technologijoms.

Šiame darbe, naudojant Cu lakštą kaip pagrindą, sukurta katalizatorių sintezės metodika, leidžianti suformuoti dvikomponenčius (NiMn/Cu, NiMo/Cu, NiCo/Cu), trikomponenčius (NiCoMn/Cu, NiCoMo/Cu, NiMoW/Cu) ir keturkomponenčius (NiCoMoMn/Cu ir NiCoMoW/Cu) katalizatorius su nedideliu boro kiekiu (3 masės %). Nustatyta, kad visi sukurti katalizatoriai pasižymi didesniu kataliziniu aktyvumu $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai nei grynas Ni/Cu katalizatorius.

Literatūroje NiCoMn/Cu, NiCoMo/Cu, NiMoW/Cu, NiCoMoMn/Cu ir NiCoMoW/Cu katalizatoriai iki šiol yra nagrinėti gana ribotai, todėl šiame darbe išsamiai ištirtos ir aprašytos jų katalizinės savybės, vykstant $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai šarminėje terpėje. Nustatyta, kad šie katalizatoriai pasižymi mažomis aktyvacijos energijos vertėmis ir dideliu vandenilio išsiskyrimo greičiu, o jų charakteristikos yra konkurencingos arba pranašesnės už analogiškų katalizatorių, aprašytų mokslinėje literatūroje. Gauti rezultatai rodo, kad visi suformuoti katalizatoriai yra perspektyvūs netauriųjų metalų katalizatoriai vandenilio generavimo sistemoms ir gali būti sėkmingai taikomi vandenilio energetikos bei kuro elementų technologijose.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Autokatalizinės metalų jonų redukcijos dėsningumai

Cheminis metalų nusodinimas yra vienas seniausių metalizavimo procesų, leidžiantis nusodinti įvairias dangas, nenaudojant išorinės elektros srovės, todėl šis metodas dar vadinamas besroviu [1–5]. Tai aktualu metalizuojant plastmasę, stiklą, keramiką ar kitas nelaidžias elektrai medžiagas, kur tiesioginis galvaninis metalų nusodinimas neįmanomas. Cheminis metalų nusodinimas turi pranašumų, lyginant su panašiais elektrocheminiais metalų nusodinimo metodais [6–9]:

1) metalų nusodinimo procesas yra nebrangus ir gana paprastas – pakanka įmerkti gaminį į cheminio nusodinimo tirpalą po pradinio paviršiaus apdorojimo (aktyvavimo);

2) galima suformuoti metalų ar jų lydinių su kitais metalais ir nemetalais dangas ant įvairių paviršių, nenaudojant išorinės elektros srovės;

3) nusodinamos vienodo storio dangos, nepriklausomai nuo dengiamo gaminio formos. Tai aktualu nusodinant dangas ant sudėtingos konfigūracijos gaminių ar metalizuojant kontaktus;

4) galima suformuoti įvairaus storio dangas pasižyminčias unikaliomis mechaninėmis, magnetinėmis, cheminėmis ir katalizinėmis savybėmis.

Taip pat cheminis metalų nusodinimas dar vadinamas autokataliziniu, nes reakcijos metu nusėdantis metalas yra vykstančios reakcijos katalizatorius. Autokataliziškai gali būti nusodinami tik tam tikri metalai, pasižymintys kataliziniu aktyvumu vieno ar kito reduktoriaus atžvilgiu. Metalai, nusodinami plačiai taikomais cheminiais būdais, naudojant įvairius reduktorius (natrio hipofosfitą (NaH_2PO_2), hidraziną (N_2H_4), formaldehidą (CH_2O), $NaBH_4$, RBH_3, DMAB ir kt.) nurodyti 1 lentelėje [9–11]. Pagrindinės šiuo būdu gaunamos dangos: Ni–P, Ni–B, Cu ir Ag. Ni–P ir Ni–B dangos pasižymi puikiu atsparumu korozijai bei dėvėjimuisi ir gali būti naudojamos kaip techninės apsauginės dangos įvairiuose mechaniniuose komponentuose. Cu dangos plačiai naudojamos elektronikoje bei kitose srityse. Ag ir kitų metalų dangų pritaikymas yra specializuotas (pvz., kontaktų, optinių komponentų, antimikrobinės dangos), todėl jų technologinis pritaikymo mastas yra mažesnis nei Ni ir Cu [12].

Bendru atveju, autokatalizinės metalo jonų redukcijos tirpalus sudaro:

1) nusodinamo metalo jonai (M^{n+});

2) ligandas (L), su kuriuo metalas sudaro tirpius kompleksus;

3) reduktorius (Red);

4) įvairūs priedai: buferuojantys, stabilizuojantys, greitinantys ir t.t.

1 lentelė. Autokataliziškai nusodinami metalai [9–11].

Metalas (M)	Reduktorius							
	NaH_2PO_2	N_2H_4	CH_2O	$NaBH_4$	RBH_3	DMAB	M^{n+}	Kiti
Ni	Ni–P	Ni		Ni–B	Ni–B	Ni–B		
Co	Co–P	Co	Co	Co–B	Co–B	Co–B		
Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu		Cu	
Ag		Ag	Ag	Ag	Ag		Ag	Ag
Au		Au	Au	Au	Au			Au
Pd	Pd–P	Pd	Pd	Pd–B	Pd–B			
Rh		Rh						Rh
Ru			Ru					
Pt		Pt	Pt					
Sn							Sn	Pt

Bendra metalo jonų redukcijos reakcija, pavaizduota 1 lygtyje,

$$MeL_m^{n+} + Red \rightarrow Me + mL + Ox^{n+} \quad (1)$$

yra dviejų parcialinių elektrocheminių reakcijų, vykstančių vienu metu ant metalo-katalizatoriaus paviršiaus, suma (2 ir 3 lygtys):

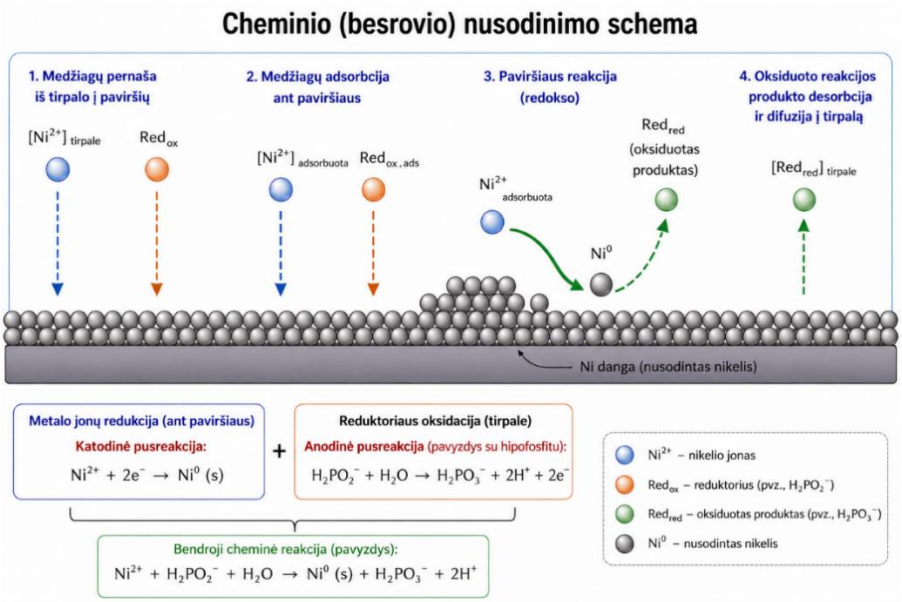
$$MeL_m^{n+} + ne^- \rightarrow Me + mL \quad (2)$$

ir

$$Red \rightarrow Ox^{n+} + ne^- \quad (3)$$

1 paveiksle pateikta apibendrinta cheminio Ni nusodinimo schema, reduktoriumi naudojant natrio hipofosfitą. Cheminio dengimo metu vyksta metalo jonų redukcija ant dengiamo paviršiaus bei reduktoriaus oksidacija. Reikia pažymėti, kad cheminio nusodinimo tirpalai, kurių sudėtyje yra metalo jonai ir reduktorius, termodinamiškai yra nestabilios sistemos. Metalo jonų redukcija turėtų vykti tirpalo tūryje. Pirmiausia, kol nesusiformuoja metalo fazė, ši redukcija turėtų būti nekatalizinė, o atsiradus tam tikram kiekiui reakcijos produkto (metalo dalelėms), ji lokalizuota ant paviršiaus ir jos greitis

didėja, didėjant metalo paviršiui. Šis autokatalizinis nekontroliuojamas redukcijos procesas tirpalo tūryje sąlygoja greitą cheminio nusodinimo tirpalų destrukciją. Katalizinės (paviršinės) ir nekatalizinės (tūrinės) redukcijos greičių skirtumas išreiškia katalizės efektyvumą ir dauguma atvejų nulemia cheminės metalizacijos tirpalų charakteristikas.

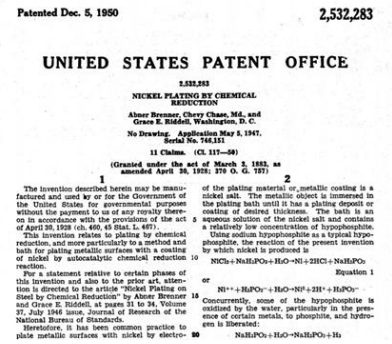


1 pav. Cheminio Ni nusodinimo metodo schema, reduktoriumi naudojant natrio hipofosfitą. Schema parengta, naudojant DI ChatGPT-5 programą.

Metalo susidarymas tirpalo tūryje yra apsunkinamas energetinių barjerų: kad reakcija vyktų, reikia įveikti (1) homogeninės reakcijos tarp metalo jonų ir reduktoriaus aktyvacijos barjerą ir (2) naujos fazės (metalo) susidarymo barjerą. Be to, metalizacijos tirpalų stabilumą lemia metalinių gemalų (branduolių) susidarymo galimybė, jų formavimosi greitis bei tolesnis šių gemalų augimas arba ištirpimas. Kai tirpale susidaro stabilūs metaliniai gemalai, jie tampa heterogeninės redukcijos centrais, skatinančiais autokatalizinį metalo nusodinimą ir galinčiais sukelti tirpalo savaiminį skilimą [10, 13].

1.2. Nikelio ir jo lydinių cheminis nusodinimas

1946 metai laikomi cheminio nikeliavimo technologijos pradžia, nes tuo metu, naudojant natrio hipofosfitą kaip reduktorių, A. Brenneriui ir G. E. Riddell pavyko nusodinti NiP dangą (2 pav.) [14, 15].



Patented Dec. 5, 1950 2,532,283

UNITED STATES PATENT OFFICE

2,532,283

NICKEL PLATING BY CHEMICAL REDUCTION

Abner Brenner, Chevy Chase, Md., and Grace E. Riddell, Washington, D. C.

No Drawing. Application May 5, 1947. Serial No. 748,151

11 Claims. (Cl. 117—50)

(Granted under the act of March 3, 1883, as amended April 30, 1928; 370 O. G. 757)

1

The invention described herein may be manufactured and used by or for the Government of the United States for governmental purposes without the payment to us of any royalty thereon in accordance with the provisions of the act of April 30, 1928 (ch. 460, 45 Stat. L. 467).

This invention relates to plating by chemical reduction, and more particularly to a method and bath for plating metallic surfaces with a coating of nickel by autocatalytic chemical reduction reaction.

For a statement relative to certain phases of this invention and also to the prior art, attention is directed to the article "Nickel Plating on Steel by Chemical Reduction" by Abner Brenner and Grace E. Riddell, at pages 31 to 34, Volume 37, July 1946 issue, Journal of Research of the National Bureau of Standards.

Heretofore, it has been common practice to plate metallic surfaces with nickel by electro-

2

of the plating material or metallic coating is a nickel salt. The metallic object is immersed in the plating bath until it has a plating deposit or coating of desired thickness. The bath is an aqueous solution of the nickel salt and contains a relatively low concentration of hypophosphite.

Using sodium hypophosphite as a typical hypophosphite, the reaction of the present invention by which nickel is produced is

$$NiCl_2+NaH_2PO_2+H_2O\rightarrow Ni\downarrow+2HCl+NaH_2PO_3$$

Equation 1

or

$$Ni^{++}+H_2PO_2^{-}+H_2O\rightarrow Ni^{0}\downarrow+2H^{+}+H_2PO_3^{-}$$

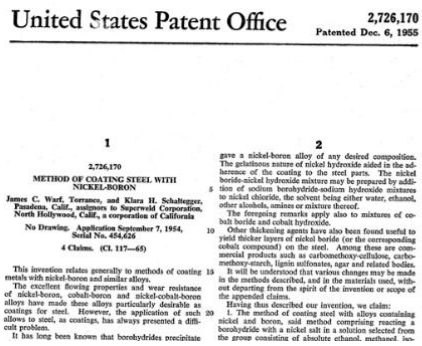
Concurrently, some of the hypophosphite is oxidized by the water, particularly in the presence of certain metals, to phosphite, and hydrogen is liberated:

$$NaH_2PO_2+H_2O\rightarrow NaH_2PO_3+H_2$$

2 pav. Kairėje – mokslininko Abnerio Brennerio nuotrauka, o dešinėje – jo ir kolegės G. E. Riddell patentas Ni–P dangų cheminiam nusodinimui [14, 15].

Jų patentas, skirtas Ni–P dangų cheminiam nusodinimui, buvo paskelbtas tik 1950 m. Tyrimo autoriai parodė, kad nikelis gali nusėsti ant plieno paviršiaus vien tik cheminės redukcijos būdu, naudojant natrio hipofosfitą kaip reduktorių. Šiam procesui reikalinga nikelio druska, hipofosfitas, tam tikra temperatūra, pH ir metalinė plokštelė. Tai yra pirmasis aiškiai aprašytas cheminės nikelio dangos dengimo procesas. Tyrime taip pat nustatyta, kad reakcijos metu fosforas iš hipofosfito įsiterpia į nikelio sluoksnį, sudarydamas Ni–P lydinio dangą. Procesas vyksta tik autokataliziškai ant metalo paviršiaus – tirpalas pats savaime nesiskaido, todėl galima suformuoti kontroliuojamą, vienodą dangą be elektros srovės, įrangos, laidų ar anodų.

Po devynerių metų pirmą kartą buvo nusodinta ir nikelio–boro (Ni–B) danga. Šį metodą, naudojant boro turinčius junginius kaip reduktorių, 1955 m. atrado J. C. Warfas ir K. H. Schaltegger (3 pav.) [16, 17].



United States Patent Office 2,726,170 Patented Dec. 6, 1955

1

2,726,170

METHOD OF COATING STEEL WITH NICKEL-BORON

James C. Warf, Torrance, and Klara H. Schaltegger, Pasadena, Calif., assignors to Superweld Corporation, North Hollywood, Calif., a corporation of California

No Drawing. Application September 7, 1954, Serial No. 454,626

4 Claims. (Cl. 117—65)

This invention relates generally to methods of coating metals with nickel-boron and similar alloys.

The excellent flowing properties and wear resistance of nickel-boron, cobalt-boron and nickel-cobalt-boron alloys have made these alloys particularly desirable as coatings for steel. However, the application of such alloys to steel, as coatings, has always presented a difficult problem.

It has long been known that borohydrides precipitate

2

gave a nickel-boron alloy of any desired composition. The gelatinous nature of nickel hydroxide aided in the adherence of the coating to the steel parts. The nickel boride-nickel hydroxide mixture may be prepared by addition of sodium borohydride-sodium hydroxide mixtures to nickel chloride, the solvent being either water, ethanol, other alcohols, amines or mixture thereof.

The foregoing remarks apply also to mixtures of cobalt boride and cobalt hydroxide.

Other thickening agents have also been found useful to yield thicker layers of nickel boride (or the corresponding cobalt compound) on the steel. Among these are commercial products such as carbomethoxy-cellulose, carbomethoxy-starch, lignin sulfonates, agar and related bodies.

It will be understood that various changes may be made in the methods described, and in the materials used, without departing from the spirit of the invention or scope of the appended claims.

Having thus described our invention, we claim:

1. The method of coating steel with alloys containing nickel and boron, said method comprising reacting a borohydride with a nickel salt in a solution selected from the group consisting of absolute ethanol, methanol, iso-

3 pav. Dešinėje – mokslininko Jameso C. Warfo nuotrauka, o kairėje – jo ir kolegės Klaros H. Schaltegger oficialus patentas dėl metodo gauti boro turinčias nikelio dangas [16, 17].

Mokslininkai aprašė metodą, skirtą cheminiam paviršiaus dengimui, kurio metu ant plieno paviršiaus nusodinama Ni–B danga. Jie teigė, kad ištirpinus natrio borhidridą ar kitą boro šaltinį ir nikelio druską, pavyzdžiui, nikelio chloridą ($NiCl_2$), organiniame arba mišriame tirpiklyje – etanolyje, kitame alkoholio klasės junginyje, amine ar panašiai – ant plieno paviršiaus susidaro nikelio borido dalelės. Toliau padengtą detalę reikia termiškai apdoroti redukcinėje atmosferoje (pvz., vandenilio), kad susidarytų metalo Ni–B lydinio danga. Tyrime nustatyta, kad boro kiekis Ni–B dangoje sudaro apie 3 %. Siekiant pagerinti dangos sukibimą su plieno paviršiumi, galima naudoti mišinius – ne tik nikelio boridą, bet ir nikelio hidroksidą.

Paprastai nikeliavimo tirpalą sudaro nikelio jonai, reduktorius, atitinkami kompleksus sudarantys reagentai ir stabilizatoriai. Šiuolaikinėje praktikoje dažniausiai naudojamas nikelio sulfatas arba nikelio chloridas, natrio hipofosfitas – Ni–P dangai gauti arba natrio borhidridas ar borano druskos – Ni–B dangai gauti ir natrio acetatas. Pavyzdžiui, Yiran Zhang su bendraautoriais susintetino Ni–B dangą ant Ti plokštelės [18]. Nikeliavimo tirpalui paruošti naudojo nikelio sulfatą ($NiSO_4$) kaip nikelio šaltinį, DMAB kaip boro šaltinį, o natrio sukcinatą ($C_4H_4Na_2O_4$) kaip kompleksodarį. Muralidharan Sundarajan su kolegomis suformavo Ni–B dangą ant nanoporinio anodinio aliuminio oksido, naudodami nikelio sulfatą, DMAB, trinatrio citratą bei natrio acetatą [19]. Sindy Bello su kitais padengė Ni–B dangą ant magnio dalelių [20]. Sintezei naudojo $NiCl_2$, $NaBH_4$, natrio hidroksidą (NaOH) ir tartaro rūgtį ($C_4H_6O_6$). Rohit Agrawal su bendraautoriais nurodo, kad $NiCl_2$ ir $NaBH_4$ naudojami dangos nusodinimo voniai paruošti, nes šie junginiai yra nikelio ir boro jonų šaltiniai, natrio hidroksidas veikia kaip buferis, o etilendiaminas kaip kompleksodarys [21]. Buferiai būtini, kad tirpalo pH būtų palaikomas tinkamose ribose ir būtų išvengta kenksmingų šalutinių reakcijų, susijusių su vandenilio jonų susidarymu reakcijos metu. Chengyu Fu su kolegomis pristatė, kad Ni–B dangoms formuoti tirpalas buvo paruoštas, ištirpinant Na_2SO_4 (0,150 g), dinatrio sukcinatą (0,250 g) ir $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (0,138 g) 20 mL dejonizuoto vandens, po to pridedant DMAB (0,072 g) [22]. Melisa Kose su bendraautoriais aprašė Ni–B dangos formavimą ant 6xxx serijos aliuminio [23]. Ni jonų šaltiniu buvo naudojamas $NiSO_4$ (99,5 % grynumo), kompleksiniais junginiais – $C_2H_3NaO_2$ (99 %) bei $C_3H_6O_3$ (98,5 %), o boro jonų šaltiniu – C_2H_7BN (98 %). Apžvelgus literatūrą, matyti, kad cheminis metalų nusodinimas yra taikomas dirbant su įvairiomis medžiagomis: nikelio ar nerūdijančio plieno tinkleliu, aliuminio oksido membrana, anglies medžiagomis, magnio ar titano pagrindu, vario lakštu ar tinkleliu [18–27].

1.2.1. Reduktorių apžvalga

Tam, kad vyktų cheminė metalo jonų redukcija, reikalingas pakankamai stiprus ir efektyvus reduktorius, turintis pakankamai neigiamą redokso potencialą. NaH_2PO_2 ir $NaBH_4$ yra dažniausiai naudojami reduktoriai cheminėse nikelio dengimo voniose, tačiau naudojami ir formaldehidas, N_2H_4, morfolino boranas, aminoboranai ar kiti boro turintys junginiai [28]. Rečiau naudojami pereinamo valentingumo metalai (Fe^{2+}, Co^{2+}, Ti^{3+}). Taip pat kaip reduktoriai autokataliziniam alavo ir sidabro nusodinimui pradėti naudoti metalų kompleksai, tokie kaip $Sn(OH)_4^{2-}$ ir $Co(NH_3)_6^{2+}$ [29–31]. Nors naudojant N_2H_4 ar panašius junginius dažniausiai galima gauti grynus metalus, reduktoriais naudojamos medžiagos yra kancerogeninės ir dėl to neturi plataus praktinio pritaikymo. Boro turintys junginiai yra stipresni reduktoriai nei hipofosfitai, nes jie atiduoda šešis ar aštuonis elektronus metalų jonų redukcijai. Keletas boro turinčių reduktorių yra pritaikyti netauriųjų metalų cheminiam nusodinimui. $NaBH_4$ yra populiariausias iš jų, tačiau turi trūkumų: didelis nusodinimo greitis pasiekiamas tik aukštesnėje temperatūroje (90–95 °C) ir esant stipriai šarminei terpei (pH 12–14). Naudojant boro azoto junginius, pavyzdžiui, DMAB, galima vykdyti nusodinimą plačiame pH ir temperatūros diapazone. Pradėtas naudoti ir morfolino boranas (MB, $C_4H_8ONHBH_3$) kaip reduktorius ir boro šaltinis cheminiam metalų nusodinimui. Jis pasižymi mažesniu lakumu ir toksiškumu nei DMAB [9].

Nikelio nusodinimo tirpalai, kurių sudėtyje yra nikelio druskos, glicino, natrio acetato ir MB, yra pakankamai stabilūs ir yra naudojami Ni–B dangoms nusodinti. Cheminis Ni–B dangų nusodinimas, naudojant MB kaip reduktorių, yra gana paprastas procesas, kurį galima laikyti dviejų cheminių reakcijų, vykstančių vienu metu, suma [32]. Tai MB oksidacija ant katalizinio paviršiaus (4 lygtis) bei nikelio ir boro jonų redukcija (5, 6 lygtys).

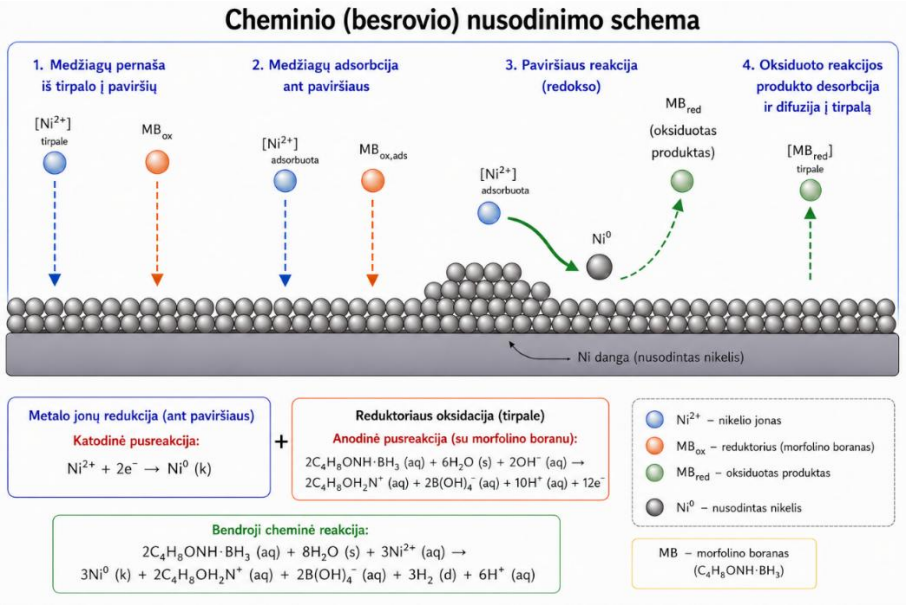
MB oksidacija ant katalizinio paviršiaus:

$$2C_4H_8ONH\cdot BH_3\ (aq) + 6H_2O\ (s) + 2OH^-\ (aq) \rightarrow 2C_4H_8OH_2N^+\ (aq) + 2B(OH)_4^-\ (aq) + 10H^+\ (aq) + 12e^- \quad (4)$$

Nikelio jonų redukcija: $3Ni^{2+} + 6e^- \rightarrow 3Ni^0$ (5)

Boro jonų redukcija: $2B^{3+} + 6e^- \rightarrow 2B^0$ (6)

Cheminio Ni nusodinimo schema, naudojant MB kaip reduktorių, pavaizduota 4 paveiksle.



4 pav. Cheminio Ni nusodinimo metodo schema, reduktoriumi naudojant morfolino boraną. Schema parengta, naudojant DI ChatGPT-5 programą.

MB oksidacijos metu atiduoti elektronai panaudojami Ni^{2+} ir B^{3+} jonų redukcijai. Bendrą Ni–B dangų cheminio nusodinimo reakciją galima užrašyti taip (7, 8 lygtys):

$$2C_4H_8ONH{\cdot}BH_3\,(aq) + 8H_2O\,(s) + 3Ni^{2+}\,(aq) \rightarrow 3Ni^0\,(k) + 2C_4H_8OH_2N^+\,(aq) + 2B(OH)_4^-\,(aq) + 3H_2\,(d) + 6H^+\,(aq) \quad (7)$$

$$2C_4H_8ONH{\cdot}BH_3\,(aq) + 2H^+\,(aq) \rightarrow 2B^0\,(aq) + 2C_4H_8OH_2N^+\,(aq) + 3H_2\,(s) \quad (8)$$

Tuo pačiu metu dalis MB gali būti sunaudota neproduktyvioje skaidymo reakcijoje (9 lygtis):

$$C_4H_8ONH{\cdot}BH_3\,(aq) + 4H_2O\,(s) \rightarrow C_4H_8OH_2N^+\,(aq) + B(OH)_4^-\,(aq) + 3H_2\,(d) \quad (9)$$

1.2.2. Stabilizatorių apžvalga

Cheminio metalų nusodinimo tirpaluose naudojami stabilizatoriai, kurie yra būtini, nes jie neleidžia tirpalui savaime suirti, apsaugo nuo spontaniškos nikelio ar kitų metalų jonų redukcijos visame tūryje ir palaiko tolygų, valdomą nusodinimo greitį. Stabilizatoriai naudojami net tada, kai tirpalas atrodo stabilus. Be jų elektrolite gali susidaryti nuosėdos visame tūryje, nekontroliuojamas vandenilio išsiskyrimas bei tirpalo savaiminis suirimas. Stabilizatoriai skirstomi į tris rūšis (2 lentelė) [33–36].

2 lentelė. Stabilizatorių rūšys.

Nr.	**Stabilizatorių rūšys**	**Pavyzdžiai**
1.	Švelnūs oksidatoriai	Sunkiųjų metalų katijonai: Tl^{3+}, Pb^{2+}, Sn^{2+} , Cu^{2+} ir kt.
2.	Organiniai stabilizatoriai	Nesočiosios organinės rūgštys: maleino rūgštis, citrinos rūgštis ir kt. Heterocikliniai junginiai: tiokarbamidas (tiourėja), piridinas, imidazolas, tioglikolatas ir kt.
3.	Kompleksus sudarantys junginiai	Glicinas, citratai, acetatai, laktatai, EDTA ir kt.

Švelnūs oksidatoriai naudojami labai mažomis koncentracijomis (< 1 ppm), nes siekiama slopinti tirpalo tūrinę reakciją, o ne sustabdyti dengimo procesą. L. Bonin tyrėjų komanda atliko įdomų darbą. Jie ištyrė kelias galimas stabilizavimo medžiagas – sunkiųjų metalų katijonus: Pb^{2+}, Ti^{3+}, V^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ge^{4+}, Zr^{4+}, Nb^{5+}, Mo^{5+}, Ce^{3+}, Ag^{1+}, In^{3+}, Sn^{2+}, W^{6+} ir Bi^{3+} [36]. Junginio stabilizuojančioms savybėms nustatyti naudojami keli metodai. Tyrėjai pasirinko ištirti nusodinimo greičio priklausomybę nuo stabilizatoriaus koncentracijos. Šis bandymas pagrįstas koreliacija tarp stabilizatoriaus koncentracijos ir dengimo greičio. Esant didelei elementų, pasižyminčių reikšmingomis stabilizuojančiomis savybėmis, koncentracijai, nusodinimas turėtų visiškai sustoti (dengimo greitis lygus nuliui). Taip pat galima tikėtis padidėjusio dangos storio. Kita vertus, elementai, kurie nesustabdo nusodinimo, laikomi neturinčiais stabilizuojančių savybių. Nustatyta, kad iš tirtų sunkiųjų metalų katijonų geriausiomis stabilizuojančiomis savybėmis pasižymi Pb^{2+}, Sn^{2+}, Bi^{3+} jonai, o Ce^{3+}, Ge^{4+},

Zr^{4+} ir Zn^{2+} jonų koncentracija neturi įtakos nusodinimo greičiui [36, 37]. Ta pati mokslininkų komanda kitame savo darbe siekė ištirti stabilizuojančios medžiagos anijoninės dalies įtaką dengimo procesui ir dangos savybėms [38]. Šiam tikslui, naudojant keturis skirtingus švino pagrindo stabilizatorius: švino volframato, švino sulfato, švino nitrato ir švino chlorido, buvo susintetintos Ni–B dangos, o visi kiti parametrai buvo laikomi pastovūs. Gauti rezultatai pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė. Dangų storis, šiurkštumas, kietumas ir cheminė sudėtis, gauti naudojant skirtingas švino druskas kaip stabilizatorių [38].

Stabilizatorius	**$PbWO_4$**	**$PbCl_2$**	**$Pb(NO_3)_2$**	**$PbSO_4$**
Storis, µm	12,9	10,2	12	12
Šiurkštumas (R_a), µm	0,42 ± 0,26	0,53 ± 0,03	0,34 ± 0,12	0,48 ± 0,09
Paviršiaus kietumas, hv_{100}	760 ± 100	545 ± 70	640 ± 30	700 ± 75
Skerspjūvio kietumas, hk_{20}	815 ± 40	785 ± 25	775 ± 50	765 ± 40
Ni, masės %	94,07	93,64	92,64	92,97
B, masės %	5,41	5,88	6,54	6,27
Pb, masės %	0,210	0,213	0,234	0,215

Buvo patebėta, jog švino volframato danga yra storiausia, kiečiausia ir vidutiniškai turi mažiausiai švino ir boro. Naudojant švino nitratą ar švino sulfatą, nematomas žymus skirtumas – dangos yra šiek tiek plonesnės, minkštesnės, jose yra daugiau švino ir boro nei volframatu stabilizuotoje dangoje. Švino chlorido naudojimas lemia žymiai plonesnes dangas, jose yra didesnis švino kiekis, o boro kiekis yra panašus į volframatu stabilizuotą dangą, kietumas atitinka nitratu ir sulfatu stabilizuotų dangų lygį. Taigi, anijoninė stabilizatoriaus dalis turi tik labai silpną įtaką dengimo procesui ir dangos savybėms, nes matomi tik nežymūs pokyčiai.

Organiniai stabilizatoriai yra junginiai, kurie selektyviai adsorbuojasi ant Ni paviršiaus, todėl net mažomis koncentracijomis gali tiksliai reguliuoti nusodinimo greitį, stabilizuoti procesą ir keisti dangos savybes. Toru Tanaka su bendraautoriais tyrė Ni–B dangą, suformuotą cheminio metalų nusodinimo būdu, bei gryną Ni dangą, gautą nuolatinės srovės magnetroniniu purškimu [39]. Ni–B dengimui buvo paruoštas tirpalas, kuriame buvo 0,1 mol dm^{-3}

$NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 0,2 mol dm^{-3} citrinos rūgšties ir 0,05 mol dm^{-3} DMAB. Nusodinimas vyko 70 °C temperatūroje silpnai šarminėje terpėje (pH 9). Naudojant tetrametilamonio hidroksidą (TMAH) buvo reguliuojamas tirpalo pH. Boro kiekis Ni–B plėvelėje yra lygus 7 masės %, remiantis Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos (XPS) analize. Pasak autorių, toks nedidelis boro kiekis beveik nepakeitė nikelio savybių, o Ni–B katalizatoriaus aktyvumas yra panašus į gryno Ni aktyvumą. Hasan Algul su kitais mokslininkais cheminį NiP, NiB NiBP dangų nusodinimą atliko rūgštinėje terpėje (pH 5,5) ant 6xxx serijos aliuminio lydinių (Al–Si–Mg), kurių matmenys buvo 5 x 3 x 0,2 cm [40]. Dengimas vyko 1 val. 85 ± 5 °C temperatūroje. Kaip stabilizatorių naudojo 0,013 mM tiokarbamidą (1 ppm). ICP–OES analizė parodė, kad NiB dangose yra 96,5 % Ni ir 3,5 % B. Erhan Dudu su kolegomis tyrė cheminį dengimą įtakojančius parametrus: reduktoriaus koncentraciją, temperatūrą, stabilizatoriaus koncentraciją ir maišymo greitį [41]. Dengimui buvo naudojamas $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ kaip nikelio jonų šaltinis, DMAB kaip reduktorius, tiourėja kaip stabilizatorius, natrio acetatas kaip kompleksodaris. Dengimas vyko 1 val. apie 70 °C temperatūroje silpnai rūgštinėje terpėje. Pastebėta, kad paviršiaus morfologija priklauso nuo tiourėjos koncentracijos, turinčios slopinamąjį poveikį. Taigi, stabilizatoriaus koncentracija tirpale (0,5–2 mg L^{-1} arba 0,5–2 ppm) yra labai svarbi, norint gauti kompaktišką Ni–B dangą, pasižyminčią geru sukibimu su pagrindu.

Nors kompleksodarių pagrindinė funkcija yra rišti Ni^{2+} jonus, sudaryti su jais metastabilius kompleksus ir palaikyti tirpalo stabilumą, jie taip pat netiesiogiai veikia kaip stabilizuojantys priedai. Kompleksodariai apsaugo nuo $Ni(OH)_2$ nuosėdų susidarymo, kontroliuoja laisvų Ni^{2+} jonų aktyvumą, prisideda prie tirpalo buferinių savybių, lėtina pH pokyčius nusodinimo metu, ir taip padeda palaikyti termodinamiškai bei kinetiškai stabilesnę nusodinimo sistemą [42]. Pavyzdžiui, A. Contreras su bendraautoriais nusodino Ni–B dangas cheminiu būdu ant plieninio pagrindo (20 x 10 x 2 mm), nenaudodami papildomo stabilizatoriaus, o tik natrio acetatą [43]. Naudotos dengimo vonios sudėtis: 24 g L^{-1} nikelio chlorido, 3,4 g L^{-1} dimetilaminoborano ir 18,4 g L^{-1} natrio acetato. Dengimas vyko 20 min 70 °C temperatūroje neutralioje terpėje. Dangos cheminė sudėtis, nustatyta atominės absorbcijos spektroskopijos metodu, yra 91,66 % Ni ir 8,34 % B masės santykiu, su ± 3 % paklaida. Termiškai neapdorotų mėginių kietumas – 520–535 HV.

1.2.3. Dangų korozija

Kalbant apie metalus ir jų lydinius, labai svarbus paviršius veikiantis veiksnys yra korozija. Korozija – tai metalo ar kitos medžiagos irimo

procesas, vykstantis dėl cheminės ar elektrocheminės reakcijos su aplinka (pvz., vandeniu, drėgme, deguonimi, rūgštimis, druskomis). Kai metalas pradeda koroduoti po danga, paviršiuje formuojasi oksidų sluoksniai, kurie blogai sukimba su danga, todėl ši pradeda luptis ir tai dar labiau paspartina korozijos plitimą. Adhezija – tai skirtingų medžiagų paviršių tarpusavio sukibimas. Ji yra vienas svarbiausių korozijos atsparumo veiksnių. Cheminio nikeliavimo dangos turi būti gerai sukibusios su pagrindu (plienu, variu, aliuminiu, nikeliu ar kt.). Jei adhezija prasta, danga laikosi silpnai, susiformuoja mikrotarpeliai, pro kuriuos gali patekti drėgmė ir jonai, o korozija prasideda po danga. Cheminio nikeliavimo dangos paprastai pasižymi labai gera adhezija, nes nusėda autokataliziškai, molekuliškai prisijungdamos prie aktyvuoto paviršiaus, tačiau adhezija gali sumažėti dėl vidinių įtempių ar netinkamo paviršiaus paruošimo [44]. Norint užtikrinti gerą sukibimą, būtina paviršių mechaniškai pašiurkštinti, nuriebalinti, nuvalyti oksidus, atlikti ėsdinimą druskos ar chromo rūgšties tirpalu ir chemiškai aktyvuoti (pvz., su Pd^{2+} tirpalu). Net jei danga yra kokybiška, prastas paviršiaus paruošimas skatina mikrotarpelių atsiradimą ir povandeninę koroziją, todėl gera adhezija yra būtina siekiant užtikrinti efektyvią apsaugą nuo korozijos.

1.3. Vandenilio gavimo būdai ir saugojimas

Jau kelis dešimtmečius ieškoma alternatyvų iškastiniam kurui (naftai, angliai, gamtinėms dujoms), nes šie ištekliai senka, o jų deginimas didina aplinkos taršą ir šiltnamio efektą, prisideda prie klimato kaitos. Dėl to intensyviai tiriami atsinaujinantys energijos šaltiniai ir naujos kuro rūšys. Saulės ir vėjo energija laikoma tvaria ir ekologiška alternatyva, galinčia mažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijas, tačiau jų gamyba yra nepastovi, priklausoma nuo gamtinių sąlygų, todėl sudėtinga užtikrinti nenutrūkstamą energijos tiekimą [45]. Kita perspektyvi alternatyva – vandenilis [46–52]. Jis laikomas švariu ir tvariu energijos šaltiniu, nes degimo metu neišsiskiria šiltnamio efektą sukeliančios dujos, oras nėra teršiamas, o pagrindinis šalutinis produktas yra vandens garai [53–58]. Vandenilio savybių tyrimai pradėti prieš kelis šimtus metų. Reikšmingai prie šios srities plėtros prisidėjo Henris Kavendišas (1731–1810), kurio eksperimentiniai darbai buvo svarbūs vandenilio pažinimui [59–61]. Jis atliko vienus pirmųjų sistemingų vandenilio tyrimų ir buvo pirmasis, kuris išgavo vandenilį iš metalo drožlių ir rūgšties bei atpažino jo prigimtį [62]. Ankstesni tyrėjai, pvz., Robertas Boilas (1627–1691), pagamino vandenilį, tačiau maišė jį su oru, todėl jo savybės nebuvo tinkamai ištirtos. Kavendišas taip pat atliko eksperimentus su anglies

dioksidu, vandeniu ir šiluma bei atliko žinomą „Kavendišo eksperimentą“. 1766 m. jis publikavo darbą „Trys straipsniai, kuriuose aprašyti dirbtinio oro eksperimentai“ žurnale Philosophical Transactions, kuriame pirmą kartą buvo aprašytas vandenilis, vadintas „degiu oru“ [61]. Nuo XX a. vandenilio kuro ir kuro elementų tyrimai sparčiai plėtojami tiek mokslo, tiek pramonės srityse. Pirmasis kuro elementas, naudojantis skystą vandenilį, kosminiuose skrydžiuose buvo pritaikytas „Gemini V“ misijoje 1965 m. rugpjūtį [50]. Naujausi tyrimai rodo spartų vandenilio kuro elementų pritaikymo plėtrą aviacijos, elektros ir automobilių pramonėje [63–67].

Jau 1888 m. buvo išvystyta vandens elektrolizės technologija, kuri tapo pirmuoju santykinai gryno vandenilio gamybos metodu, nors ir reikalaujančiu didelių išlaidų [68]. Nuo 1920-ųjų iki 1930-ųjų pramonėje pradėjo dominuoti vandenilio gamyba riformingo būdu iš metano garų. Nepaisant to, kad procesas sukelia didesnį anglies dioksido išmetimą, naudojant šį metodą pagaminamas didžiausias vandenilio kiekis, reikalingas pramonės poreikiams patenkinti [69]. Apie 95 % vandenilio gaminama riformingo būdu iš metano garų. Šio proceso metu susidaro CO_2. Siekiant sumažinti poveikį aplinkai, kuriamos CO_2 surinkimo ir saugojimo technologijos [70, 71]. Pasaulinis tikslas iki 2050 m. pasiekti nulinį grynąjį anglies dioksido išmetimą paskatino ieškoti alternatyvių „žaliojo“ vandenilio gamybos metodų bei energijos šaltinių, kurie galėtų naudoti vandenilį kaip kurą ir taip sumažinti iškastinio kuro naudojimą [72]. Vandenilis dažnai naudojamas kaip suslėgtos dujos, kurios gali sukelti gaisrą ar sprogimą. Dėl šios priežasties kyla jo valymo, transportavimo bei saugojimo problemos [46, 49, 52, 73–75]. Atsižvelgiant į tai, didelis dėmesys skiriamas vandenilio saugojimui kitose medžiagose ir jo tolesnei gamybai iš jų. Kaip galimos vandenilio kaupimo medžiagos tiriami įvairūs cheminiai junginiai, tokie kaip vanduo (H_2O), metalų hidridai ($NaBH_4$, KBH_4, $LiBH_4$, $NaAlH_4$, MgH_4), hidrazino hidratai ($N_2H_4 \cdot H_2O$), hidrazino arba amonio boranai ($N_2H_4 \cdot BH_3$, $NH_4 \cdot BH_3$), skruzdžių rūgštis (HCOOH), metanas (CH_4) [76–82]. Svarbiausia vandenilio kaupimo medžiagų savybė yra didelė gravimetrinė vandenilio talpa. Tai rodiklis, nusakantis, kiek vandenilio masės gali būti sukaupta viename visos sistemos ar medžiagos masės vienete. Ji matuojama masės procentais arba $g(H_2)\ g(\text{medžiagos})^{-1}$ ir apskaičiuojama pagal formulę, pateiktą 10 lygtyje [83]:

$$\text{Gravimetrinė talpa} = m(H_2) / m(\text{viso}) \tag{10}$$

$m(H_2)$ – sukaupto vandenilio masė, masės %;
$m(\text{viso})$ – visa medžiagos ar sistemos masė, $g(H_2)\ g(\text{medžiagos})^{-1}$.

Medžiagos, pasižyminčios dideliu gravimetriniu vandenilio talpumu, pateiktos 4 lentelėje didėjimo tvarka. Iš pateiktų duomenų 4 lentelėje matyti, kad mažiausią gravimetrinę vandenilio talpą turi $N_2H_4 \cdot H_2O$, o didžiausią – $NH_3 \cdot BH_3$.

4 lentelė. Medžagos, pasižyminčios didele gravimetrine vandenilio talpa.

Medžiaga	**Gravimetrinė H_2 talpa, masės %**	**Literatūros šaltinis**
$N_2H_4 \cdot H_2O$	8	[84]
$NaBH_4$	10,8	[85]
$Mg(BH_4)_2$	14,5	[81]
$N_2H_4 \cdot BH_3$	15,4	[28]
NH_3	17,7	[83]
$LiBH_4$	18,5	[80]
$NH_3 \cdot BH_3$	19,6	[82]

Natrio borhidridas laikomas viena tinkamiausių medžiagų vandeniliui saugoti. Jam būdingas didelis vandenilio kiekis, jis yra pigus, ekologiškas, stabilus šarminiuose tirpaluose, nedegus, sąlyginai mažai toksiškas ir veikia švelniomis sąlygomis [51, 52, 73, 74, 84–92].

1.3.1. Vandenilio gavimas iš vandeninių $NaBH_4$ tirpalų

Tarp įvairių vandenilio gavimo metodų ypatingas dėmesys skiriamas vandeninių $NaBH_4$ tirpalų hidrolizei. Šis H_2 dujų gavimo metodas leidžia generuoti vandenilį pagal poreikį bei su aukštu išsiskiriančių dujų grynumu. Hidrolizės reakcijos metu nesusidaro anglies turinčių teršalų, todėl gautas itin grynas H_2 gali būti tiesiogiai naudojamas kuro elementuose be papildomo valymo. Be to, $NaBH_4$ tirpalai yra saugesni transportuoti ir laikyti nei suslėgtas ar suskystintas vandenilis, todėl jie laikomi perspektyvia vandenilio kaupimo ir tiekimo terpe.

H_2 dujų išsiskyrimas, vykstant $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai, aprašomas šia reakcijos lygtimi [51, 52, 89]:

$$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + NaBO_2 + Q \qquad (11)$$

Šios reakcijos efektyvumas priklauso nuo dviejų pagrindinių veiksnių: reakcijos aktyvacijos energijos ir išsiskyrusio H_2 kiekio. Iškart, kai $NaBH_4$ pradeda tirpti vandenyje, prasideda H_2 išsiskyrimas, tačiau dujų susidarymo greitis yra labai mažas, o vandens ir $NaBH_4$ tirpalas yra nestabilus. Padidinus tirpalo pH, pridedant NaOH, tirpalas stabilizuojamas, todėl pagrindinis veiksnys, lemiantis labai išgryninto vandenilio gamybą $NaBH_4$ hidrolizės būdu, yra selektyvių netauriųjų metalų katalizatorių, galinčių paspartinti H_2 dujų išsiskyrimo greitį, užtikrinančių mažą aktyvacijos energiją, gerą stabilumą ir mažesnes gamybos sąnaudas, paieška bei kūrimas [90].

1.3.2. Katalizatoriai vandenilio išsiskyrimui

Efektyvių katalizatorių kūrimas yra esminis žingsnis švarios energijos konvertavimo ir panaudojimo procese [71]. Paprastai taurieji metalai, tokie kaip Pt, Ru, Pd, Rh, Ir, yra puikūs ir efektyvūs katalizatoriai $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai [91–96]. Pavyzdžiui, Doberty tyrė platinos nanodaleles, stabilizuotas polimeru, imobilizuotu joniniu skysčiu. Šis tyrimas parodė, kad naudojant PtNP@PPh2–PEGIILS katalizatorių aktyvacijos energija siekia 23,9 kJ mol^{-1}, o su PtNP@PPh2–NDEYLIILS – 35,6 kJ mol^{-1} [91]. Ruteniu imobilizuotų Al_2O_3 granulių naudojimo atveju aktyvacijos energija yra 41,8 kJ mol^{-1} [92]. Ecer ir kt. susintetino pemzos–polimero gelio šepetėlio–Pd nanodalelių katalizatorius, su kuriais reakcijos E_a yra 26,85 kJ mol^{-1} [93]. Dėl itin didelės tauriųjų metalų kainos ir greito birių metalų paviršiaus užteršimo, mokslininkų dėmesys krypsta į pereinamuosius metalus, tokius kaip Ni, Co, Mn, Cu, Fe, Cr, Mo ir W [86, 97–107]. Pastaraisiais metais kobaltas buvo identifikuotas kaip labai efektyvus ir aplinkai santykinai nekenksmingas katalizatorius $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai, kurios E_a yra nuo 35 iki 66 kJ mol^{-1} [108–113]. Kobalto išgavimas ir perdirbimas sukelia ekosistemų sutrikimus, vandens taršą, miškų nykimą, taip smarkiai paveikdamas aplinką. Jo tiekimo grandinė yra jautri rinkos svyravimams, įskaitant tiekimo sutrikimus ir kainų pokyčius. Be to, padidėjus kobalto koncentracijai, jis gali būti toksiškas tiek žmonėms, tiek gyvūnams [114, 115]. Nikelis yra tiriamas kaip labiau prieinama ir mažiau pavojinga kobalto alternatyva. Jo keliama rizika sveikatai paprastai yra mažesnė nei kobalto, tačiau jo efektyvumas katalizuojant $NaBH_4$ hidrolizės reakciją tik šiek tiek nusileidžia Co efektyvumui. Priklausomai nuo katalizatoriaus reakcijos E_a gali būti nuo 53 iki 72 kJ mol^{-1} [116–119]. Dėl šios priežasties moksliniai tyrimai vis dažniau yra orientuojami į dviejų, trijų ar keturių metalų turinčių katalizatorių kūrimą, kas leidžia sumažinti reikalingą kobalto kiekį ir padidinti reakcijos katalizinį aktyvumą [120–125]. Pavyzdžiui, Lakhali ir kt. pristatė Co–Mo–B katalizatorių, nusodintą ant

itakono rūgštimi (IA) modifikuotos anglies nanovamzdelių matricos, kurio vandenilio išsiskyrimo greitis (HGR) yra 5,3 L min^{-1} g_{metalo}^{-1}, o aktyvacijos energija – 24,58 kJ mol^{-1} [120]. Tuo tarpu $Fe_{10}Co_{10}Ni_{10}Cr_{10}Mn_{60}$ katalizatorius, pasižymintis paviršiuje centruota kubine struktūra, natrio borhidrido hidrolizės metu pasiekia 55,75 kJ mol^{-1} aktyvacijos energiją ir išskiria 18,46 L m^{-2} min^{-1} vandenilio [124]. Guo su kolegomis susintetino Ni–Fe–B–60 lydinio daleles ir tyrė vandenilio išsiskyrimą. Apskaičiuota E_a yra 33,7 kJ mol^{-1}, o HGR – 4,320 L min^{-1} $g_{kat.}^{-1}$ [125].

Ni–Co lydiniai yra gerai žinomi dėl savo katalizinių savybių. Nikelio ir kobalto sinergetinis poveikis, lyginti su gryno Ni ar Co dangomis, padidina katalizinį aktyvumą. Tokie lydiniai pasižymi dideliu aktyvumu vandenilio išsiskyrimo reakcijose, vykstančiose $NaBH_4$ hidrolizės metu [126, 127]. Pavyzdžiui, Y. Wei su bendraautoriais padengė Cu lakštą Co–Ni–B nanodalelėmis, naudojant cheminio nusodinimo metodą [128]. Tyrimo tikslas buvo nustatyti, kaip dangos katalizinis aktyvumas kinta, keičiant nikeliavimo tirpalo pH. Katalizinės savybės buvo tiriamos, matuojant vandenilio tūrį, išsiskiriantį $NaBH_4$ hidrolizės reakcijos metu. Nustatyta, kad katalizinis aktyvumas koreliuoja su nusodinimo tirpalų pH vertėmis. Kai tirpalo pH 10,0, buvo suformuotas Co–Ni–B katalizatorius, pasižymintis griovelio formos nanostruktūra, o $NaBH_4$ hidrolizės reakcijoje pasižymėjo didžiausiu vandenilio išsiskyrimo greičiu – 1,4771 L min^{-1} g_{kat}^{-1} ir maža aktyvacijos energija – 42,8 kJ mol^{-1}. Taip pat buvo įvertintas dangos stabilumas – po 5 ciklų išliko apie 87,9 % pradinio aktyvumo.

Ni–Mn–B lydinių su didesniu Mn kiekiu dangoje nusodinimas yra apsunkintas, nes Mn turi labai neigiamą redukcijos potencialą, todėl chemiškai redukuoti Mn^{2+} joną iki metalo be išorinio srovės šaltinio yra labai sudėtinga. Dauguma reduktorių, naudojamų Ni–Mn dangų nusodinimui, Mn praktiškai nenusodina. Dažniausiai Mn kiekis Ni–P / Ni–B ar Co–P / Co–B dangose būna 0,1–1,5 masės %. Dėl to publikacijų apie tokias dangas yra mažai. Pavyzdžiui, X. Yang su bendraautoriais susintetino Co–Mn–B/TiO_2 dangas ant Ni putplasčio ir ištyrė jų katalizinį aktyvumą $NaBH_4$ hidrolizės reakcijoje [129]. EDS rezultatai patvirtino, kad dangoje yra 0,51 masės % Mn. $NaBH_4$ hidrolizės metu pasiekta maža 33,9 kJ mol^{-1} aktyvacijos energija.

Apibendrinant galima teigti, kad literatūros duomenys rodo, jog dviejų, trijų ar keturių netauriųjų metalų deriniai yra efektyvus būdas sumažinti $NaBH_4$ hidrolizės reakcijos aktyvacijos energiją ir padidinti vandenilio gamybą.

1.3.3. Vandenilio panaudojimas

Vandenilis naudojamas įvairiose srityse: pramonėje, energetikoje ir transporto sektoriuose (5 pav.) [130]. Jis gali būti panaudojamas ir namų ūkyje – H_2 suteikia galimybę vasarą kaupti enegiją, o žiemą ją panaudoti. Pramonės sektoriuje vandenilis atlieka svarbų vaidmenį gaminant įvairius cheminius junginius, valant naftos produktus ir apdirbant metalus. H_2 naudojamas kaip žaliava amoniako, metanolio, vandenilio peroksido, tirpiklių, plastiko, poliesterio ir nailono gamyboje.

5 pav. Vandenilio panaudojimas.

Be to, šios dujos naudojamos metalams grūdinti krosnyse, o vandenilio ir deguonies liepsna – juodiesiems metalams pjauti. H_2 taip pat dažnai maišomas su argonu ir naudojamas metalų suvirinimui. Transporto sektoriuje vandenilio dujos gali būti naudojamos kaip aplinką tausojanti alternatyva benzinui ir dyzelinui. Dujinės arba skystos formos H_2 gali būti panaudojamas kuro elementuose arba specialiai pritaikytuose vidaus degimo varikliuose.

2. EKSPERIMENTŲ METODIKA

2.1. Medžiagos, reagentai, tirpalai

Darbe buvo naudotos šios medžiagos:

- Azoto rūgštis, HNO_3 (67 %, Chempur);
- Druskos rūgštis, HCl (35–38 %, Chempur);
- Glicinas, NH_2CH_2COOH (99,5 %, Chempur);
- Kalcio magnio oksidas – Vienos kalkės, $CaMgO_2$ (50–100 %, Kremer Pigmente GmbH & Co. KG);
- Kobalto sulfato heptahidratas, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (99,5 %, Chempur);
- Mangano(II) acetato tetrahidratas, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (99 %, Sigma–Aldrich);
- Morfolino boranas, MB, $C_4H_8ONH \cdot BH_3$ (97 %, Sigma–Aldrich);
- Natrio acetatas, CH_3COONa (99 %, Chempur);
- Natrio borhidridas, $NaBH_4$ (96 %, Sigma–Aldrich);
- Natrio hidroksidas, NaOH (98,8 %, Chempur);
- Natrio molibdato dihidratas, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (99,5 %, Sigma–Aldrich);
- Natrio volframato dihidratas, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (99 %, Sigma–Aldrich);
- Nikelio sulfato heksahidratas, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (98 %, Chempur);
- Nikelio sulfato heptahidratas, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (98 %, Chempur);
- Paladžio chloridas, $PdCl_2$ (59,5 % Pd, Alfa Aesar);
- Sieros rūgštis, H_2SO_4 (96 %, Chempur);
- Vario lakštas, Cu (99,8 % grynumo).

Naudoti cheminiai reagentai buvo ne žemesnio kaip analitinio grynumo, jei nenurodyta kitaip. Tirpalams ruošti naudotas dejonizuotas vanduo, kurio savitoji varža 18,2 MΩ·cm (esant 25 °C).

2.2. Cheminio nikelio ir jo lydinių nusodinimo sąlygos

2.2.1. Cu paviršiaus paruošimas

Nikelio dangos buvo nusodintos cheminio metalų nusodinimo metodu ant vario lakšto (1 x 1 cm) paviršiaus, naudojant MB kaip reduktorių. Prieš dengimą vario paviršius buvo mechaniškai nuvalomas, naudojant P1000 grūdėtumo švitrinį popierių. Po to paviršius papildomai buvo valomas Vienos kalkėmis ir panardinamas į 10 % druskos rūgšties (HCl) tirpalą, siekiant pašalinti likusius nešvarumus ir oksidų sluoksnį. Po to paviršius gerai nuplaunamas dejonizuotu vandeniu, džiovinamas ore ir sveriamas. Siekiant užtikrinti kataliziškai aktyvių centrų susidarymą, Cu paviršius buvo chemiškai aktyvuojamas, merkiant į 0,5 g L^{-1} paladžio chlorido tirpalą kambario temperatūroje 30–120 s, priklausomai nuo formuojamos dangos. Po aktyvavimo paviršius kruopščiai nuplaunamas dejonizuotu vandeniu ir merkiamas į šviežiai paruoštą nikeliavimo tirpalą.

2.2.2. Nusodinimo tirpalų ruošimas

Nikeliavimo tirpalai skiriasi savo sudėtimi, reagentų koncentracijomis, dengimo trukme ir darbine temperatūra. Reagentai buvo tiksliai pasveriami analizinėmis svarstyklėmis ir ištirpinami dejonizuotame vandenyje, maišant magnetine maišykle. Papildomai į kai kuriuos nusodinimo tirpalus buvo pridedami atitinkami 1 M $CoSO_4$, 1 M CH_3COONa, 0,2 M Na_2MoO_4 ir 0,1 M Na_2WO_4 tirpalų kiekiai. Tirpalų pH vertės buvo reguliuojamos iki 7, naudojant 3,5 M NaOH tirpalą ir pH-metrą pH211 (Hanna Instruments). Po to gauti nusodinimo tirpalai praskiedžiami dejonizuotu vandeniu iki 30 mL. Apskaičiuotas nusodinamo Cu paviršiaus ir tūrio santykis buvo 0,7 dm^2 L^{-1}. Siekiant gauti apie 1 µm storio dangas, po nusodinimo buvo nustatyta dangų masė. Nusodinimo trukmė buvo koreguojama skirtingiems bandiniams tol, kol buvo pasiekta apie 2 mg dangų masė. Kiekvienos dangos sudėtyje buvo iki 3 masės % B, tačiau jis nebuvo įtrauktas į gautų rezultatų analizę.

2.2.3. Ni/Cu ir Co/Cu katalizatorių formavimas

Ni dangos nusodinimui ant Cu paviršiaus buvo naudojamas 0,05 M $NiSO_4$ + 0,05 M MB + 0,04 M CH_3COONa + 0,4 M glicino tirpalas. 0,394 g $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ arba 0,4215 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,1515 g MB, 0,0984 g CH_3COONa ir 0,9 g glicino buvo ištirpinti dejonizuotame vandenyje. Nustatyta tirpalo pH vertė kaip aprašyta aukščiau. Bendras nusodinimo tirpalo tūris – 30 mL.

Co dangos nusodinimui ant Cu paviršiaus buvo naudojamas 0,05 M $CoSO_4$ + 0,05 M MB + 0,2 M glicino tirpalas. 0,1515 g MB ir 0,45 g glicino buvo ištirpinta dejonizuotame vandenyje ir papildomai pridėta 1,5 mL 1 M $CoSO_4$ tirpalo (v = 30 mL). Nustatyta tirpalo pH vertė kaip aprašyta aukščiau.

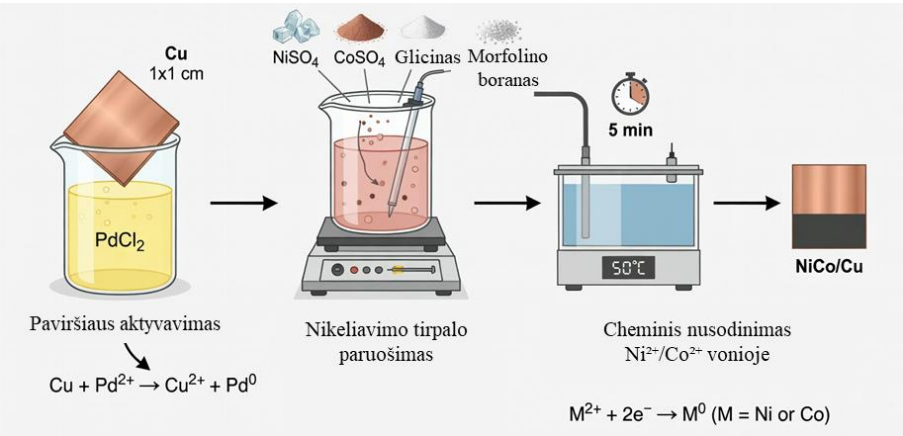
Ni ir Co katalizatorių formavimo sąlygos pateiktos 5 lentelėje.

5 lentelė. Ni ir Co dangų nusodinimo tirpalų sudėtis ir formavimo sąlygos.

Nr.	**Danga**	**Dengimo tirpalo sudėtis, mol L^{-1}**					**Sintezės sąlygos**			
		$NiSO_4$	**$CoSO_4$**	**$C_4H_8ONH{\cdot}BH_3$**	**CH_3COONa**	**Glicinas**	***T*, °C**	***t*, min**	**pH**	**Cu paviršiaus aktyvavimo Pd trukmė, s**
1.	Ni	0,05	–	0,05	0,04	0,4	40	40	7	30
2.	Co	–	0,05		–	0,2		10		

2.2.4. Dvikomponenčių dangų formavimas

Dvikomponenčių dangų formavimo sąlygos ir nusodinimo parametrai pateikti 6 lentelėje, o NiCo dangos sintezės schema pateikta 6 paveiksle.



6 pav. Pavyzdinė NiCo/Cu katalizatorių sintezės schema.

NiCo dangų nusodinimui ant Cu paviršiaus buvo naudojami tokios sudėties tirpalai: 0,05–0,1 M $NiSO_4$ + 0,0025–0,2 M $CoSO_4$ + 0,2 M MB + 0,2 M glicino. 0,8431 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,606 g MB ir 0,45 g glicino buvo ištirpinami dejonizuotame vandenyje. Po to, priklausomai nuo norimos gauti dangos, papildomai pridedami atitinkami 1 M $CoSO_4$ tirpalo kiekiai: $Ni_{96}Co_4$ dangai – 75 µL, $Ni_{90}Co_{10}$ – 150 µL, $Ni_{80}Co_{20}$ – 300 µL, $Ni_{20}Co_{80}$ – 3 mL, $Ni_{10}Co_{90}$ – 6 mL. Paskutiniu atveju į nikeliavimo tirpalą atsveriamas dvigubai mažesnis $NiSO_4$ kiekis (tik šiuo atveju dėta 0,422 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$).

NiMn dangos nusodinimu ant Cu paviršiaus buvo naudojamas 0,1 M $NiSO_4$ + 7 mM $Mn(CH_3COO)_2$ + 0,2 M MB + 0,04 M CH_3COONa tirpalas. 0,8431 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,0507 g $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, 0,606 g MB ir 0,0984 g CH_3COONa buvo ištirpinami dejonizuotame vandenyje.

NiMo dangų nusodinimui ant Cu paviršiaus buvo naudojami tokios sudėties tirpalai: 0,1 M $NiSO_4$ + 0,1–1,2 mM Na_2MoO_4 + 0,2 M MB + 0,04 M CH_3COONa. 0,8431 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ir 0,606 g MB buvo ištirpinami dejonizuotame vandenyje. Po to pridedama 1,2 mL 1 M CH_3COONa tirpalo ir, priklausomai nuo norimos gauti dangos, atitinkami 0,2 M Na_2MoO_4 tirpalo kiekiai: $Ni_{99}Mo_1$ dangai – 10 µL; $Ni_{95}Mo_5$ – 75 µL; $Ni_{90}Mo_{10}$ – 125 µL; $Ni_{85}Mo_{15}$ – 150 µL; $Ni_{80}Mo_{20}$ – 175 µL.

Nustatyta visų tirpalų pH vertė kaip aprašyta aukščiau. Bendras nusodinimo tirpalo tūris kiekvienu atveju sudarė 30 mL.

6 lentelė. NiMn, NiMo ir NiCo dangų nusodinimo tirpalų sudėtys bei sintezės sąlygos.

<table>
<tr><th rowspan="2">Nr.</th><th rowspan="2">Danga</th><th colspan="7">Dengimo tirpalo sudėtis, mol L^{-1}</th><th colspan="4">Sintezės sąlygos</th></tr>
<tr><th>$NiSO_4$</th><th>$Mn(CH_3COO)_2$</th><th>Na_2MoO_4</th><th>$CoSO_4$</th><th>$C_4H_8ONH \cdot BH_3$</th><th>CH_3COONa</th><th>Glicinas</th><th>T, °C</th><th>t, min</th><th>pH</th><th>Cu paviršiaus aktyvavimo Pd trukmė, s</th></tr>
<tr><td>1.</td><td>$Ni_{99,84}Mn_{0,16}$</td><td rowspan="10">0,1</td><td>0,007</td><td>–</td><td rowspan="5">–</td><td rowspan="10">0,2</td><td rowspan="5">0,04</td><td rowspan="5">–</td><td>40</td><td>30</td><td rowspan="10">7</td><td>30</td></tr>
<tr><td>2.</td><td>$Ni_{99}Mo_1$</td><td rowspan="10">–</td><td>0,0001</td><td rowspan="9">50</td><td rowspan="4">12</td><td rowspan="4">120</td></tr>
<tr><td>3.</td><td>$Ni_{95}Mo_5$</td><td>0,0005</td></tr>
<tr><td>4.</td><td>$Ni_{90}Mo_{10}$</td><td>0,0008</td></tr>
<tr><td>5.</td><td>$Ni_{85}Mo_{15}$</td><td>0,001</td></tr>
<tr><td>6.</td><td>$Ni_{80}Mo_{20}$</td><td>0,0012</td></tr>
<tr><td>7.</td><td>$Ni_{96}Co_4$</td><td rowspan="5">–</td><td>0,0025</td><td rowspan="5">–</td><td rowspan="5">0,2</td><td rowspan="5">5</td><td rowspan="5">30</td></tr>
<tr><td>8.</td><td>$Ni_{90}Co_{10}$</td><td>0,005</td></tr>
<tr><td>9.</td><td>$Ni_{80}Co_{20}$</td><td>0,01</td></tr>
<tr><td>10.</td><td>$Ni_{20}Co_{80}$</td><td>0,1</td></tr>
<tr><td>11.</td><td>$Ni_{10}Co_{90}$</td><td>0,05</td><td>0,2</td></tr>
</table>

2.2.5. Trikomponenčių dangų formavimas

NiCoMn dangos nusodinimui ant Cu paviršiaus buvo naudojamas 0,1 M $NiSO_4$ + 0,1 M $CoSO_4$ + 3 mM $Mn(CH_3COO)_2$ + 0,2 M MB + 0,04 M CH_3COONa tirpalas. 0,8431 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,606 g MB ir 0,0254 g $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ buvo ištirpinami dejonizuotame vandenyje. Po to pridedama 3 mL 1 M $CoSO_4$ ir 1,2 mL 1 M CH_3COONa tirpalų.

NiCoMo dangos nusodinimui ant Cu paviršiaus buvo naudojamas 0,1 M $NiSO_4$ + 0,1 M $CoSO_4$ + 1 mM Na_2MoO_4 + 0,2 M MB + 0,04 M CH_3COONa tirpalas. 0,8431 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ir 0,606 g MB buvo ištirpinami dejonizuotame vandenyje. Po to pridedama 3 mL 1 M $CoSO_4$, 150 µL 0,2 M Na_2MoO_4 ir 1,2 mL 1 M CH_3COONa tirpalų.

NiMoW dangų nusodinimui ant Cu paviršiaus buvo naudojami tokios sudėties tirpalai: 0,1 M $NiSO_4$ + 0,1 mM Na_2MoO_4 + 1–10 mM Na_2WO_4 + 0,2 M MB + 0,1 M CH_3COONa. 0,8431 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ir 0,606 g MB buvo ištirpinami dejonizuotame vandenyje. Po to pridedama 10 µL 0,2 M Na_2MoO_4, 3 mL 1 M CH_3COONa tirpalų ir atitinkami 0,1 M Na_2WO_4 tirpalo kiekiai: $Ni_{96}Mo_1W_3$ dangai – 300 µL; $Ni_{93}Mo_1W_6$ – 900 µL; $Ni_{91}Mo_1W_8$ – 1,5 mL; $Ni_{88}Mo_1W_{11}$ – 3 mL.

Nustatyta tirpalų pH vertė kaip aprašyta aukščiau. Bendras nusodinimo tirpalo tūris kiekvienu atveju – 30 mL. Trikomponenčių ir keturkomponenčių dangų sintezės sąlygos pateiktos 7 lentelėje.

2.2.6. Keturkomponenčių dangų formavimas

NiCoMoMn dangos nusodinimui ant Cu lakšto paviršiaus buvo naudojamas 0,1 M $NiSO_4$ + 3 mM $Mn(CH_3COO)_2$ + 1 mM Na_2MoO_4 + 0,1 M $CoSO_4$ + 0,2 M MB + 0,04 M CH_3COONa tirpalas. 0,8431 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,606 g MB ir 0,02535 g $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ buvo ištirpinami dejonizuotame vandenyje. Po to pridedama 3 mL 1 M $CoSO_4$ ir 1,2 mL 1 M CH_3COONa tirpalų.

NiCoMoW dangos nusodinimui ant Cu lakšto paviršiaus buvo naudojamas 0,1 M $NiSO_4$ + 2,5 mM $CoSO_4$ + 0,1 mM Na_2MoO_4 + 1 mM Na_2WO_4 + 0,2 M MB + 0,1 M CH_3COONa tirpalas. 0,8431 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ir 0,606 g MB buvo ištirpinami dejonizuotame vandenyje. Po to pridedama 75 µL 1 M $CoSO_4$, 10 µL 0,2 M Na_2MoO_4, 300 µL 0,1 M Na_2WO_4 ir 3 mL 1 M CH_3COONa tirpalų.

Nustatyta tirpalo pH vertė kaip aprašyta aukščiau. Bendras nusodinimo tirpalo tūris kiekvienu atveju – 30 mL.

7 lentelė. Trikomponenčių ir keturkomponenčių dangų nusodinimo tirpalų sudėtys bei sintezės sąlygos.

<table>
<tr><th rowspan="2">Nr.</th><th rowspan="2">Danga</th><th colspan="7">Dengimo tirpalo sudėtis, mol L^{-1}</th><th colspan="4">Sintezės sąlygos</th></tr>
<tr><th>$NiSO_4$</th><th>$Mn(CH_3COO)_2$</th><th>Na_2MoO_4</th><th>$CoSO_4$</th><th>Na_2WO_4</th><th>$C_4H_8ONH{\cdot}BH_3$</th><th>CH_3COONa</th><th>T, °C</th><th>t, min</th><th>pH</th><th>Cu paviršiaus aktyvavimo Pd trukmė, s</th></tr>
<tr><td>1.</td><td>$Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$</td><td rowspan="6">0,1</td><td>0,003</td><td>–</td><td rowspan="2">0,1</td><td rowspan="2">–</td><td rowspan="6">0,2</td><td rowspan="2">0,04</td><td>60</td><td rowspan="2">10</td><td rowspan="8">7</td><td rowspan="2">30</td></tr>
<tr><td>2.</td><td>$Ni_8Co_{82}Mo_{10}$</td><td rowspan="4">–</td><td>0,001</td><td>50</td></tr>
<tr><td>3.</td><td>$Ni_{96}Mo_1W_3$</td><td rowspan="4">0,0001</td><td rowspan="4">–</td><td>0,001</td><td rowspan="4">0,1</td><td rowspan="4">40</td><td rowspan="4">11</td><td rowspan="4">60</td></tr>
<tr><td>4.</td><td>$Ni_{93}Mo_1W_6$</td><td>0,003</td></tr>
<tr><td>5.</td><td>$Ni_{91}Mo_1W_8$</td><td>0,005</td></tr>
<tr><td>6.</td><td>$Ni_{88}Mo_1W_{11}$</td><td>0,01</td></tr>
<tr><td>7.</td><td>$Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$</td><td>0,003</td><td>0,001</td><td>0,1</td><td>–</td><td>0,04</td><td>60</td><td>6</td><td>30</td></tr>
<tr><td>8.</td><td>$Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$</td><td>–</td><td>0,0001</td><td>0,0025</td><td>0,001</td><td>0,1</td><td>40</td><td>10</td><td>40</td></tr>
</table>

2.3. Katalizatorių charakterizavimas

Dangų paviršiaus morfologija, sudėtis ir struktūra buvo tiriama, naudojant skenuojantįjį elektronų mikroskopą 4000TMPlus (Hitachi) su Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopu (EDS). Dalelių dydis buvo apskaičiuotas iš SEM vaizdų, naudojant programinę įrangą „ImageJ“, analizuojant daugiau nei 100 dalelių kiekvienu atveju.

Ni, B, Co, Mn, Mo ir W kiekiai katalizatoriuose buvo nustatyti indukciškai susietos plazmos optinės emisijos spektroskopija (ICP–OES), naudojant Optima 7000DV (Perkin Elmer) spektrometrą. Kiekvienai analizei buvo ruošiami trys vienodi mėginiai. Tiriama danga buvo merkiama į karališkąjį vandenį (1 mL koncentruotos HNO_3 ir 3 mL koncentruotos HCl) tol, kol danga nutirpo nuo Cu paviršiaus. Gautas tirpalas buvo virinamas traukos spintoje, kol nustoja skirtis rausvai rudos azoto dioksido dujos. Tirpalui atvėsus, jis buvo skiedžiamas dejonizuotu vandeniu iki 10 mL. ICP–OES analizės metu nustatyta metalo koncentracija mg L^{-1} tirpale, leidžianti apskaičiuoti nusodintų metalų kiekį tiriamose dangose. Matavimai atlikti esant šiems bangos ilgiams: 231,604 nm (Ni), 249,722 nm (B), 228,616 nm (Co), 257,610 nm (Mn), 202,031 nm (Mo), 207,912 nm (W).

Katalizatorių dangų nusėdimo greitis nusako, koks dangos storis (μm) susidaro ant paviršiaus per 1 val., todėl jis buvo perskaičiuotas μm h^{-1}. Šis parametras buvo apskaičiuotas iš ICP–OES rezultatų pagal 12 formulę:

$$\text{Dangos nusėdimo greitis} = 60 \cdot m / (0{,}89 \cdot S \cdot t) \qquad (12)$$

kur m – bendras metalų kiekis, mg; S – padengto pagrindo plotas, cm^2; t – dangos nusodinimo trukmė, min; 0,89 – lyginamasis svoris arba perskaičiavimo koeficientas, gautas iš nikelio tankio (8,9 g cm^{-3}), naudojamas nusėdimo greičiui apskaičiuoti; 60 – laiko perskaičiavimo koeficientas, 1 h = 60 min.

Suformuotiems katalizatoriams apibūdinti buvo panaudota Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija (XPS). Tuo tikslu naudotas „Kratos AXIS Supra+“ spektrometras („Kratos Analytical“, Mančesteris, JK, 219) su monochromatine Al Kα (1486,6 eV) rentgeno spinduliuote, kurios galia buvo 225 W. Bazinis slėgis analizės kameroje buvo mažesnis nei $1 \cdot 10^{-9}$ mbar, o kaip krūvio neutralizatorius naudotas žemo elektronų srauto pistoletas. Kiekvieno mėginio spektrai buvo registruojami esant 160 eV pralaidumo energijai su 1 eV energijos žingsniu, o atskirų elementų smailės buvo tiriamos naudojant didelės skiriamosios gebos spektrą (pralaidumo energija – 20 eV, 0,1 eV žingsniais). Ryšio energijos skalė buvo kalibruota nustatant atsitiktinę

anglies smailę ties 284,8 eV. Surinkti XPS duomenys buvo konvertuoti į VAMAS formatą ir analizuoti naudojant „CasaXPS 2.3.26PR1.0“ programinę įrangą („Casa software Ltd.“, Teignmouthas, Devonas, JK).

Tiriamų katalizatorių XRD difrakcijos spektrams gauti buvo naudojamas rentgeno difraktometras D2 PHASER su LYNXEYE XE-T detektoriumi ir Cu Kα spinduliuote (λ = 1,54060 Å) (Bruker, Karlsruhe, Vokietija). Difraktometras veikė esant 30 kV įtampai ir 10 mA srovei. Matavimai buvo atliekami žingsninio skenavimo režimu 2θ intervale 10–90°, naudojant 0,041° žingsnį (2θ skalėje) ir 2 s skaičiavimo laiką kiekvienam žingsniui. Fazė buvo identifikuota naudojant programinės įrangos paketą DIFRAC.EVA V5.0 (Bruker, Karlsruhe, Vokietija).

2.4. Išsiskyrusio vandenilio dujų tūrio matavimas

Siekiant nustatyti suformuotų dangų kaip katalizatoriaus savybes ir aktyvumą, buvo atliekami vandenilio dujų išsiskyrimo matavimai iš šarminių natrio borhidrido tirpalų. Vandenilio išsiskyrimo eksperimentai buvo atlikti naudojant termostatiškai kontroliuojamą, hermetiškai uždarytą reakcijos kolbą, prijungtą prie dujų tūrio matuoklio MilliGascounter (MGC-1 V3.2 PMMA tipas, „Ritter“, Bochumas, Vokietija), leidžiančio tiksliai matuoti dujų tūrį realiuoju laiku.

Pagaminti katalizatoriai atskirai įmerkiami į šarminį natrio borhidrido tirpalą trims valandoms. $NaBH_4$ tirpalas ruošiamas kiekvieną kartą iš naujo prieš atliekant matavimą. $NaBH_4$ tirpalo tūris buvo 15 mL, o sudėtis – 5 masės % $NaBH_4$ + 0,4 masės % NaOH. Vandenilis, išsiskyręs natrio borhidrido hidrolizės metu, buvo kiekybiškai įvertintas naudojant dujų tūrio matuoklį „MilliGascounter“, sujungtą su kompiuteriu. Kiekvieno matavimo metu katalizatoriai buvo panardinami į $NaBH_4$ tirpalą, palaikant pastovią pasirinktą temperatūrą ir nuolat maišant magnetine maišykle. Siekiant apskaičiuoti hidrolizės reakcijos aktyvacijos energiją (E_a), išsiskyrusio vandenilio dujų tūris buvo registruojamas 303–343 K temperatūros diapazone. Vandenilio išsiskyrimo greitis (HGR) buvo apskaičiuotas pagal 13 lygtį:

$$HGR = V / (t \cdot m) \tag{13}$$

kur HGR – vandenilio išsiskyrimo greitis, mL min^{-1} g^{-1}, V – išsiskyrusio vandenilio tūris, mL, t – laikas, min, m – masė, g.

Nusodintų katalizatorių masė buvo nustatyta, taikant ICP–OES *(žr. 2.3 poskyryje)*.

Aktyvacijos energija apibūdina minimalų energijos kiekį, reikalingą, kad $NaBH_4$ molekulės pradėtų reakciją. Ji yra atvirkščiai proporcinga kataliziniam aktyvumui – mažesnė E_a vertė paprastai reiškia didesnį reaktyvumą. Jei molekulės neturi pakankamai energijos, reakcija nevyksta arba vyksta labai lėtai. E_a buvo apskaičiuota naudojant Arenijaus lygtį, kuri aprašo, kaip reakcijos greičio konstanta priklauso nuo temperatūros (14 lygtis):

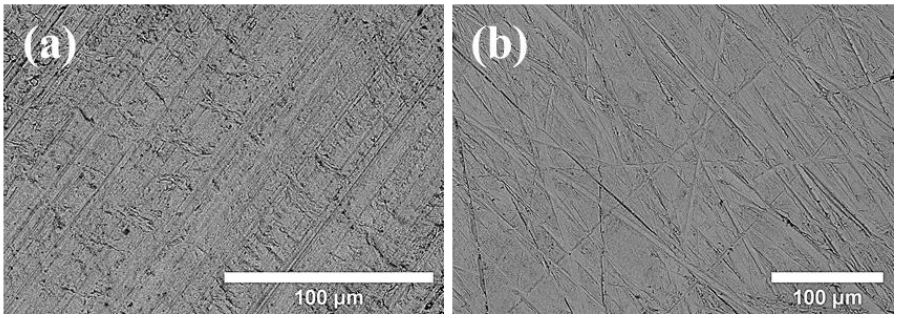
$$\ln k = \ln A - E_a / (R \cdot T) \quad (14)$$

kur k – reakcijos koeficientas, A – priešeksponentinis daugiklis, E_a – aktyvacijos energija, J mol^{-1}, R – bendroji dujų konstanta, kurios reikšmė yra 8,314 J mol^{-1} K^{-1}, o T – temperatūra, K.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

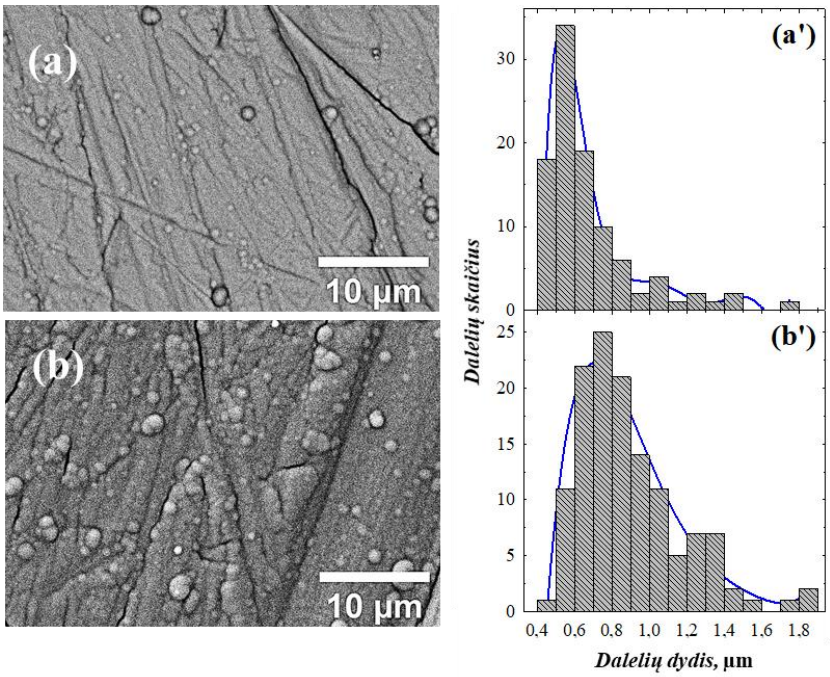
3.1. Ni/Cu, Co/Cu, NiMn/Cu, NiCo(M)/Cu (M = Mn, Mo), NiCoMoMn/Cu katalizatorių sintezė ir charakterizavimas

Šiame poskyryje pateikiami ir aptariami gautų Ni/Cu, Co/Cu, NiMn/Cu, NiCoMn/Cu, NiCoMo/Cu ir NiCoMoMn/Cu katalizatorių morfologijos, cheminės sudėties ir struktūros tyrimų rezultatai. Katalizatorių morfologija ir dalelių dydis analizuoti SEM metodu, elementinė sudėtis nustatyta EDS ir ICP–OES metodais, paviršiaus cheminė sudėtis tirta XPS metodu, o fazinė sudėtis ir kristalinė struktūra – XRD metodu. 7 paveiksle pateikti vario paviršiaus SEM vaizdai prieš ir po paviršiaus valymo. Prieš valymą (a) paviršiuje stebimi ryškūs nelygumai. Po valymo (b) paviršius tampa švaresnis ir tolygesnis – pašalinama didžioji dalis paviršinių teršalų, išlieka tik nežymūs mechaninio paviršiaus šiurkštinimo metu susidarę įbrėžimai.

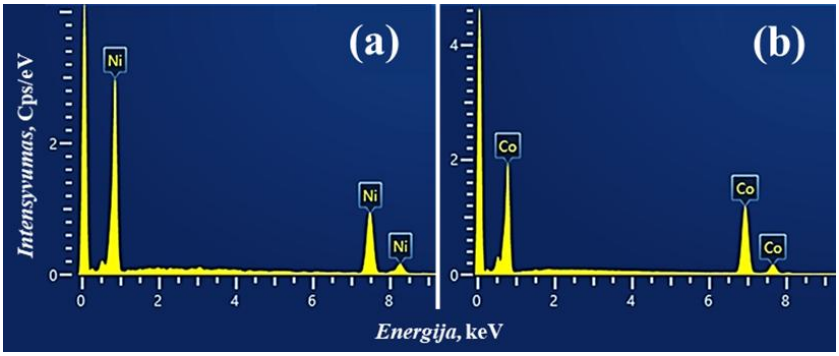


7 pav. Vario lakšto paviršiaus SEM vaizdai: **(a)** Cu prieš paviršiaus valymą, **(b)** Cu po paviršiaus valymo.

8 paveiksle parodyti Ni/Cu ir Co/Cu katalizatorių SEM vaizdai. Pastebima, kad susidariusios dangos yra kompaktiškos, be įtrūkimų, sudarytos iš skirtingo dydžio dalelių. Kaip matyti iš 8 pav., Ni/Cu paviršius yra lygesnis už Co/Cu paviršių. Ni dangoje didžiausias dalelių skaičius nustatytas 0,4–0,7 µm dydžio intervale, tuo tarpu Co dangoje dalelių dydis pasiskirsto didesniame intervale – 0,6–0,9 µm. 9 paveiksle pateikti Ni/Cu ir Co/Cu EDS spektrai. EDS analizės duomenys patvirtina nikelio bei kobalto buvimą tirtose dangose. Katalizatoriuose esančių metalų kiekis buvo apskaičiuotas pagal ICP–OES duomenis. Ni/Cu katalizatoriuje nikelio kiekis yra 373,7 µg cm^{-2}, o kobalto kiekis Co/Cu katalizatoriuje yra 624 µg cm^{-2}.

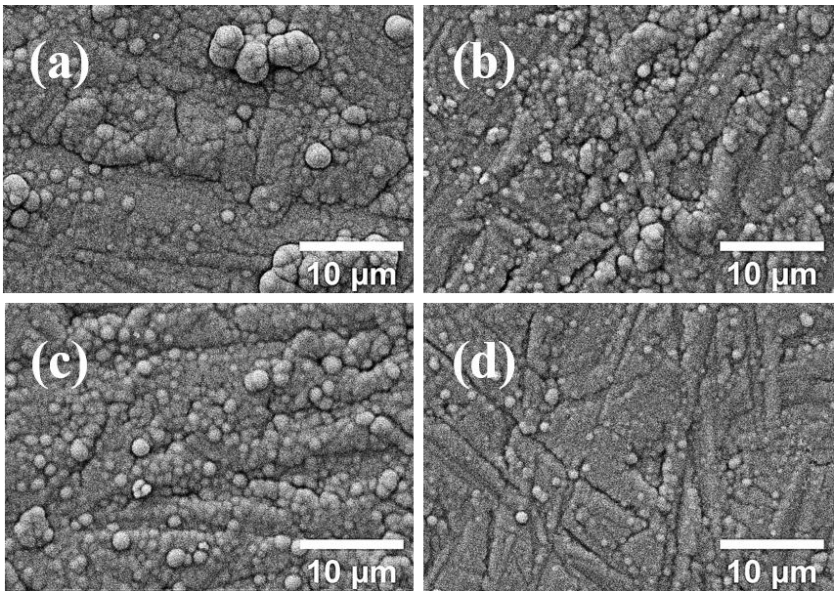


8 pav. Ni/Cu **(a)** ir Co/Cu **(b)** paviršiaus SEM vaizdai bei dalelių dydžio pasiskirstymo histogramos **(a′)** ir **(b′)**.



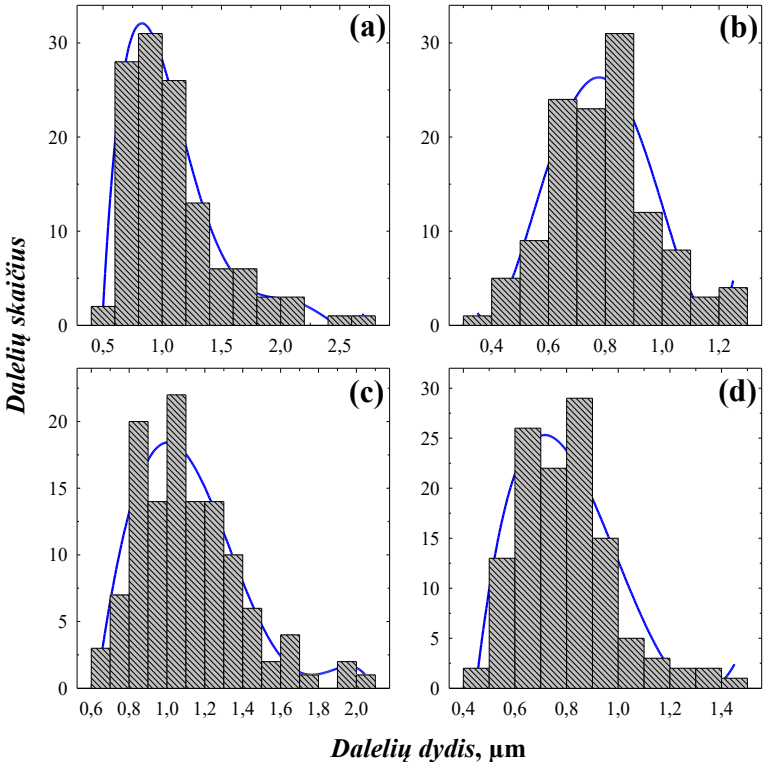
9 pav. Ni/Cu **(a)** ir Co/Cu **(b)** katalizatorių EDS spektrai.

10 a–d pav. pateikiami $Ni_{99,84}Mn_{0,16}$/Cu, $Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$/Cu, $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$/Cu ir $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$/Cu katalizatorių SEM vaizdai, o 11 a–d pav. – atitinkamos dalelių dydžio pasiskirstymo histogramos. Susidariusios dangos yra kompaktiškos, be įtrūkimų, su būdingomis daugiasluoksnėmis struktūromis, panašiomis į žiedinio kopūsto paviršių.



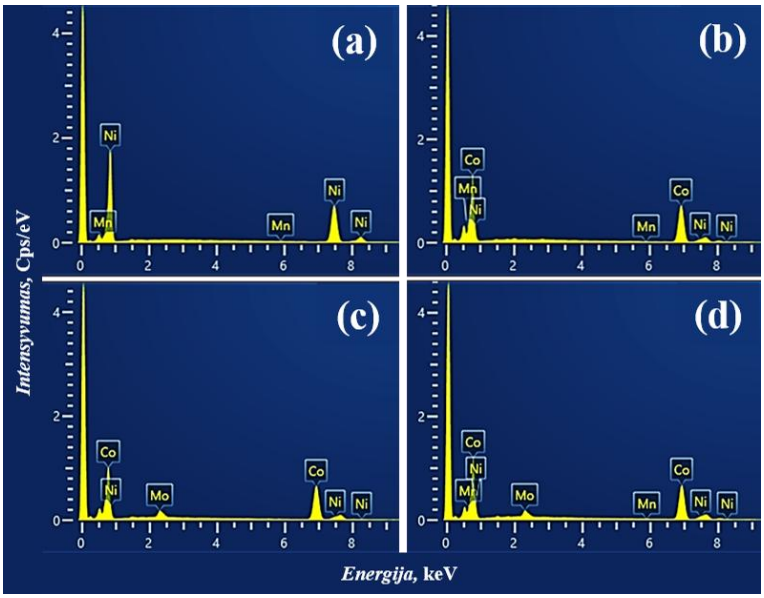
10 pav. $Ni_{99,84}Mn_{0,16}$/Cu **(a)**, $Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$/Cu **(b)**, $Ni_{8}Co_{82}Mo_{10}$/Cu **(c)** ir $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$/Cu **(d)** katalizatorių paviršiaus SEM vaizdai.

SEM vaizdai taip pat rodo, kad visos paruoštos dangos sudarytos iš skirtingo dydžio dalelių, kurios susilieja į ovalo formos aglomeratus. Pastebima, kad papildomo metalo pridėjimas skatina aglomeratų augimą paviršiuje. Didžiausias dalelių skaičius nustatytas intervaluose: 0,6–1,2 µm (11 a pav.), 0,6–0,9 µm (11 b pav.), 0,8–1,3 µm (11 c pav.), 0,6–0,9 µm (11 d pav.).



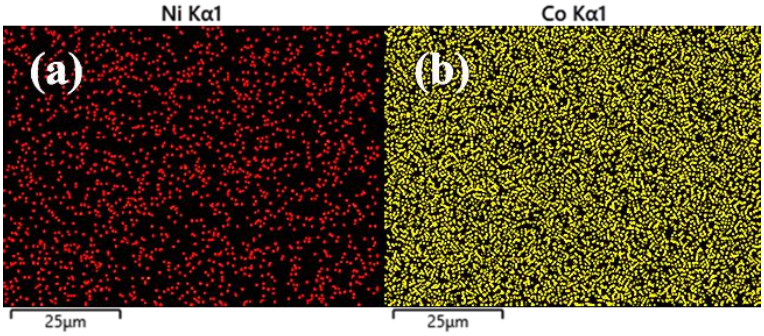
11 pav. Dalelių dydžio pasiskirstymo histogramos: $Ni_{99,84}Mn_{0,16}$ **(a)**, $Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$ **(b)**, $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$ **(c)** ir $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$ **(d)**.

12 paveiksle pateikti tiriamų – $Ni_{99,84}Mn_{0,16}$, $Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$, $N_8Co_{82}Mo_{10}$ ir $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$ – dangų EDS spektrai. Matyti, kad EDS analizės duomenys patvirtina 12 pav. (a) dalyje – nikelio, mangano, (b) dalyje – nikelio, kobalto, mangano, (c) dalyje – nikelio, kobalto, molibdeno bei (d) dalyje – nikelio, kobalto, molibdeno ir mangano buvimą dangose.

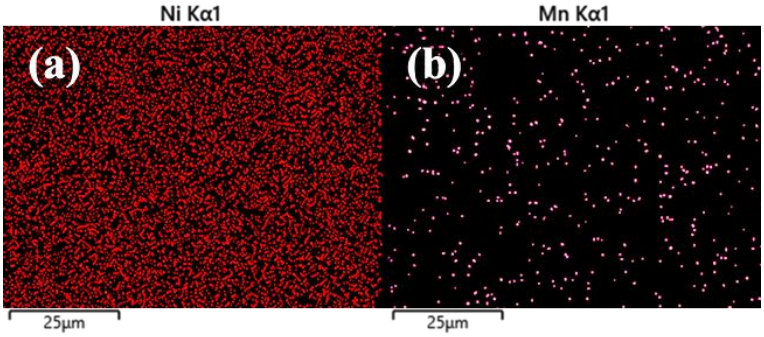


12 pav. $Ni_{99,84}Mn_{0,16}$/Cu **(a)**, $Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$/Cu **(b)**, $Ni_{8}Co_{82}Mo_{10}$/Cu **(c)** ir $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$/Cu **(d)** katalizatorių EDS spektrai.

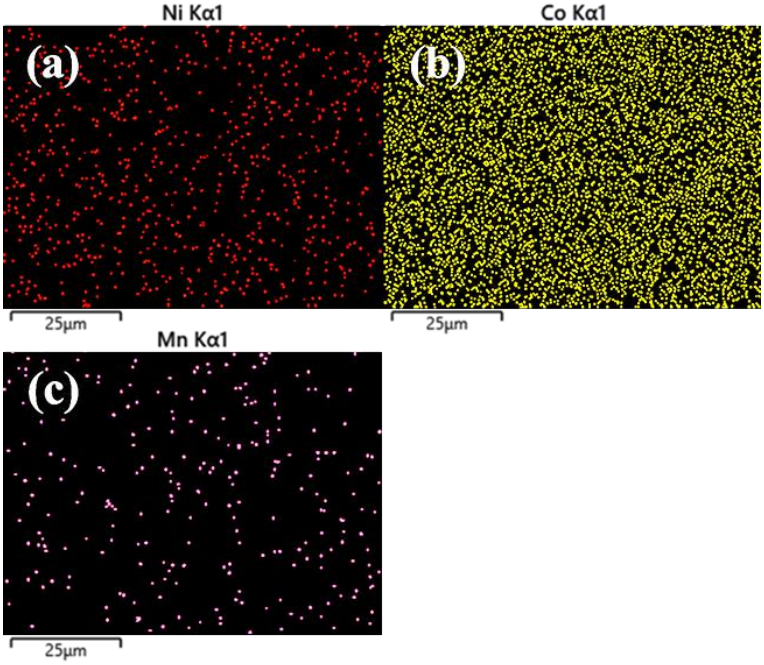
13–17 paveiksluose iš EDS elementų pasiskirstymo žemėlapių matyti, kad pagrindiniai elementai tokie kaip Ni, Co, Mo ar Mn yra tolygiai pasiskirstę visuose tirtuose mėginiuose visame tiriamame paviršiuje, galimai be ryškių segregacijos ar fazių susidarymo požymių. Kai kurių elementų signalas yra silpnesnis, kas rodo mažesnę jų koncentraciją mėginyje.



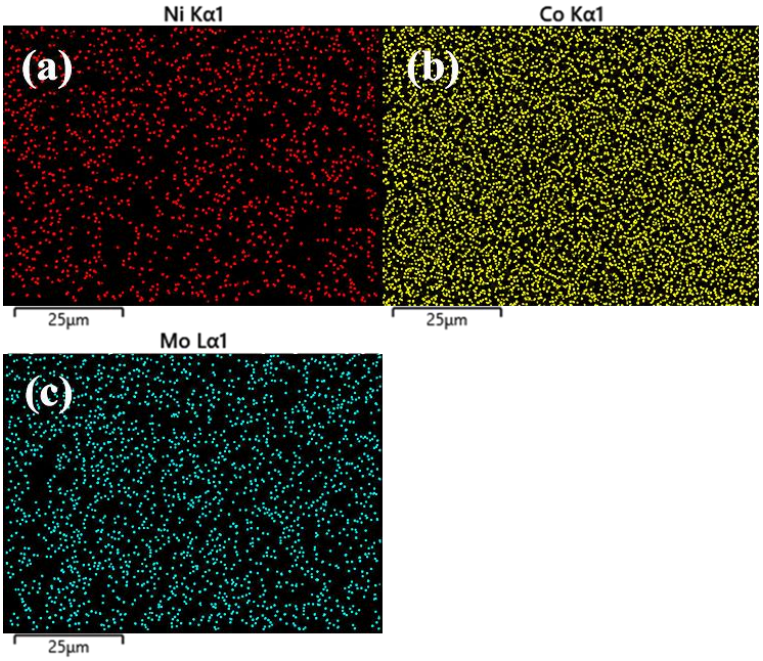
13 pav. Ni ir Co mėginių EDS elementų pasiskirstymo žemėlapiai: Ni **(a)** ir Co **(b)**.



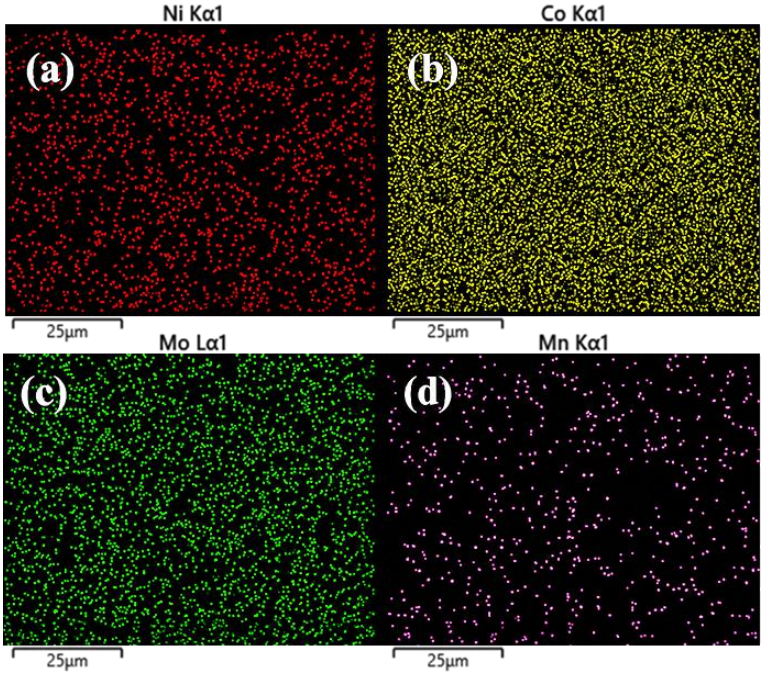
14 pav. $Ni_{99,84}Mn_{0,16}$ mėginio EDS elementų pasiskirstymo žemėlapiai: Ni **(a)** ir Mn **(b)**.



15 pav. $Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$ mėginio EDS elementų pasiskirstymo žemėlapiai: Ni **(a)**, Co **(b)** ir Mn **(c)**.



16 pav. $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$ mėginio EDS elementų pasiskirstymo žemėlapiai: Ni **(a)**, Co **(b)** ir Mo **(c)**.



17 pav. $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$ mėginio EDS elementų pasiskirstymo žemėlapiai: Ni **(a)**, Co **(b)**, Mo **(c)** ir Mn **(d).**

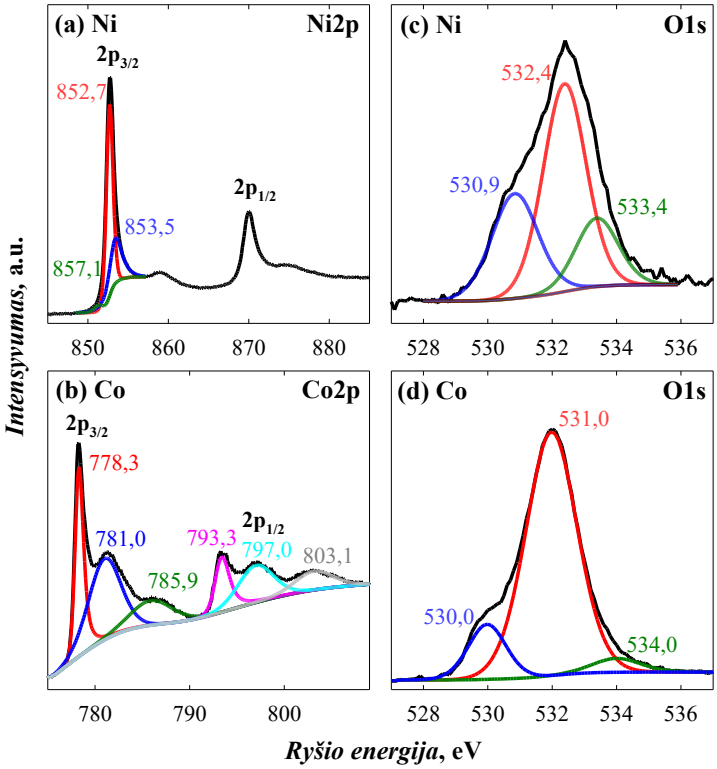
Apskaičiuotas katalizatoriuose esančių metalų kiekis pateikiamas 8 lentelėje. Kaip matyti iš gautų duomenų, $Ni_{99,84}Mn_{0,16}$/Cu katalizatoriuje esantis Mn kiekis yra labai nedidelis, tik 0,16 masės %, o likusią dalį – 99,84 masės % – sudaro nikelis. Taip pat apskaičiuotas dangos nusėdimo greitis yra pats mažiausias lyginant visas šiame darbe aprašytas kelių komponentų dangas – 1,07 μm h^{-1}, tačiau kai kartu nusodinami Ni ir Co, nusodinimo greitis yra daug didesnis ir lygus $Ni_{7,95}Co_{90,18}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$ dangai – 4,60 μm h^{-1}, $Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$ dangai – 4,12 μm h^{-1}, o $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$ dangai – 3,13 μm h^{-1}. Tokiu atveju dangose lieka apie 8–10 masės % Ni. Co kiekis paruoštuose katalizatoriuose svyruoja nuo 81,89 iki 90,18 masės %. Į $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$ ir $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$ dangas yra įsiterpę atitinkamai 10,1 ir 7,33 masės % Mo kiekiai. $Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$/Cu ir $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$/Cu katalizatorių atveju Mn kiekis yra labai mažas – 0,01 masės %. Reikia atsižvelgti į tai, kad didesnį mangano kiekį sunku nusodinti, nes Mn^{2+} redukcijos į metalinį manganą ($Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn^0$) standartinis redokso potencialas yra labai neigiamas ($E^o = -1,185$ V). Dėl to Mn^{2+} jonų redukcija iki Mn^0 yra termodinamiškai nepalanki ir vyksta sunkiai.

8 lentelė. Nusodintų dangų elementinė sudėtis ir nusodintų metalų kiekis, nustatyti ICP–OES metodu.

Katalizatorius	Elemento kiekis, masės %				Elemento kiekis, μg cm^{-2}			
	Ni	Co	Mn	Mo	Ni	Co	Mn	Mo
NiMn/Cu	99,84	–	0,16	–	475,2	–	0,745	–
NiCoMn/Cu	9,81	90,18	0,01	–	59,8	549,5	0,06	–
NiCoMo/Cu	8,01	81,89	–	10,10	37,2	380,1	–	46,88
NiCoMoMn/Cu	7,95	84,71	0,01	7,33	32,5	346,7	0,05	29,99

18–20 paveiksluose pateikti kiekvienos dangos didelės skiriamosios gebos Ni 2p, Co 2p, Mo 3d ir O 1s XPS spektrai. Mn 2p signalai nebuvo užfiksuoti dėl mažo mangano kiekio dangose, ką patvirtina ICP–OES analizės rezultatai. XPS analizė atlikta po paviršiaus ėsdinimo, tiriant maždaug 40 nm gylio sluoksnį. Visų tirtų katalizatorių spektruose stebimi Ni 2p, Co 2p ir Mo 3d dubletai, susidarantys dėl sukinio ir orbitos sąveikos. Ni $2p_{3/2}$ smailė ties 852,7–852,9 eV priskiriama metaliniam nikeliui (Ni^0), o mažesnio intensyvumo smailės ties 853,2–855,5 eV – Ni^{2+} būsenai (18 a, 19 a, b, 20 a, b pav.) [131, 132]. O 1s spektre signalas ties 533,4 ± 0,1 eV siejamas su

$Ni(OH)_2$ buvimu, todėl galima teigti, kad visose dangose yra nedidelis nikelio hidroksido kiekis (18 c, 19 c, d, 20 g, h pav.) [131, 132].



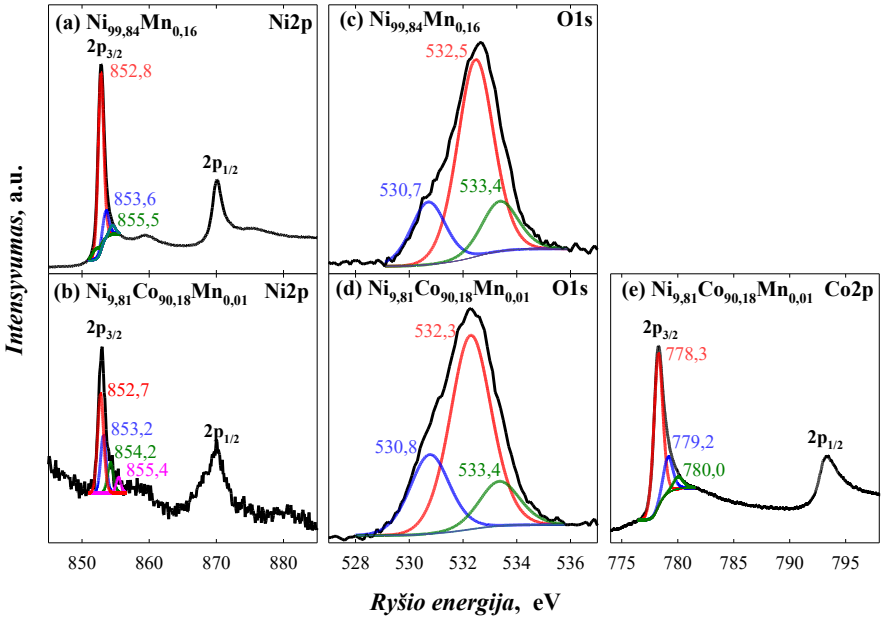
18 pav. Ni/Cu **(a, c)** ir Co/Cu **(b, d)** katalizatorių XPS spektrai: Ni 2p **(a),** Co 2p **(b)** ir O 1s **(c, d)**.

Kobalto turinčių dangų Co 2p spektruose pagrindinė smailė ties 778,3 eV atitinka metalinį kobaltą (Co^0), o smailės ties 779,2–781,0 eV priskiriamos Co_3O_4 ir CoO oksidams (18 b, 19 e, 20 c, d pav.) [132, 133]. O 1s spektre 529,8–531,7 eV srityje registuojamas kristalinės gardelės deguonies signalas, patvirtinantis nedidelį kobalto oksidų kiekį (18 b, 19 e, 20 c, d pav.) [131, 132].

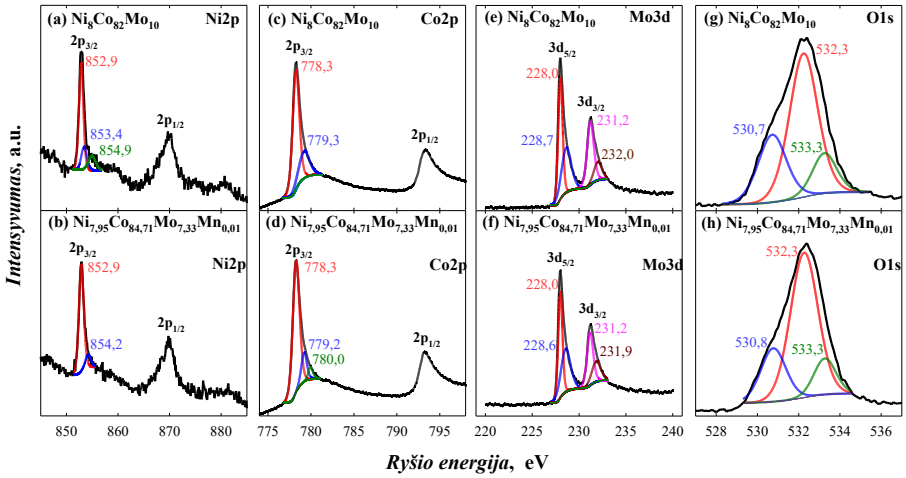
Mo 3d spektruose ryškiausios smailės ties 228,0 eV (Mo $3d_{5/2}$) ir 231,2 eV (Mo $3d_{3/2}$) priskiriamos metaliniam molibdenui (Mo^0), o smailės ties 228,6 ± 0,1 ir 231,9 ± 0,1 eV – Mo^{4+} būsenai (20 e, f pav.) [134, 135]. O 1s spektre ties 530,7 ± 0,1 eV stebimas signalas priskiriamas gardelės deguoniui ir siejamas su MoO_2 susidarymu (20 g, h pav.) [136].

Visais atvejais signalai ties 530,0 ± 0,9 eV buvo priskirti gardelės deguoniui (O^{2-}), kuris būdingas oksidams, o didesnės ryšio energijos smailės,

registruojamos 532–535 eV srityje, priskiriamos adsorbuotoms paviršiaus rūšims (O_2, H_2O ir CO_2) [134–136].



19 pav. $Ni_{99,84}Mn_{0,16}$/Cu **(a, c)** ir $Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$/Cu **(b, d, e)** katalizatorių XPS spektrai: Ni 2p **(a, b)**, O 1s **(c, d)** ir Co 2p **(e)**. Mangano kiekis katalizatoriuose yra per mažas, kad būtų galima jį nustatyti.



20 pav. $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$/Cu **(a, c, e, g)** ir $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$/Cu **(b, d, f, h)** katalizatorių XPS spektrai: Ni 2p **(a, b)**, Co 2p **(c, d)**, Mo 3d **(e, f)** ir O 1s **(g, h)**. Mangano kiekis katalizatoriuose yra per mažas, kad būtų galima jį nustatyti.

Kiekybinė spektrų analizė parodė, kad visų tirtų dangų paviršiuose vyrauja metalinės Ni, Co ir Mo fazės, o oksidų bei hidroksidų kiekis yra palyginti nedidelis.

3.2. NiMo/Cu katalizatorių sintezė ir charakterizavimas

NiMo/Cu katalizatorių morfologija, elementinė sudėtis, paviršiaus cheminė būsena ir fazinė sudėtis buvo nustatytos, naudojant tuos pačius analizės metodus, kurie aprašyti 3.1. poskyryje *(žr. 37 p.)*. 9 lentelėje pateikta paruoštų $Ni_{99}Mo_1/Cu$, $Ni_{95}Mo_5/Cu$, $Ni_{90}Mo_{10}/Cu$, $Ni_{85}Mo_{15}/Cu$ ir $Ni_{80}Mo_{20}/Cu$ katalizatorių elementinė sudėtis. Molibdeno kiekis dangose svyruoja nuo 1 iki 20 masės %. Atitinkamai nikelio kiekis svyruoja nuo 99 iki 80 masės %. Todėl katalizatoriai buvo pavadinti pagal jų elementinę sudėtį.

9 lentelė. Elementinė sudėtis ir metalų kiekis paruoštose NiMo dangose (ICP–OES analizė).

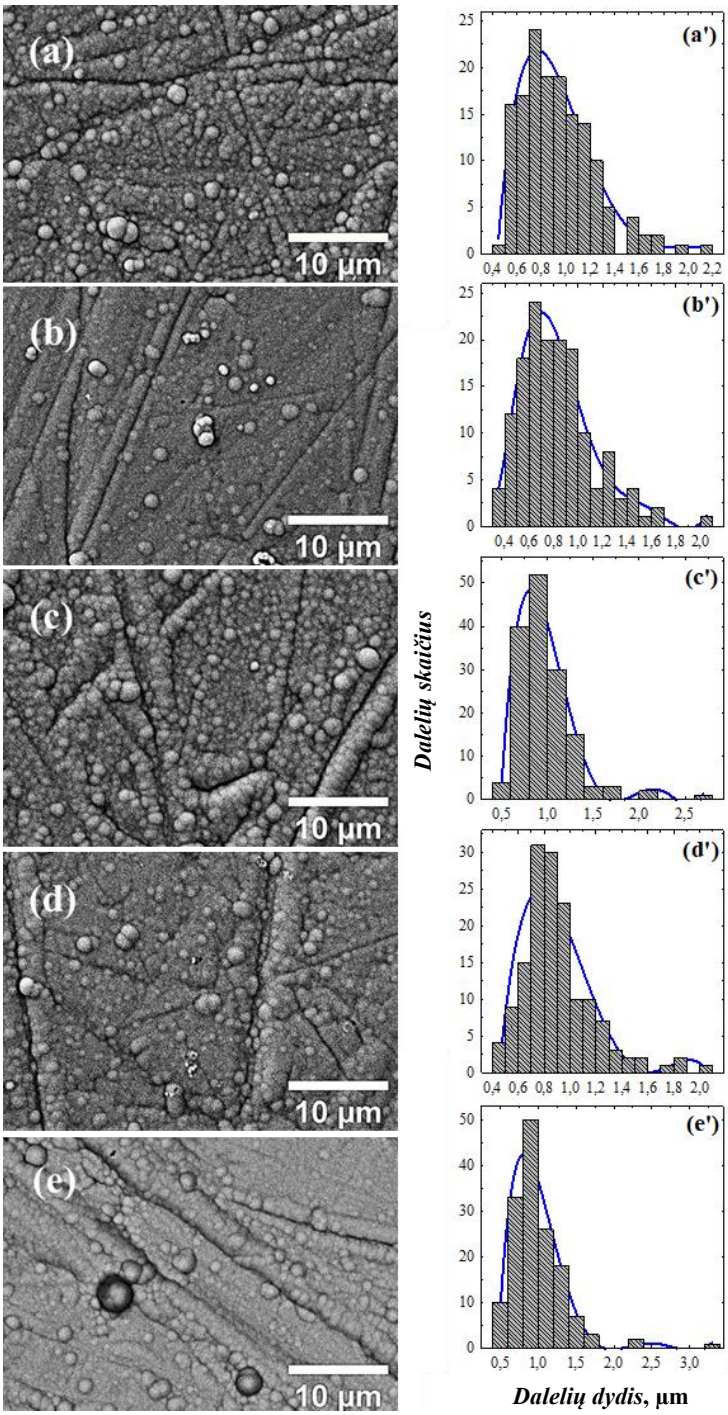
Katalizatorius	**Elemento kiekis, masės %**		**Elemento kiekis, μg cm^{-2}**			**Dangos nusėdimo greitis, μm h^{-1}**
	Ni	**Mo**	**Ni**	**Mo**	**Ni + Mo**	
$Ni_{99}Mo_1/Cu$	99,20	0,80	646,50	5,53	652,03	3,65
$Ni_{95}Mo_5/Cu$	94,60	5,40	525,50	30,05	555,55	3,10
$Ni_{90}Mo_{10}/Cu$	89,99	10,01	425,96	47,35	473,31	2,65
$Ni_{85}Mo_{15}/Cu$	85,46	14,54	419,05	71,30	490,35	2,75
$Ni_{80}Mo_{20}/Cu$	80,31	19,69	391,15	95,90	487,05	2,75

Eksperimentų metu nustatyta, kad optimalus dangų nusodinimo laikas yra 12 min. Svarbu pabrėžti, kad toliau didinant molibdeno pirmtako koncentraciją dengimo vonelėje, reakcija neprasideda. Tai gali būti dėl to, kad molibdenas ir jo junginiai adsorbuojasi ant kataliziškai aktyvaus paviršiaus ir neleidžia vykti cheminiam nusodinimui. Pats molibdenas nėra kataliziškai aktyvus morfolino borano oksidacijos reakcijoje [71, 137–140]. Dėl šios priežasties nebuvo įmanoma nusodinti dangų, kuriose Mo kiekis būtų didesnis nei 20 masės %. Be to, didesnis Mo kiekis NiMo katalizatoriuose gali sumažinti atsparumą korozijai dėl paviršiaus šiurkštumo ir grūdelių smulkumo [141]. Pagal ICP–OES rezultatus pastebėta, kad nusodinimo greitis, ruošiant katalizatorius, kurių sudėtyje yra atitinkamai 1 ir 10 % Mo,

sumažėja nuo 3,65 iki 2,65 μm h^{-1}, o bendras Ni ir Mo kiekis sumažėja nuo 652,03 iki 473,31 μg cm^{-2}, priklausomai nuo Mo kiekio. Yra žinoma, kad nikelis katalizuoja morfolino borano oksidaciją. Tačiau, kai nikelis yra kartu su molibdenu, kataliziškai aktyvūs Ni centrai yra padengiami Mo, todėl reakcijos greitis sumažėja. Ir atvirkščiai, kai molibdeno kiekis dangoje pasiekia 15–20 masės %, nusodinimo greitis išlieka pastovus ir lygus 2,75 μm h^{-1}. Be to, bendras Ni ir Mo kiekis dangoje kinta minimaliai ir išlieka 487,05–490,35 μg cm^{-2} intervale (9 lentelė). Šie duomenys patvirtina, kad padidėjęs molibdeno kiekis katalizatoriuje sukelia cheminio nusodinimo greičio sumažėjimą, todėl, esant didesnėms Mo^{6+} koncentracijoms nusodinimo tirpale, reakcija galiausiai nutrūksta.

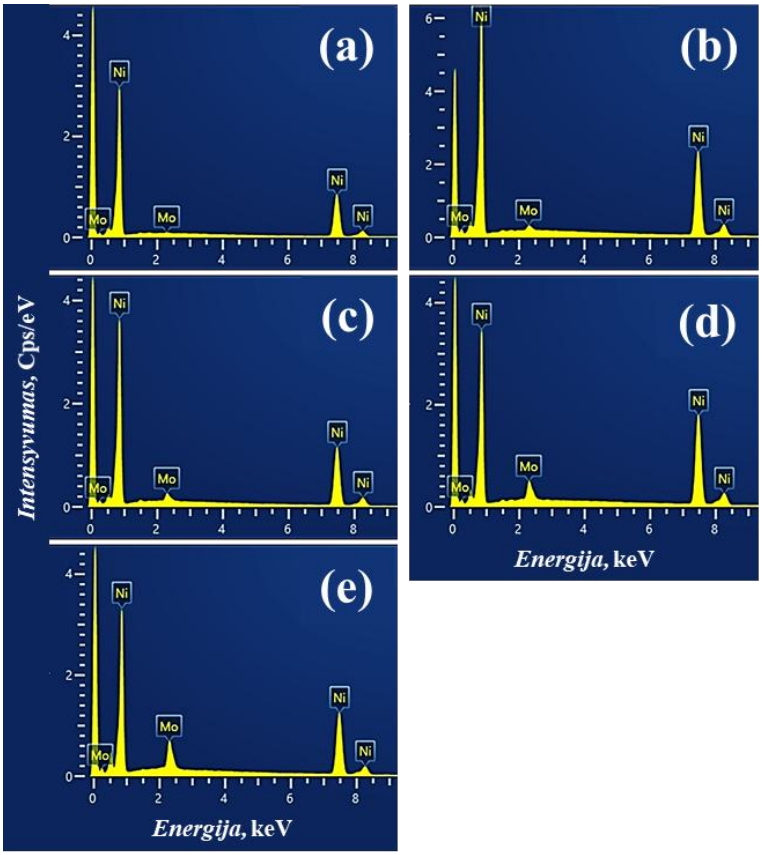
21 paveiksle pateikti $Ni_{99}Mo_1$/Cu, $Ni_{95}Mo_5$/Cu, $Ni_{90}Mo_{10}$/Cu, $Ni_{85}Mo_{15}$/Cu ir $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu katalizatorių paviršiaus SEM vaizdai. Matyti, kad šių katalizatorių paviršiaus morfologija yra kompaktiška, lygi ir be įtrūkimų, pasižyminti savitomis daugiasluoksnėmis, žiedinio kopūsto tipo struktūromis. Be to, SEM vaizdai rodo, kad visos paruoštos dangos sudarytos iš įvairių matmenų dalelių, kurios susijungia ir sudaro ovalius aglomeratus (21 a–e pav.). Padidėjęs aglomeratų skaičius paviršiuje gali lemti aktyviojo paviršiaus ploto augimą, kas teigiamai veikia katalizatoriaus efektyvumą.

Pateiktos dalelių dydžių pasiskirstymo histogramų analizės (21 a′–e′ pav.) rodo, kad dauguma dalelių yra mažesnio dydžio diapazone nuo 0,6 iki 1,0 μm, o didesnių dalelių skaičius žymiai mažėja. Skirtingos eksperimentinės sąlygos (a–e) iš dalies nulemia pasiskirstymo formą, tačiau bendros tendencijos išlieka panašios. Mėlyna kreivė atspindi pasirinktą pasiskirstymo modelį ir tiksliai atitinka eksperimentinius duomenis.

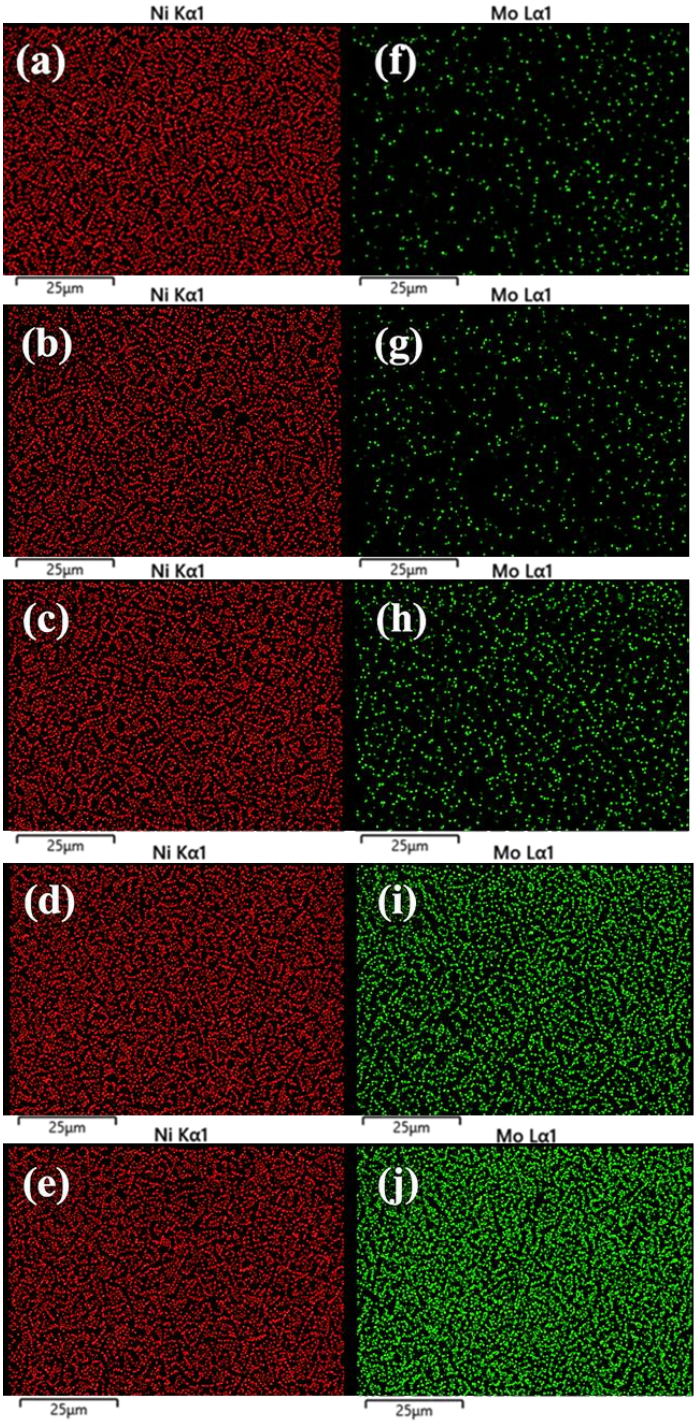


21 pav. Paruoštų $Ni_{99}Mo_1$/Cu **(a, a′)**, $Ni_{95}Mo_5$/Cu **(b, b′)**, $Ni_{90}Mo_{10}$/Cu **(c, c′)**, $Ni_{85}Mo_{15}$/Cu **(d, d′)** ir $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu **(e, e′)** katalizatorių paviršiaus SEM vaizdai **(a–e)** ir dalelių dydžio pasiskirstymo histogramos **(a′–e′)**.

22 a–e paveiksle pavaizduoti EDS spektrai patvirtina Ni ir Mo buvimą suformuotų katalizatorių paviršiuose, o 23 a–e paveiksle pateikti elementų pasiskirstymo žemėlapiai iliustruoja tolygų šių elementų pasiskirstymą ant visų tirtų dangų paviršiaus. Skirtingi spektrų intensyvumai rodo elementų koncentracijų skirtumus tarp mėginių.



22 pav. $Ni_{99}Mo_1/Cu$ **(a)**, $Ni_{95}Mo_5/Cu$ **(b)**, $Ni_{90}Mo_{10}/Cu$ **(c)**, $Ni_{85}Mo_{15}/Cu$ **(d)** ir $Ni_{80}Mo_{20}/Cu$ **(e)** katalizatorių EDS spektrai.



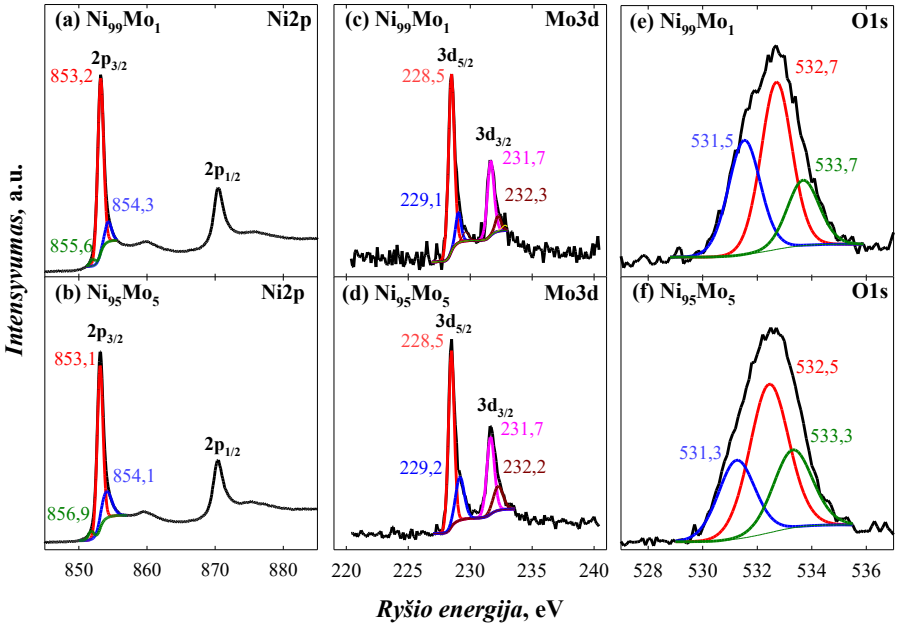
23 pav. $Ni_{99}Mo_1$ **(a, f)**, $Ni_{95}Mo_5$ **(b, g)**, $Ni_{90}Mo_{10}$ **(c, h)**, $Ni_{85}Mo_{15}$ **(d, i),** $Ni_{80}Mo_{20}$ **(e, j)** mėginių EDS elementų pasiskirstymo žemėlapiai: Ni **(a–e)** ir Mo **(f–j)**.

24 ir 25 paveiksluose pateikti Ni 2p, Mo 3d ir O 1s didelės skiriamosios gebos XPS spektrai $Ni_{99}Mo_1$/Cu, $Ni_{95}Mo_5$/Cu, $Ni_{90}Mo_{10}$/Cu, $Ni_{85}Mo_{15}$/Cu ir $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu katalizatoriams. XPS spektrų interpretavimo principai pateikti 3.1 poskyryje *(žr. 44 p.)*, todėl šiame poskyryje aptariami tik šiems katalizatoriams būdingi rezultatai.

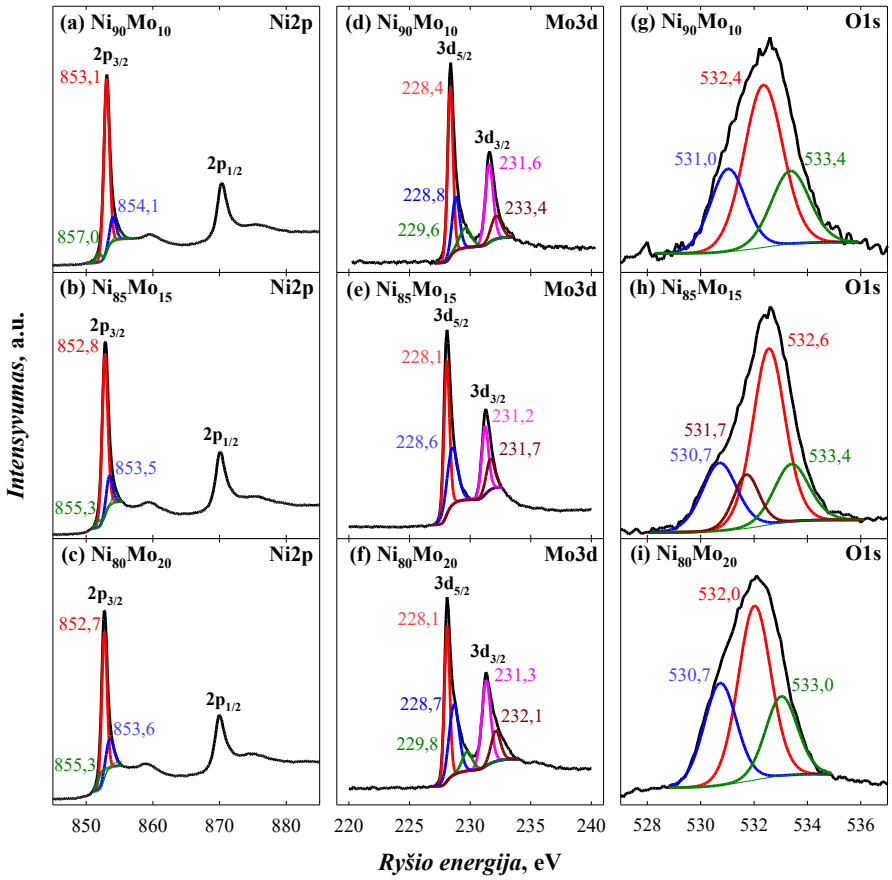
Visų tirtų katalizatorių Ni 2p spektruose vyrauja metalinio nikelio (Ni^0) signalai, o mažesnio intensyvumo Ni^{2+} komponentai rodo nedidelį oksiduoto nikelio kiekį. Metalinio nikelio fazės dominavimą patvirtina Ni $2p_{3/2}$ ir Ni $2p_{1/2}$ smailių padėtys bei jų sukinio ir orbitos sąveikos skilimas (Δ_{metal} = 17,3 eV) [131, 132].

Mo 3d spektruose nustatyta, kad visose dangose vyrauja metalinis molibdenas (Mo^0), tačiau kartu registruojami ir Mo^{4+} komponentai, rodantys nedidelį MoO_2 kiekį [134–136].

O 1s spektruose stebimi gardelinio deguonies, hidroksilo grupių bei adsorbuotų paviršiaus rūšių signalai. Tai rodo, kad katalizatorių paviršiuje, be metalinių fazių, susidarė nedidelis oksidų ir hidroksidų kiekis bei adsorbuotos deguonies turinčios rūšys (O_2, H_2O ir CO_2) [134–136].



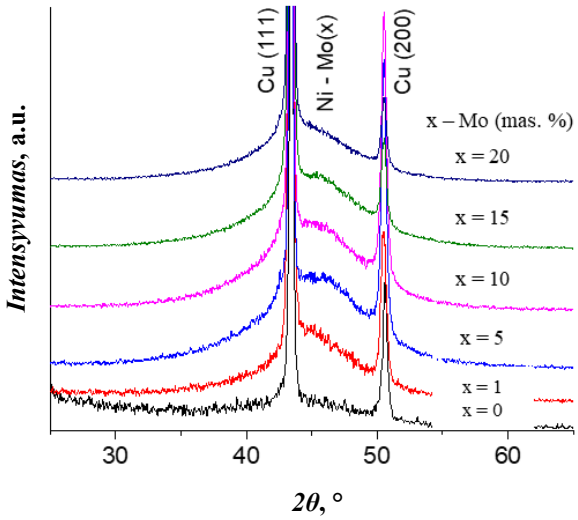
24 pav. $Ni_{99}Mo_1$/Cu **(a, c, e)** ir $Ni_{95}Mo_5$/Cu **(b, d, f)** katalizatorių XPS spektrai: Ni 2p **(a, b)**, Mo 3d **(c, d)** ir O 1s **(e, f)**.



25 pav. $Ni_{90}Mo_{10}$/Cu **(a, d, g)**, $Ni_{85}Mo_{15}$/Cu **(b, e, h)** ir $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu **(c, f, i)** katalizatorių XPS spektrai: Ni 2p **(a–c)**, Mo 3d **(d–f)** ir O 1s **(g–i)**.

XRD analizė parodo, kad visų paruoštų katalizatorių difraktogramos yra labai panašios (26 pav.). Visuose mėginiuose stebimos dvi ryškios difrakcinės smailės ties 2θ ≈ 43,4° ir 50,5°, kurios priskiriamos kristalinio vario (Cu) (111) ir (200) kristalografinėms plokštumoms (JCPDS Nr. 04-0836) [142]. Aiškių difrakcinių smailių, kurias būtų galima priskirti nikelio ar molibdeno fazėms, nenustatyta. Tai rodo mažą šių komponentų kristališkumo laipsnį, tikėtina, kad Ni ir Mo fazės yra labai smulkiai disperguotos, menkai kristalinės arba amorfinės, todėl jų kristalitų dydis gali būti mažesnis už XRD metodo aptikimo ribą (iki 5 nm). Didėjant molibdeno koncentracijai katalizatoriuje, 44–51° 2θ srityje stebimas platus difrakcinis maksimumas, kurio forma šiek tiek kinta priklausomai nuo Mo koncentracijos. Šis platus signalas gali būti siejamas su menkai kristalinėmis arba amorfinėmis Ni ir Mo junginių fazėmis bei galimu Ni–Mo kietojo tirpalo susidarymu [143–145]. Dėl difrakcinių

smailių išplatėjimo ir jų persidengimo gardelės parametrų bei galimų smailių poslinkių patikimai nustatyti nepavyko.

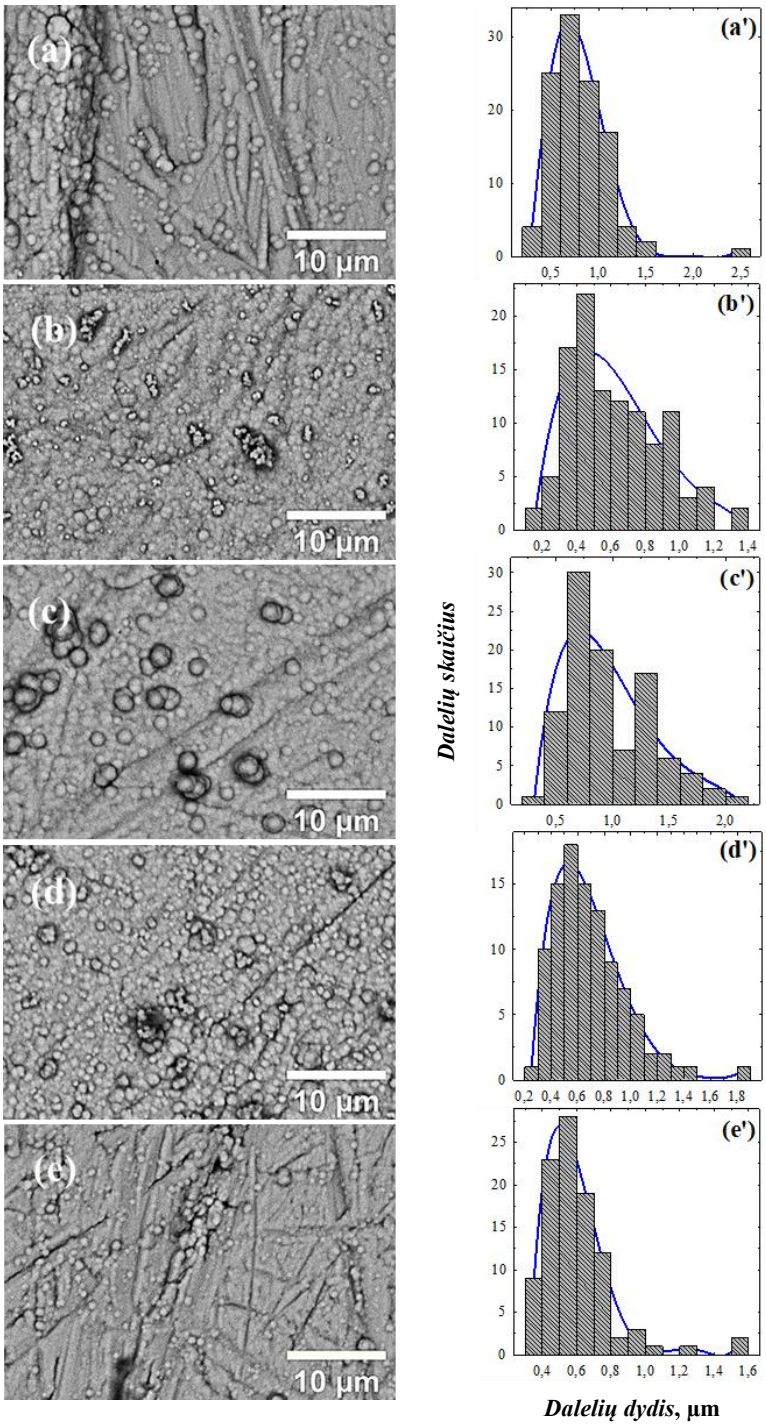


26 pav. Paruoštų Ni/Cu ir NiMo/Cu katalizatorių difraktogramos.

3.3. NiCo/Cu katalizatorių sintezė ir charakterizavimas

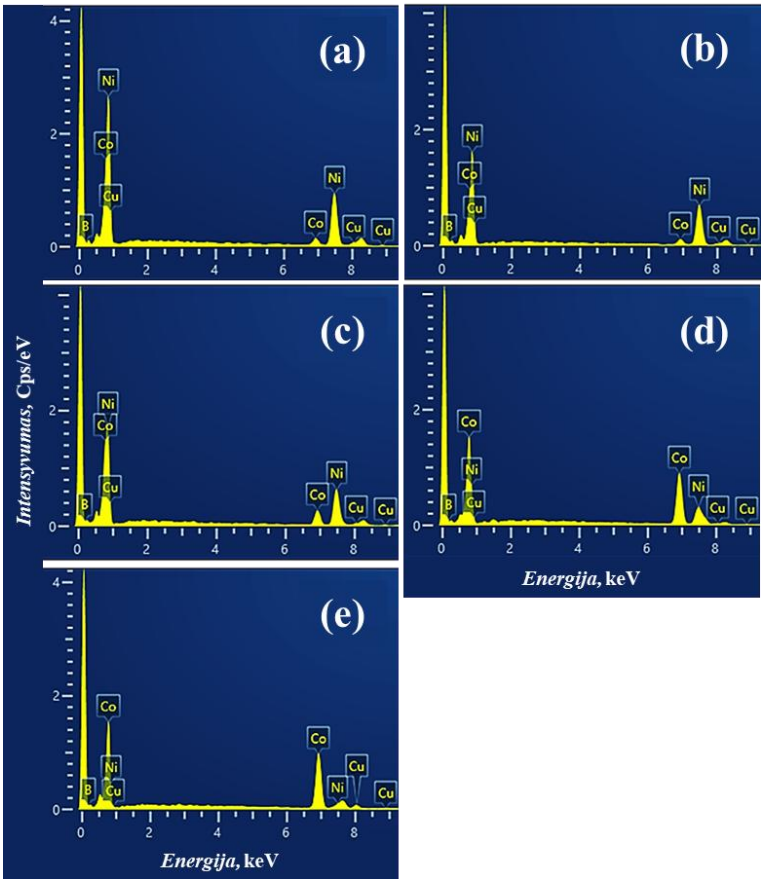
Kobalto turintys katalizatoriai pasižymi dideliu kataliziniu aktyvumu vandenilio išsiskyrimo reakcijose, todėl siekiant padidinti Ni dangų katalizinį aktyvumą ir kartu sumažinti naudojamo kobalto kiekį, šiame darbe jis buvo tiriamas kaip priedas nikelio dangoms. NiCo katalizatorių struktūrinės ir cheminės savybės buvo nustatytos taikant SEM, EDS, ICP–OES, XPS ir XRD metodus *(žr. 3.1 poskyrį, 37 p.)*. Eksperimentiškai nustatytas dengimo laikas yra 5 minutės. Paruošti katalizatoriai pavadinti pagal elementų kiekį juose: $Ni_{96}Co_4$/Cu, $Ni_{90}Co_{10}$/Cu, $Ni_{80}Co_{20}$/Cu, $Ni_{20}Co_{80}$/Cu ir $Ni_{10}Co_{90}$/Cu.

27 paveiksle pateikiama paruoštų katalizatorių $Ni_{96}Co_4$/Cu, $Ni_{90}Co_{10}$/Cu, $Ni_{80}Co_{20}$/Cu, $Ni_{20}Co_{80}$/Cu ir $Ni_{10}Co_{90}$/Cu paviršiaus morfologija bei dalelių dydžio pasiskirstymo histogramos. SEM vaizdai rodo, kad katalizatorių paviršiaus morfologija yra panaši į daugiasluoksnę žiedinio kopūsto tipo struktūrą, kurioje dalelės yra tankiai ir tolygiai pasiskirsčiusios, o paviršiuje nepastebima jokių įtrūkimų ar tuštumų. Be to, SEM analizė atskleidė, kad dangos sudarytos iš skirtingo dydžio dalelių, kurios susijungdamos sudaro ovalios formos aglomeratus (27 a–e pav.). Iš 27 a′–e′ paveiksluose pateiktų histogramų nustatyta, kad vidutinis paviršiaus aglomeratų dydis svyruoja nuo 0,2 iki 2,5 µm, o vyraujantis dalelių dydis yra maždaug 0,4–0,8 µm.

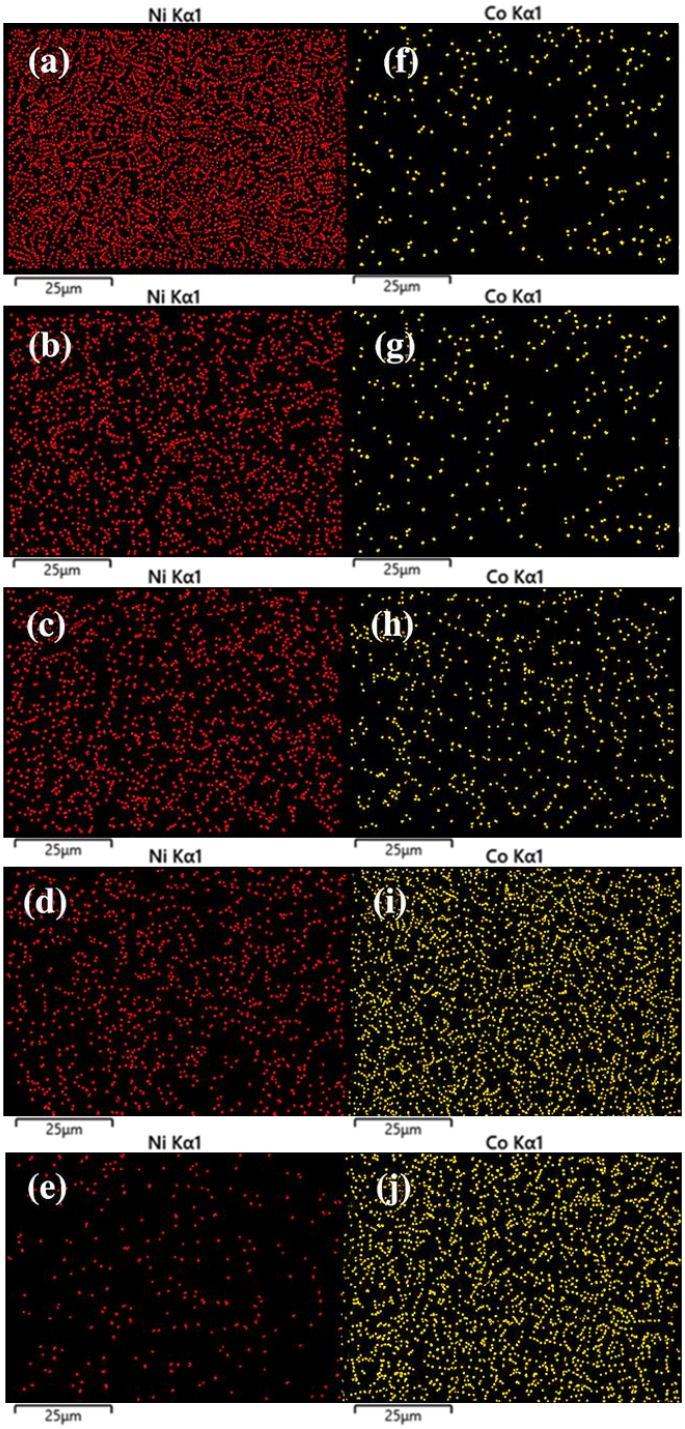


27 pav. Paruoštų $Ni_{96}Co_4$/Cu **(a, a′)**, $Ni_{90}Co_{10}$/Cu **(b, b′)**, $Ni_{80}Co_{20}$/Cu **(c, c′)**, $Ni_{20}Co_{80}$/Cu **(d, d′)** ir $Ni_{10}Co_{90}$/Cu **(e, e′)** katalizatorių paviršiaus SEM vaizdai **(a–e)** ir dalelių dydžio pasiskirstymo histogramos **(a′–e′)**.

28 a–e paveiksle pateikti tų pačių katalizatorių EDS spektrai, kurie patvirtina nikelio ir kobalto buvimą visose dangose. Taip pat stebimas kobalto kiekio didėjimas ir nikelio kiekio mažėjimas, atitinkantis kiekvieno katalizatoriaus dangoje esančių metalų procentinę sudėtį. 29 a–j paveiksle matomi žemėlapiai, vaizduojantys elementų išsidėstymą dangose, parodo tolygų Ni ir Co pasiskirstymą ant visų tirtų paviršių, tuo tarpu intensyvumų skirtumai atspindi jų koncentracijų pokyčius tarp mėginių. Be to, EDS analize nustatyti nikelio ir kobalto kiekiai gerai koreliuoja su ICP–OES metodu gautais rezultatais (10 lentelė).



28 pav. $Ni_{96}Co_4$/Cu **(a)**, $Ni_{90}Co_{10}$/Cu **(b)**, $Ni_{80}Co_{20}$/Cu **(c)**, $Ni_{20}Co_{80}$/Cu **(d)** ir $Ni_{10}Co_{90}$/Cu **(e)** katalizatorių EDS spektrai.



29 pav. $Ni_{96}Co_4$ **(a, f)**, $Ni_{90}Co_{10}$ **(b, g)**, $Ni_{80}Co_{20}$ **(c, h)**, $Ni_{20}Co_{80}$ **(d, i)** ir $Ni_{10}Co_{90}$ **(e, j)** mėginių EDS elementų pasiskirstymo žemėlapiai: Ni **(a–e)** ir Co **(f–j)**.

Eksperimentiniai duomenys rodo, kad metalų kiekis, nustatytas ICP–OES analize, katalizatorių $Ni_{96}Co_4$/Cu, $Ni_{90}Co_{10}$/Cu, $Ni_{80}Co_{20}$/Cu, $Ni_{20}Co_{80}$/Cu ir $Ni_{10}Co_{90}$/Cu sekoje kinta taip: Ni kiekis sumažėja nuo 1047 iki 52,5 μg cm^{-2}, o Co kiekis padidėja nuo 38,5 iki 496,3 μg cm^{-2} (10 lentelė). Kaip parodyta 11 lentelėje, didėjant kobalto kiekiui dangoje, NiCo dangų nusodinimo greitis mažėja.

10 lentelė. Elementinė sudėtis ir metalų kiekis paruoštose NiCo dangose (ICP–OES analizė).

Katalizatorius	**Elemento kiekis, masės %**		**Elemento kiekis, μg cm^{-2}**		
	Ni	**Co**	**Ni**	**Co**	**Ni + Co**
$Ni_{96}Co_4$/Cu	96,45	3,55	1047,0	38,5	1085,5
$Ni_{90}Co_{10}$/Cu	89,95	10,05	789,0	88,2	877,2
$Ni_{80}Co_{20}$/Cu	79,58	20,42	732,9	188,1	921,0
$Ni_{20}Co_{80}$/Cu	22,61	77,39	179,4	614,0	793,4
$Ni_{10}Co_{90}$/Cu	9,56	90,44	52,5	496,3	548,8

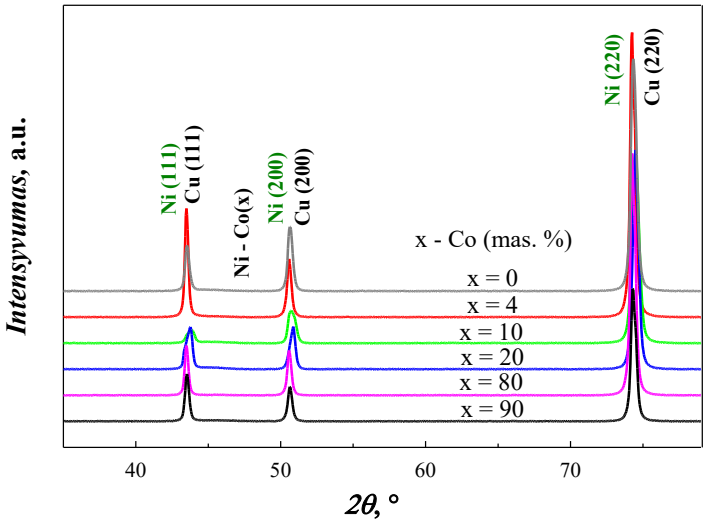
11 lentelė. Katalizatorių dangų nusėdimo greitis.

Danga	**Dangos nusėdimo greitis, μm h^{-1}**
Ni	0,6
$Ni_{96}Co_4$	14,6
$Ni_{90}Co_{10}$	11,8
$Ni_{80}Co_{20}$	12,4
$Ni_{20}Co_{80}$	10,7
$Ni_{10}Co_{90}$	7,4
Co	4,2

Didėjanti Co^{2+} jonų koncentracija nusodinimo tirpale lemia bendro nusodinimo greičio sumažėjimą. Apskritai Ni ir Co nusėda kartu dėl panašių standartinių redukcijos potencialų: Ni^{2+}/Ni^0 (−0,25 V) ir Co^{2+}/Co^0 (−0,28 V). Nors literatūroje nurodoma, kad Co^{2+} redukcija, kai jonai kompleksuojami su glicinu ir redukuojami morfolino boranu, paprastai vyksta lėčiau nei Ni^{2+}

redukcija, šiame darbe nustatyta priešinga tendencija – kobalto nusodinimo greitis buvo didesnis [146–149]. Tikėtina, kad tai susiję su konkrečiomis nusodinimo sąlygomis, kompleksų sudėtimi arba skirtingu susidariusio katalizinio paviršiaus aktyvumu. Palyginus nusodinimo voneles su mažiausia ir didžiausia Co^{2+} koncentracija, nustatyta, kad nusodinimo greitis sumažėja maždaug du kartus. Palyginimui buvo apskaičiuoti ir Ni/Cu, ir Co/Cu katalizatorių dangų nusėdimo greičiai. Ni danga nusėda 0,63 μm h^{-1} greičiu, o Co – 4,21 μm h^{-1}.

XRD analizė parodė, kad visi NiCo/Cu katalizatoriai pasižymi beveik identiškomis difraktogramomis, pateiktomis 30 paveiksle. Kaip aptarta 3.2 poskyryje, visuose mėginiuose registruojami pagrindiniai Cu pagrindo difrakciniai atspindžiai. Difrakcinių smailių padėtys sutampa su FCC Ni ir Co fazių atspindžiais ir kartu su kitų tyrimo metodų rezultatais leidžia daryti prielaidą apie NiCo kietojo tirpalo susidarymą.



30 pav. Suformuotų Ni/Cu ir NiCo/Cu katalizatorių XRD difraktogramos.

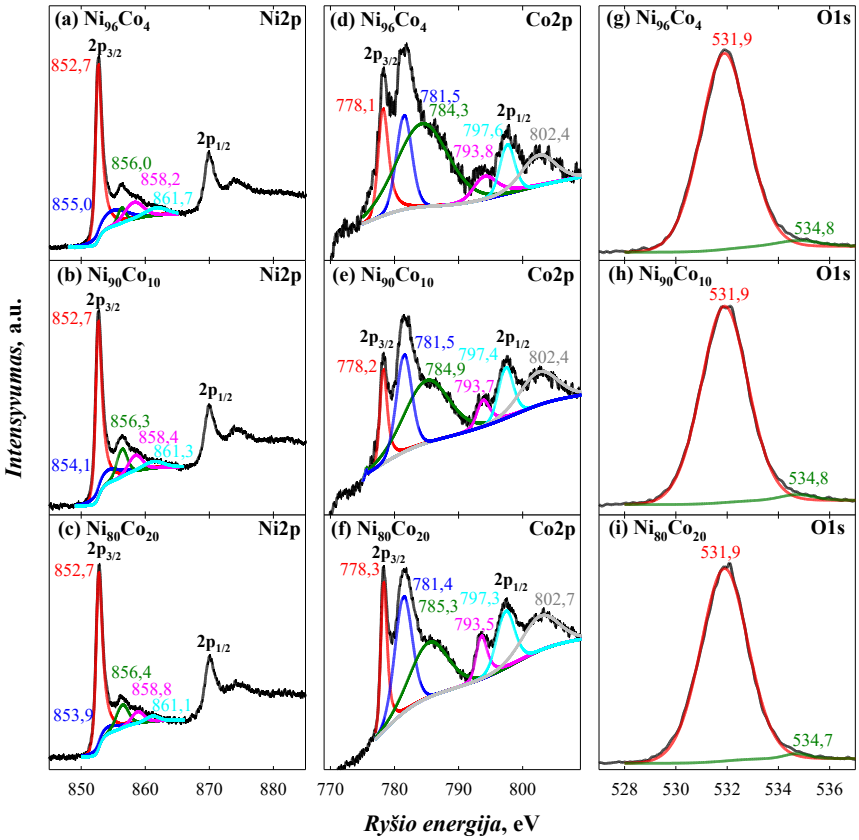
XPS analizė buvo panaudota tirti $Ni_{96}Co_4$/Cu, $Ni_{90}Co_{10}$/Cu, $Ni_{80}Co_{20}$/Cu, $Ni_{20}Co_{80}$/Cu ir $Ni_{10}Co_{90}$/Cu katalizatorių paviršiaus sudėtį. 31 ir 32 paveiksluose pateikiami šių dangų didelės skiriamosios gebos Ni 2p, Co 2p ir O 1s spektrai. XPS spektrų interpretavimo principai pateikti 3.1 poskyryje *(žr. 44 p.)*, todėl šiame poskyryje aptariami tik pagrindiniai gauti rezultatai.

Ni 2p spektruose visose dangose vyrauja Ni^0 komponentas, tačiau registruojami ir Ni^{2+} signalai bei jiems būdingos smailės, rodančios NiO ir $Ni(OH)_2$ junginių susidarymą paviršiuje [131, 132]. Tai rodo, kad dalis paviršiaus nikelio yra oksiduota.

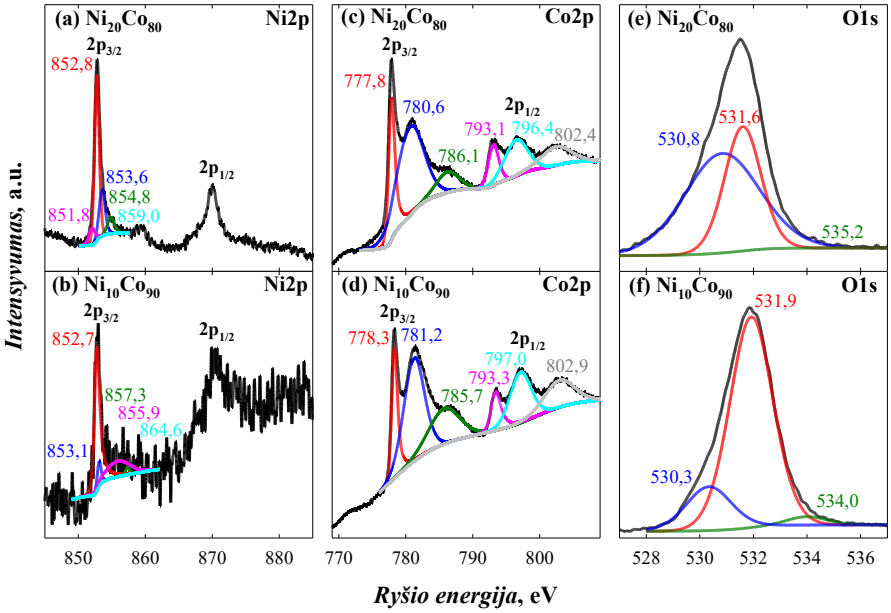
Co 2p spektruose kartu su Co^0 signalais nustatyti Co^{2+} ir Co^{3+} komponentai, būdingi CoO, $Co(OH)_2$ ir Co_3O_4 junginiams [132, 133]. Santykinai didesnis oksiduotų komponentų bei papildomų smailių intensyvumas rodo, kad kobaltas tiriamomis sąlygomis yra labiau linkęs oksiduotis nei nikelis.

O 1s spektruose visose dangose registruojami hidroksilo grupėms ir defektinėms deguonies rūšims būdingi signalai. Kobaltu turtingose dangose ($Ni_{20}Co_{80}$/Cu ir $Ni_{10}Co_{90}$/Cu) aiškiau išreikštas gardelinio deguonies komponentas patvirtina didesnį kobalto oksidų kiekį. Be to, aukštesnės ryšio energijos signalai siejami su adsorbuotu vandeniu dangų paviršiuje [136].

Apibendrinant galima teigti, kad visų dangų paviršiuose vyrauja metalinės Ni ir Co fazės, tačiau abu metalai pasižymi daline paviršiaus oksidacija. Padidėjęs Co^{2+} ir Co^{3+} komponentų santykinis intensyvumas XPS spektruose rodo didesnį kobalto polinkį oksiduotis, ypač kobaltu praturtintų dangų paviršiuose.



31 pav. $Ni_{96}Co_4$/Cu **(a, d, g)**, $Ni_{90}Co_{10}$/Cu **(b, e, h)** ir $Ni_{80}Co_{20}$/Cu **(c, f, i)** katalizatorių XPS spektrai: Ni 2p **(a–c)**, Co 2p **(d–f)** ir O 1s **(g–i)**.

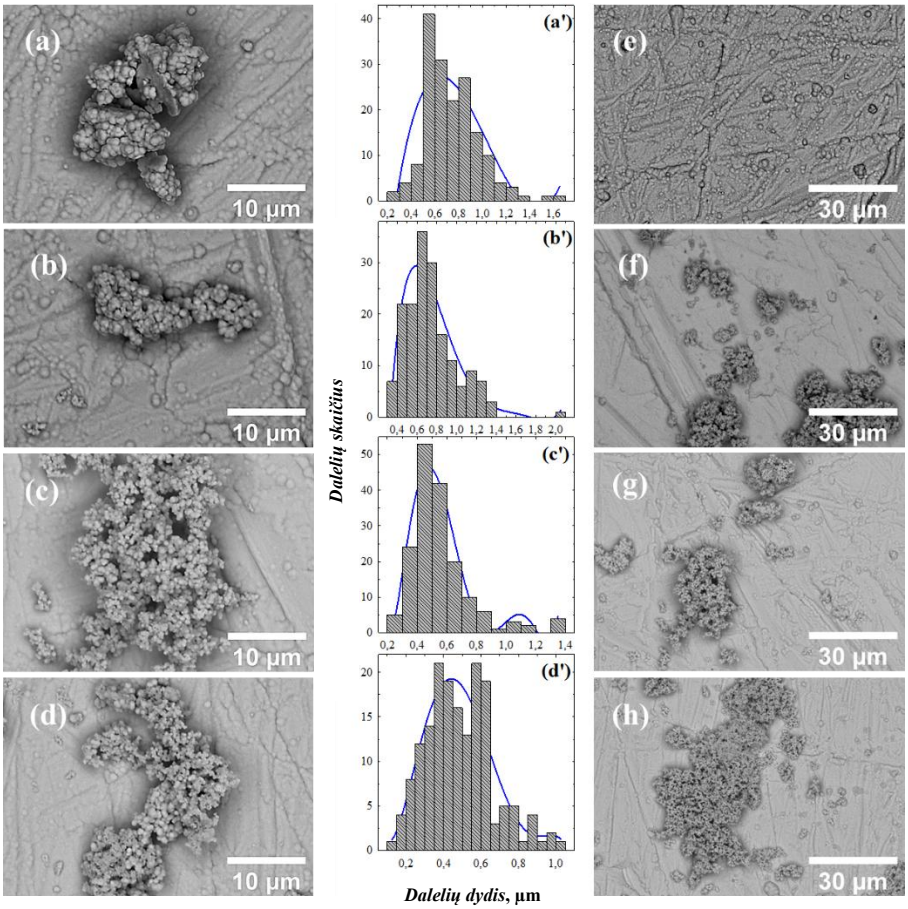


32 pav. $Ni_{20}Co_{80}$/Cu **(a, c, e)** ir $Ni_{10}Co_{90}$/Cu **(b, d, f)** katalizatorių XPS spektrai: Ni 2p **(a, b)**, Co 2p **(c, d)** ir O 1s **(e, f)**.

3.4. NiMoW/Cu katalizatorių sintezė ir charakterizavimas

Trikomponentės NiMoW dangos, kuriose volframo masės dalis svyruoja nuo 3 iki 11 %, analizės metodika analogiška aprašytajai 3.1 poskyryje *(žr. 37 p.)*. 33 paveiksle parodyti $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu (a, e), $Ni_{93}Mo_1W_6$/Cu (b, f), $Ni_{93}Mo_1W_8$/Cu (c, g) ir $Ni_{88}Mo_1W_{11}$/Cu (d, h) katalizatorių SEM vaizdai. Matyti, kad paruoštų katalizatorių paviršiaus morfologijai būdingos unikalios daugiasluoksnės žiedinio kopūsto tipo struktūros. Paviršiuje nepastebėta matomų tarpų ar įtrūkimų, o danga tolygiai ir kompaktiškai padengia pagrindą. Be to, SEM vaizdai rodo, kad dangas sudaro įvairaus dydžio dalelės, susijungiančios į ovalius aglomeratus. 33 a′–d′ paveiksle pateiktos skirtingos sudėties NiMoW/Cu katalizatorių dalelių dydžio pasiskirstymo histogramos. Visais atvejais dalelių dydžio pasiskirstymas yra asimetriškas, su aiškiai išreikštu maksimumu smulkių dalelių srityje. $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu katalizatoriaus (a′) atveju dominuoja 0,5–0,8 µm dydžio dalelės, o pasiskirstymo maksimumas stebimas ties 0,6 µm. $Ni_{93}Mo_1W_6$/Cu (b′) mėginyje pasiskirstymas išlieka panašus, tačiau tampa kiek platesnis – be pagrindinio maksimumo (0,6–0,7 µm), pastebimas didesnis kiekis stambesnių dalelių (> 1,0 µm), kas rodo didesnį aglomeracijos laipsnį. $Ni_{91}Mo_1W_8$/Cu katalizatoriui (c′) būdingas siauresnis pasiskirstymas, aiškiai koncentruotas 0,4–0,7 µm intervale, su ryškiu maksimumu apie 0,5–0,6 µm. Taip pat pastebimas

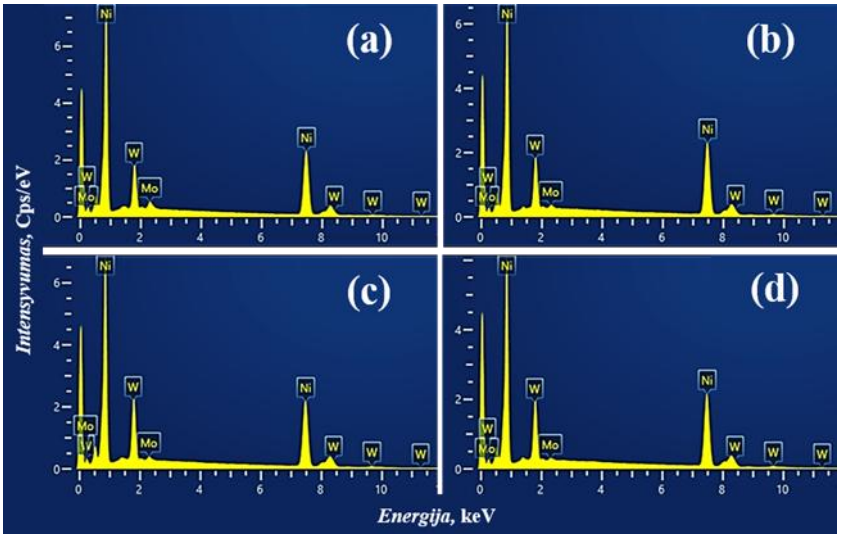
nedidelis stambesnių dalelių kiekis, kuris yra ties 1,0–1,3 µm ir yra siejamas su pavienių aglomeratų formavimusi. Tuo tarpu $Ni_{88}Mo_1W_{11}$/Cu (d′) katalizatorius pasižymi labiau išplėstu pasiskirstymu smulkių dalelių srityje – 0,2–0,6 µm, o maksimumas pasislenka į mažesnių dydžių sritį – 0,4–0,5 µm. Didesnių dalelių kiekis šiame mėginyje yra mažesnis, lyginant su kitais katalizatoriais.



33 pav. Paruoštų $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu **(a, a′, e)**, $Ni_{93}Mo_1W_6$/Cu **(b, b′, f)**, $Ni_{91}Mo_1W_8$/Cu **(c, c′, g)** ir $Ni_{88}Mo_1W_{11}$/Cu **(d, d′, h)** katalizatorių paviršiaus SEM vaizdai **(a–h)** ir dalelių dydžio pasiskirstymo histogramos **(a′–d′)**.

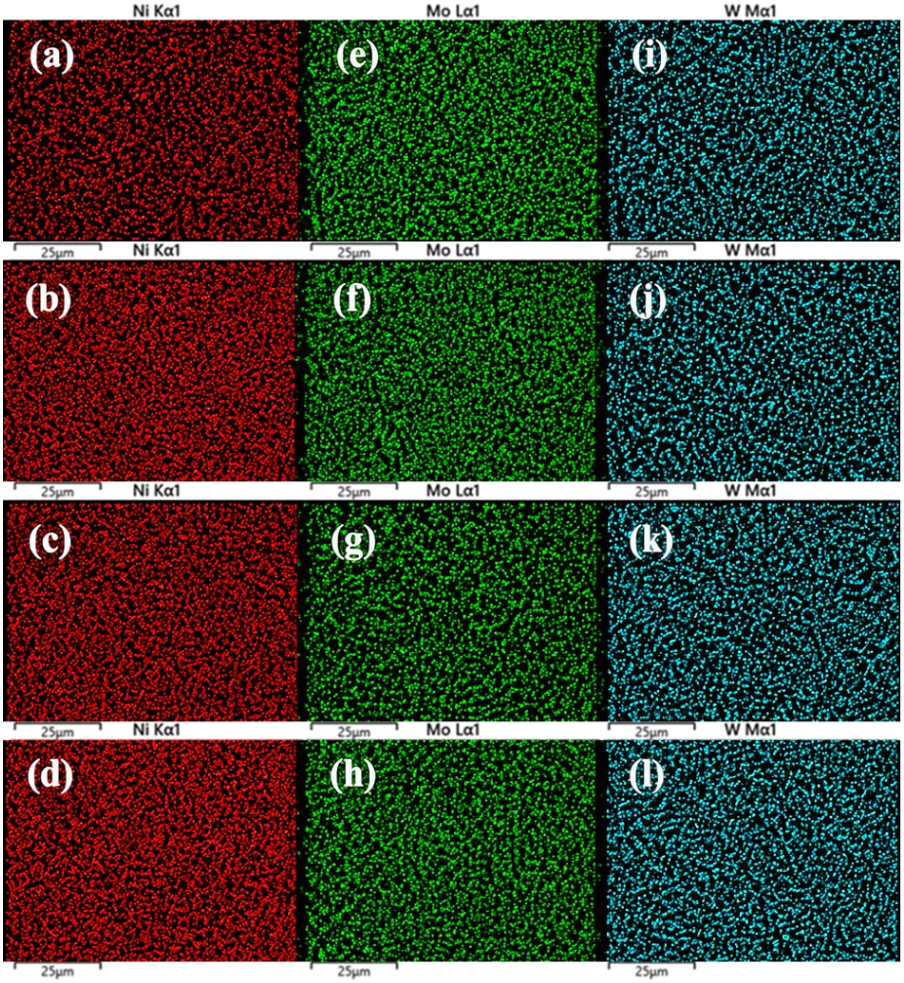
34 a–d paveiksle pateikti NiMoW/Cu katalizatorių EDS spektrai. Visuose spektruose aiškiai identifikuojamos nikelio, molibdeno ir volframo charakteringos smailės, patvirtinančios trikomponenčių dangų sudėtį. Intensyviausi signalai priskiriami nikeliui, kas rodo, kad jis yra pagrindinis dangos komponentas. Molibdeno ir volframo smailės yra mažesnio

intensyvumo, atitinkančios jų mažesnes koncentracijas dangose. Spektrų pobūdis visiems mėginiams yra panašus, tačiau stebimi nedideli intensyvumo skirtumai, susiję su skirtinga volframo masės dalimi katalizatoriuose.



34 pav. $Ni_{96}Mo_1W_3/Cu$ **(a)**, $Ni_{93}Mo_1W_6/Cu$ **(b)**, $Ni_{91}Mo_1W_8/Cu$ **(c)** ir $Ni_{88}Mo_1W_{11}/Cu$ **(d)** katalizatorių EDS spektrai.

35 a–l paveiksle pateikti elementinės sudėties pasiskirstymo vaizdai NiMoW/Cu katalizatoriams. 35 a–d pav. parodytas nikelio, 43 e–h pav. – molibdeno, o 35 i–l pav. – volframo pasiskirstymas visame paviršiuje. Gauti rezultatai rodo, kad visi trys elementai yra tolygiai pasiskirstę visame paviršiuje, tikėtina be aiškių segregacijos ar koncentracijos lokacijos sričių. Taigi, EDS analizė patvirtina sėkmingą NiMoW dangų suformavimą ant vario pagrindo bei homogenišką aktyviųjų komponentų pasiskirstymą, kuris yra svarbus veiksnys užtikrinant katalizinio proceso efektyvumą.



35 pav. $Ni_{96}Mo_1W_3$ **(a, e, i)**, $Ni_{93}Mo_1W_6$ **(b, f, j)**, $Ni_{91}Mo_1W_8$ **(c, g, k)** ir $Ni_{88}Mo_1W_{11}$ **(d, h, l)** mėginių EDS elementų pasiskirstymo žemėlapiai: Ni **(a–d)**, Mo **(e–h)** ir W **(i–l)**.

Remiantis ICP–OES duomenimis, buvo apskaičiuoti metalų kiekiai dangose, o rezultatai pateikti 12 lentelėje. Kaip matyti iš pateiktų duomenų, nikelio kiekis visuose katalizatoriuose mažėja nuo 550,0 iki 458,7 μg cm^{-2}. Nustatyta, kad kitų metalų kiekiai yra mažesni nei nikelio. $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu, $Ni_{93}Mo_1W_6$/Cu, $Ni_{91}Mo_1W_8$/Cu ir $Ni_{88}Mo_1W_{11}$/Cu katalizatoriuose molibdeno kiekis svyruoja nuo 3,29 iki 7,88 μg cm^{-2}, kas atitinka apie 1 masės % Mo. Tuo tarpu volframo kiekiai atitinkamuose katalizatoriuose yra 17,7, 34,7, 44,2 ir 59,0 μg cm^{-2}. Bendras metalų kiekis katalizatoriuose kinta nuo 575,58 iki 520,99 μg cm^{-2}. Matyti, kad didėjant volframo kiekiui, nikelio kiekis mažėja.

Tai galima paaiškinti tuo, kad volframas slopina morfolino borano oksidaciją, blokuodamas aktyviuosius centrus, todėl lėtėja metalų jonų redukcija iki metalinės būsenos [9].

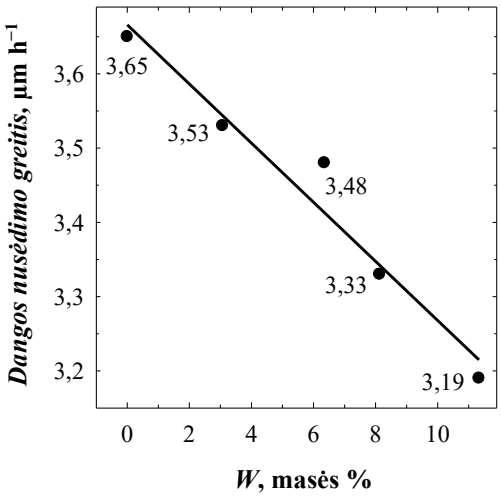
12 lentelė. Elementinė sudėtis ir metalų kiekis NiMoW dangose (ICP–OES).

Katalizatorius	Elemento kiekis, masės %			Elemento kiekis, μg cm^{-2}			
	Ni	Mo	W	Ni	Mo	W	Ni + Mo + W
$Ni_{96}Mo_1W_3/Cu$	95,56	1,37	3,08	550,0	7,88	17,7	575,58
$Ni_{93}Mo_1W_6/Cu$	92,65	1,25	6,11	526,5	7,09	34,7	568,29
$Ni_{91}Mo_1W_8/Cu$	90,70	1,20	8,13	492,7	6,50	44,2	543,40
$Ni_{88}Mo_1W_{11}/Cu$	88,05	0,63	11,32	458,7	3,29	59,0	520,99

36 paveiksle pateikta dangų nusėdimo greičio priklausomybė nuo volframo masės dalies dangoje. Eksperimentiniai duomenys parodė, kad NiMoW dangos nusėdimo greitis tiesiogiai priklauso nuo volframo kiekio dangoje. Didėjant W kiekiui nuo 0 iki 11 masės %, nusėdimo greitis nuosekliai mažėja nuo 3,65 iki 3,19 μm h^{-1}. Danga be volframo ($Ni_{99}Mo_1/Cu$) pasižymi didžiausiu nusodinimo greičiu, o tai gali būti siejama su tuo, kad didėjantis W kiekis slopina morfolino borano oksidaciją, taip sulėtindamas bendrą reakciją. Greičiai mažėja tokia seka: $Ni_{96}Mo_1W_3/Cu > Ni_{93}Mo_1W_6/Cu > Ni_{91}Mo_1W_8/Cu > Ni_{88}Mo_1W_{11}/Cu$. Gauta priklausomybė gali būti aprašyta tiesės lygtimi:

$$v = a - b \cdot \omega(W) \tag{15}$$

kur v – dangos nusėdimo greitis, μm h^{-1}, ω(W) – volframo masės dalis, %, a – koeficientas, kuris atitinka nusėdimo greitį, kai ω(W) = 0, o b – tiesės nuolydžio kampas, apibūdinantis nusėdimo greičio mažėjimo spartą didėjant volframo masės daliai.



36 pav. Dangų nusėdimo greičio priklausomybė nuo volframo kiekio.

37 paveiksle pateikti $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu, $Ni_{93}Mo_1W_6$/Cu, $Ni_{91}Mo_1W_8$/Cu ir $Ni_{88}Mo_1W_{11}$/Cu katalizatorių didelės skiriamosios gebos Ni 2p, Mo 3d, W 4f ir O 1s XPS spektrai. XPS spektrų interpretavimo principai pateikti 3.1 poskyryje *(žr. 44 p.)*, todėl šiame poskyryje pateikiama tik NiMoW katalizatorių rezultatų analizė.

Ni 2p spektruose visose dangose vyrauja Ni^0 komponentas, o mažesnio intensyvumo Ni^{2+} signalai rodo nedidelį NiO/$Ni(OH)_2$ kiekį paviršiuje [131, 132].

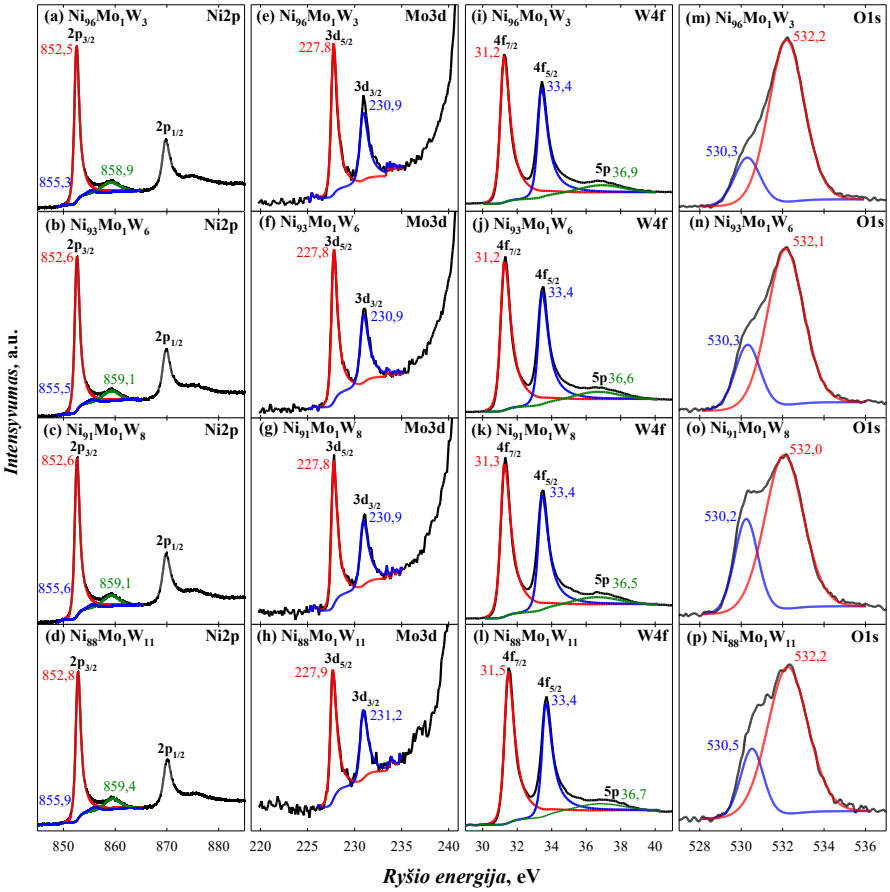
Mo 3d spektruose dominuoja metalinio molibdeno signalai, o ryškių aukštesnės ryšio energijos komponentų, būdingų labiau oksiduotoms molibdeno būsenoms, nenustatyta [134].

W 4f spektre stebimas būdingas dubletas ties ~31,4 eV (W $4f_{7/2}$) ir ~33,4 eV (W $4f_{5/2}$), priskiriamas metaliniam volframui (W^0) [136, 150]. Aukštesnės ryšio energijos smailės (~36,5–36,9 eV) atitinka W^{6+} būseną ir rodo nedidelį WO_3 susidarymą katalizatorių paviršiuje [150]. Šių komponentų santykis rodo, kad dangos paviršiuje vyrauja metalinis volframas, o oksiduota jo fazė aptinkama tik ploname paviršiniame sluoksnyje.

O 1s spektruose stebimi gardelinio deguonies bei hidroksilo grupių ir adsorbuotų deguonies turinčių rūšių signalai, patvirtinantys plono natūralaus oksido sluoksnio susidarymą ant dangų paviršiaus [136].

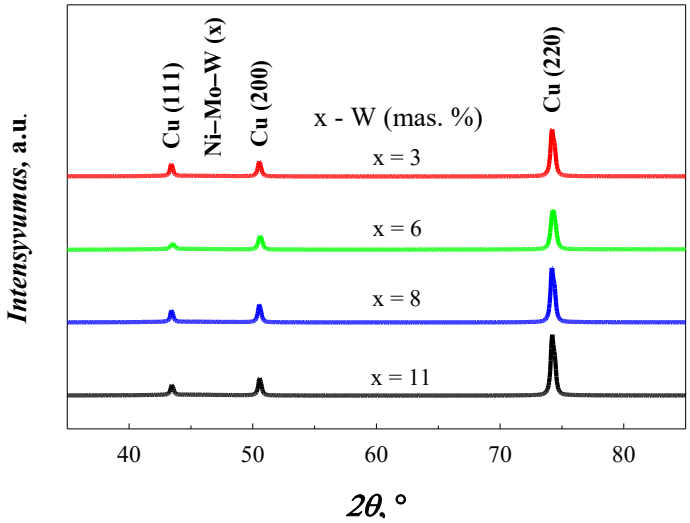
Lyginamoji $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu, $Ni_{93}Mo_1W_6$/Cu, $Ni_{91}Mo_1W_8$/Cu ir $Ni_{88}Mo_1W_{11}$/Cu dangų analizė rodo, kad didėjantis W kiekis nesukelia reikšmingų metalinių Ni, Mo ir W būsenų ryšio energijų pokyčių, todėl tikėtina, kad lydinių susidarymas vyksta be esminių elektroninės struktūros

pokyčių. Vis dėlto didelis volframo kiekis didina paviršiaus oksidaciją ir gali mažinti aktyviųjų Ni centrų prieinamumą, todėl tai gali neigiamai paveikti katalizinį aktyvumą.



37 pav. $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu **(a, e, i, m)**, $Ni_{93}Mo_1W_6$/Cu **(b, f, j, n)**, $Ni_{91}Mo_1W_8$/Cu **(c, g, k, o)** ir $Ni_{88}Mo_1W_{11}$/Cu **(d, h, l, p)** katalizatorių XPS spektrai: Ni 2p **(a–d)**, Mo 3d **(e–h)**, W f4 **(i–l)** ir O 1s **(m–p)**.

NiMoW katalizatorių XRD difraktogramos pateiktos 38 paveiksle. Kaip aptarta 3.2 poskyryje, visuose mėginiuose registruojami tik Cu pagrindo difrakciniai atspindžiai, o ryškių Ni, Mo ar W fazių smailių nenustatyta. Didėjant volframo kiekiui reikšmingų pagrindinių difrakcinių atspindžių padėties pokyčių nenustatyta. Ryškių papildomų fazių taip pat neaptikta, todėl galima teigti, kad W įterpimas nesukelia naujų kristalinių fazių susidarymo tirtame koncentracijų intervale.



38 pav. Paruoštų $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu, $Ni_{93}Mo_1W_6$/Cu, $Ni_{91}Mo_1W_8$/Cu ir $Ni_{88}Mo_1W_{11}$/Cu katalizatorių difraktogramos.

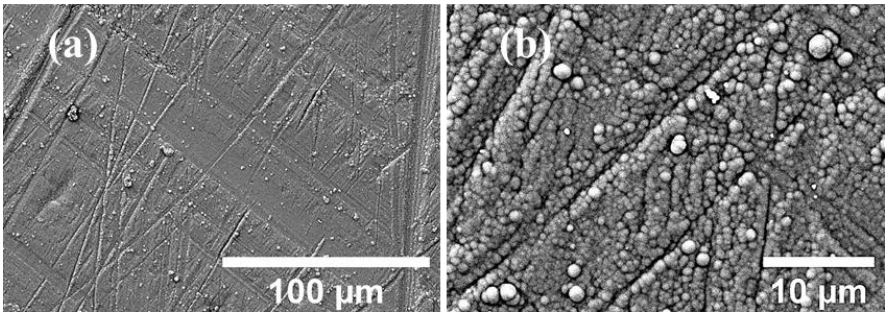
3.5. NiCoMoW/Cu katalizatoriaus sintezė ir charakterizavimas

Įvertinus visų paruoštų NiMo, NiCo ir NiMoW dangų savybes ir atrinkus optimaliausias sąlygas buvo sukurta keturkomponentė $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$ danga su tiksliai pasirinktu metalų santykiu, kuris pasirodė esantis aukšto katalizinio efektyvumo. Paruoštas katalizatorius buvo charakterizuojamas 3.1 skyriuje aprašyta metodika *(žr. 37 p.)*. Remiantis gautais ICP–OES metodo duomenimis apskaičiuotas metalų kiekis ir masės dalis dangoje (masės procentais). Nikelio kiekis dangoje yra didžiausias ir sudaro 69,3 masės %, kobalto dalis sudaro 19,3 masės %, molibdeno masės procentinis kiekis yra 1,2 masės %, o volframo – 10,2 masės % (13 lentelė). Apskaičiuotas dangos nusėdimo greitis yra lygus 4,41 μm h^{-1}. Tikėtina, kad dėl stipresnio sinergetinio efekto, kuris pasireiškia tarp keturių skirtingų metalų, NiCoMoW danga nusėda greičiau negu panašios sudėties trikomponentės dangos.

13 lentelė. Elementinė sudėtis ir metalų kiekis NiCoMoW dangoje (ICP–OES).

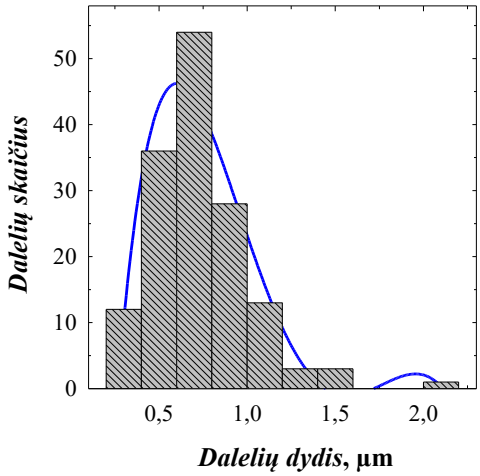
Katalizatorius	Elemento kiekis, masės %				Elemento kiekis, μg cm^{-2}			
	Ni	Co	Mo	W	Ni	Co	Mo	W
$Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$	69,3	19,3	1,2	10,2	452,9	126,3	7,9	66,9

39 paveiksle pateikti paruošto NiCoMoW/Cu katalizatoriaus SEM vaizdai. Dangos paviršius kaip matyti iš 39 a pav., yra gana kompaktiškas, be akivaizdžių didelių defektų ar įtrūkimų. Matomos kryptingos linijinės struktūros, kurios yra siejamos su mechaniniu paviršiaus paruošimu. Iš dangos paviršiaus 39 b pav. nustatyta, kad danga sudaryta iš įvairaus dydžio dalelių, kurios susijungia ir suformuoja ovalius aglomeratus. Danga pasižymi daugiasluoksne, žiedinio kopūsto morfologiją primenančia struktūra. Padidėjęs aglomeratų kiekis paviršiuje gali nulemti didesnį išvystytą paviršiaus plotą, kuris yra svarbus veiksnys katalizinėms savybėms gerinti, nes didina aktyviųjų centrų skaičių ir teigiamai veikia katalizatoriaus efektyvumą.



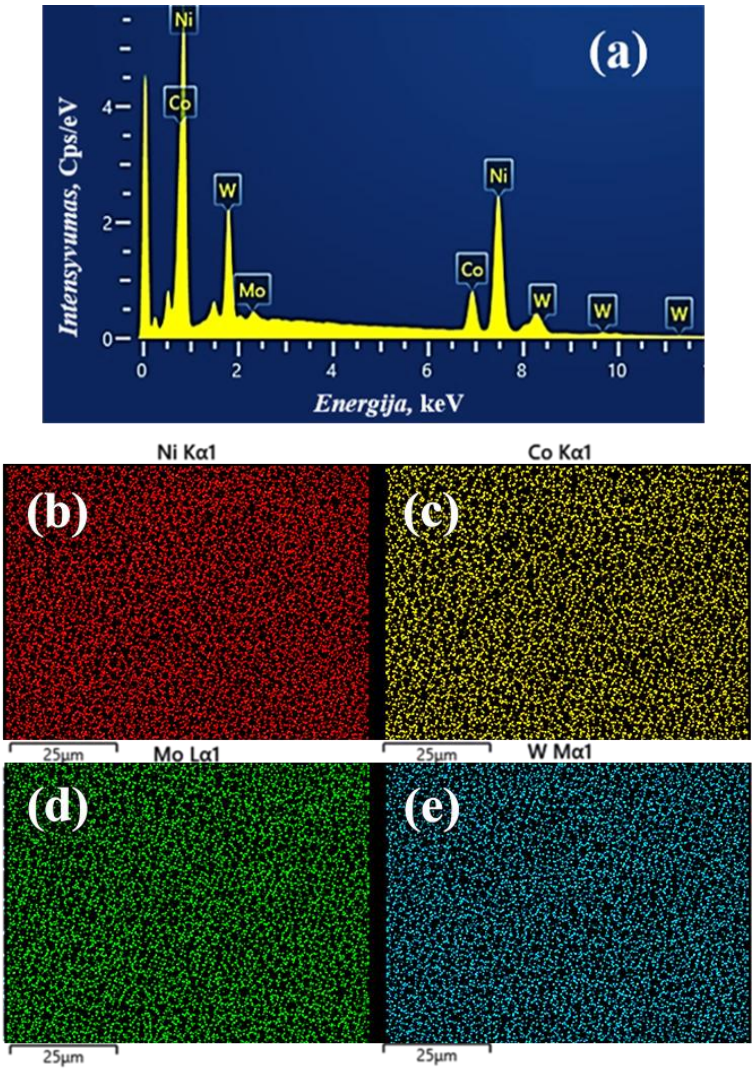
39 pav. Paruošto $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu katalizatoriaus paviršiaus SEM vaizdai skirtingais masteliais: 100 µm **(a)** ir 10 µm **(b)**.

40 paveiksle yra pateikta dalelių dydžio pasiskirstymo histograma. Iš histogramos matyti, kad dangoje dominuoja dalelės dydžio intervale nuo 0,4 iki 1,0 µm. Didžiausias dalelių skaičius stebimas, kai dalelių dydis yra apie 0,6–0,7 µm. Pastebimas nedidelis dalelių skaičius ir didesnio dydžio intervale (1,5–2,0 µm), kas yra siejama su dalelių aglomeracija ir netolygiu augimu.



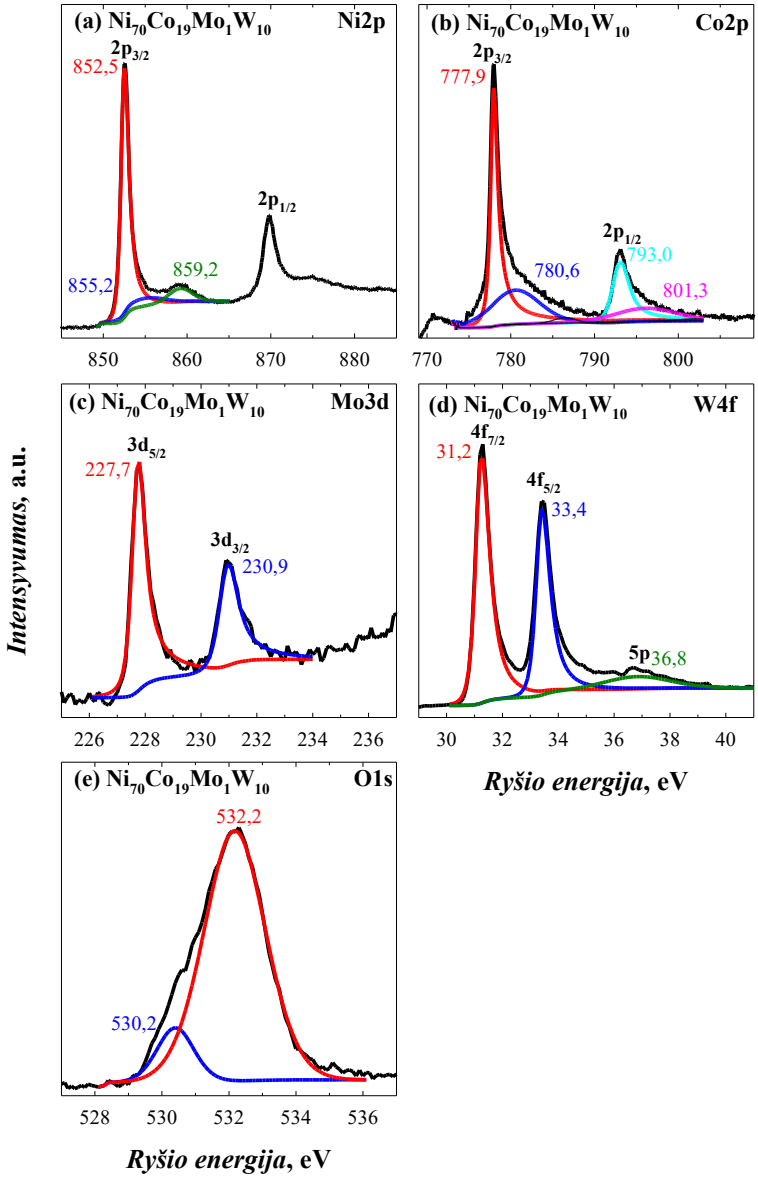
40 pav. Katalizatoriaus $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu dalelių dydžio pasiskirstymo histograma.

41 a paveiksle pateiktas $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu katalizatoriaus EDS spektras. Jame aiškiai identifikuojamos nikelio, kobalto, molibdeno ir volframo charakteringos smailės, patvirtinančios keturkomponentės dangos sudėtį. Intensyviausi signalai priskiriami nikeliui, kas rodo, kad jis yra pagrindinis dangos komponentas. Kobalto ir volframo smailės yra šiek tiek mažesnio intensyvumo, kas atitinka jų santykinį kiekį, apskaičiuotą pagal ICP–OES rezultatus. Molibdeno smailės yra mažiausio intensyvumo iš visų, ir jos atitinka mažą koncentraciją dangoje. 41 b–e paveiksle pateikti elementinės sudėties pasiskirstymo žemėlapiai. 41 b pav. parodytas nikelio, c dalyje – kobalto, d – molibdeno, e – volframo pasiskirstymas paviršiuje. Gauti rezultatai rodo, kad visi keturi elementai yra tolygiai pasiskirstę visame paviršiuje, galimai be aiškių segregacijos ar lokalizuotų koncentracijos sričių.



41 pav. $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$ mėginio EDS spektras **(a)** ir elementų pasiskirstymo žemėlapiai: Ni **(b)**, Co **(c)**, Mo **(d)** ir W **(e)**.

42 paveiksle pateikti $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu dangos didelės skiriamosios gebos Ni 2p, Co 2p, Mo 3d, W 4f ir O 1s XPS spektrai. XPS spektrų interpretavimo principai pateikti 3.1 ir 3.4 poskyriuose *(žr. 44 ir 66 p.)*, todėl šiame poskyryje aptariami tik šiai dangai būdingi rezultatai.



42 pav. $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu katalizatoriaus XPS spektrai: Ni 2p **(a)**, Co 2p **(b)**, Mo 3d **(c)**, W 4f **(d)** ir O 1s **(e)**.

Ni 2p spektre vyrauja Ni^0 komponentas, o mažesnio intensyvumo Ni^{2+} signalai rodo nedidelį NiO ir $Ni(OH)_2$ kiekį paviršiuje [131, 132].

Co 2p spektre kartu su Co^0 signalais registruojami Co^{2+}/Co^{3+} komponentai, rodantys CoO, $Co(OH)_2$ ir Co_3O_4 junginių susidarymą [132,

133]. Santykinai didesnis oksiduotų kobalto komponentų intensyvumas rodo, kad kobaltas yra labiau linkęs oksiduotis nei nikelis.

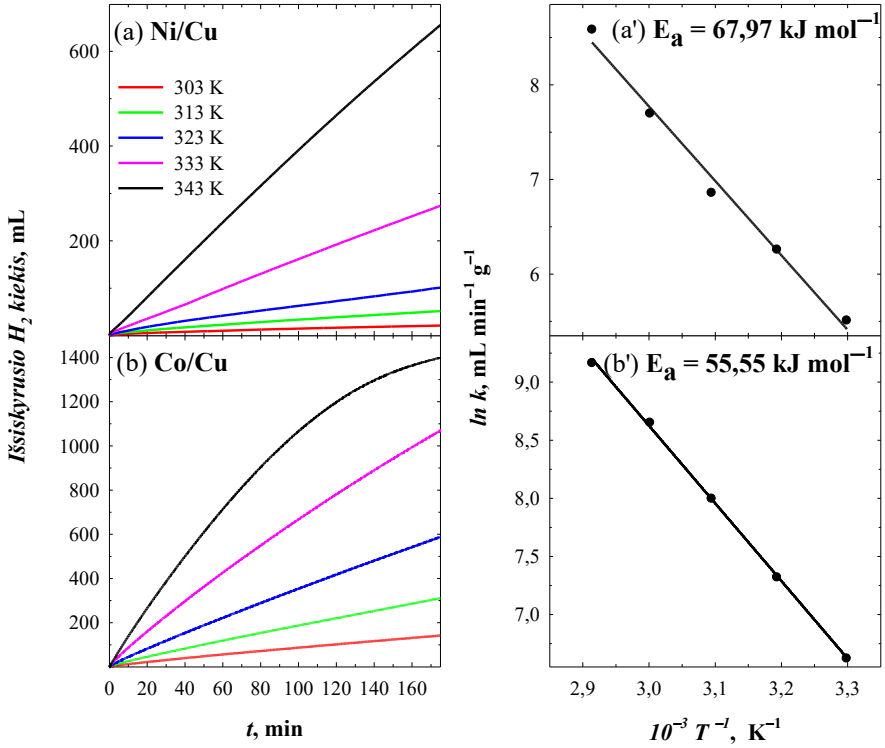
Mo 3d spektre vyrauja metalinio molibdeno signalai, o reikšmingų aukštesnių oksidacijos būsenų komponentų nenustatyta, todėl galima teigti, kad molibdenas daugiausia išlieka integruotas į lydinio struktūrą. Tuo tarpu W 4f spektre kartu su metalinio volframo (W^0) signalais registruojami silpni W^{6+} komponentai, rodantys nedidelį WO_3 kiekį paviršiuje [136, 150]. Tai patvirtina didesnį volframo polinkį į paviršinę oksidaciją, lyginant su molibdenu.

O 1s spektre stebimi gardelinio deguonies bei hidroksilo grupių ir adsorbuotų deguonies turinčių rūšių signalai, patvirtinantys plono natūralaus oksido sluoksnio susidarymą dangos paviršiuje [136].

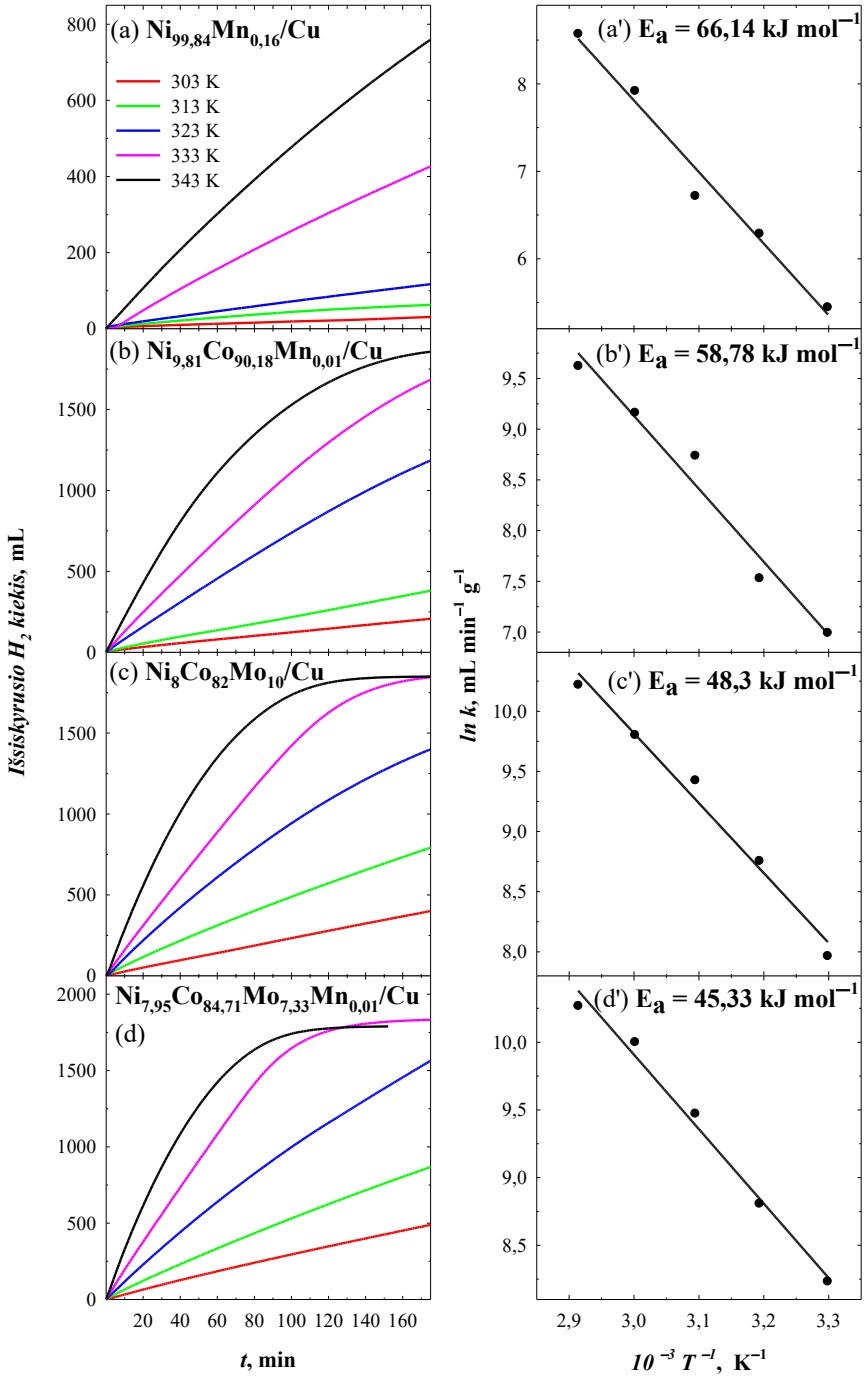
Apibendrinant galima teigti, kad $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$ dangos paviršiuje kartu egzistuoja metalinės ir oksiduotos Ni, Co bei W formos, tuo tarpu Mo išlieka daugiausia metalinėje būsenoje. Nepaisant paviršinės oksidacijos, pagrindinė dangos matrica išlieka metalinė.

3.6. $NaBH_4$ hidrolizės tyrimas ant Ni/Cu, Co/Cu, NiMn/Cu, NiCo(M)/Cu (M = Mn, Mo) ir NiCoMoMn/Cu katalizatorių

Ni/Cu, Co/Cu, NiMn/Cu, NiCoMn/Cu, NiCoMo/Cu ir NiCoMoMn/Cu katalizatorių aktyvumas $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai buvo įvertintas pagal vandenilio išsiskyrimo greitį 303–343 K temperatūrų intervale. 43 paveiksle pateikti Ni/Cu ir Co/Cu katalizatorių, o 44 paveiksle – $Ni_{99,84}Mn_{0,16}$/Cu, $Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$/Cu, $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$/Cu ir $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$/Cu katalizatorių vandenilio išsiskyrimo greičio grafikai bei pagal Arenijaus lygtį apskaičiuotos lnk priklausomybės nuo temperatūros. Apibendrinti rezultatai pateikti ir 14 lentelėje. Iš gautų duomenų matyti, kad visi paruošti katalizatoriai yra aktyvūs $NaBH_4$ hidrolizės reakcijoje. Nustatyta, kad, didėjant temperatūrai nuo 303 iki 343 K, vandenilio išsiskyrimo greitis didėja. Daugiakomponenčiai katalizatoriai, lyginant su grynais vienkomponenčiais katalizatoriais ar $Ni_{99,84}Mn_{0,16}$/Cu katalizatoriumi, pasižymi didesniu HGR.



43 pav. H_2 išsiskyrimas iš 15 mL 5 masės % $NaBH_4$ ir 0,4 masės % NaOH tirpalo, esant **(a)** Ni/Cu ir **(b)** Co/Cu katalizatoriams ir skirtingoms temperatūroms; **(a′, b′)** – atitinkamos priklausomybės apskaičiuotos pagal Arenijaus lygtį. Taškai žymi po 60 min kiekvienoje temperatūroje susidariusio vandenilio tūrį.



44 pav. H_2 išsiskyrimas iš 15 mL 5 masės % $NaBH_4$ ir 0,4 masės % NaOH tirpalo, esant **(a)** $Ni_{99,84}Mn_{0,16}/Cu$, **(b)** $Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}/Cu$, **(c)** $Ni_8Co_{82}Mo_{10}/Cu$ ir **(d)** $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}/Cu$ katalizatoriams ir skirtingoms temperatūroms; **(a′–d′)** – atitinkamos priklausomybės apskaičiuotos pagal Arenijaus lygtį.

14 lentelė. Aktyvacijos energijos ir H_2 išsiskyrimo greitis.

Katalizatorius	E_a, kJ mol^{-1}	T, K	v, mL min^{-1}	v, L min^{-1} g_{kat}^{-1}
Ni	67,9	303	0,18	0,24
		313	0,39	0,52
		323	0,77	1,03
		333	1,64	2,19
		343	3,99	5,34
Co	55,55	303	0,94	0,75
		313	1,89	1,51
		323	3,71	2,97
		333	7,13	5,71
		343	11,92	9,55
$Ni_{99,84}Mn_{0,16}$	66,14	303	0,22	0,23
		313	0,66	0,69
		323	1,38	1,45
		333	2,53	2,66
		343	5,03	5,28
$Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$	58,78	303	1,33	1,09
		313	2,30	1,89
		323	5,05	4,14
		333	11,60	9,52
		343	18,41	15,11
$Ni_8Co_{82}Mo_{10}$	48,3	303	2,35	2,53
		313	2,84	3,06
		323	6,51	7,01
		333	14,80	15,94
		343	22,47	24,21
$Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$	45,33	303	3,08	3,76
		313	5,47	6,68
		323	8,79	10,74
		333	18,03	22,03
		343	23,57	28,80

Aptariant kiekvieną katalizatorių detaliau, pirmiausia nustatyta, kad, didėjant temperatūrai nuo 303 iki 343 K, gryno Ni/Cu katalizatoriaus HGR padidėja nuo 0,18 iki 3,99 mL min^{-1}, tuo tarpu gryno Co/Cu katalizatoriaus atveju šis dydis kinta nuo 0,94 iki 11,92 mL min^{-1} (43 pav., 14 lentelė). Naudojant dvikomponentį $Ni_{99,84}Mn_{0,16}$/Cu katalizatorių vandenilio

išsiskyrimui $NaBH_4$ hidrolizės metu ir didėjant temperatūrai, HGR kinta nuo 0,22 iki 5,03 mL min^{-1} (44 a pav., 14 lentelė). Šios vertės yra didesnės nei Ni/Cu katalizatoriaus atveju. Duomenys rodo, kad, pavyzdžiui, kai temperatūra yra 303 ar 343 K, naudojant $Ni_{99,84}Mn_{0,16}$/Cu katalizatorių, HGR yra 22 ar 26 % didesnis nei naudojant Ni/Cu katalizatorių. Kaip minėta anksčiau, nusodinti didesnį Mn^0 kiekį yra sudėtinga, tačiau net ir nedidelis mangano kiekis dangoje (0,16 %) tikėtina, kad padidina $Ni_{99,84}Mn_{0,16}$/Cu katalizatoriaus efektyvumą, lyginant su Ni/Cu katalizatoriumi. Remiantis priklausomybėmis, apskaičiuotomis pagal Arenijaus lygtį (43 a pav. ir 44 a pav.), nustatyta, kad $NaBH_4$ hidrolizės reakcijos, katalizuojamos $Ni_{99,84}Mn_{0,16}$ danga, aktyvacijos energija yra lygi 66,14 kJ mol^{-1} ir ši vertė yra mažesnė nei grynos Ni dangos, kurios atveju ji yra lygi 67,9 kJ mol^{-1}. Žinoma, kad kobalto įterpimas į Ni dangą reikšmingai gerina katalizinį aktyvumą $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai, todėl buvo nuspręsta formuoti trikomponenčius katalizatorius, įterpiant į Ni struktūrą Co, Mn ar Mo, bei nusodinti bendrą keturių komponentų katalizatorių.

Paruoštų trikomponenčių $Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$/Cu ir $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$/Cu katalizatorių katalizinio aktyvumo rezultatai vandenilio išsiskyrimui, vykstant $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai, pateikti 44 b ir c paveiksluose bei 14 lentelėje. Kaip matyti iš rezultatų, kobalto įterpimas į NiMn struktūrą reikšmingai sumažina reakcijos su trikomponenčiu $Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$/Cu katalizatoriumi E_a, lyginant su $Ni_{99,84}Mn_{0,16}$/Cu katalizatoriumi (44 a pav., 14 lentelė). Nustatytos E_a vertės gali būti išdėstytos mažėjimo tvarka: $Ni_{99,84}Mn_{0,16}$/Cu (66,14 kJ mol^{-1}) > $Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$/Cu (58,78 kJ mol^{-1}) > $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$/Cu (48,3 kJ mol^{-1}). Trikomponenčiai katalizatoriai pasižymi ir didesniu HGR 303–343 K temperatūrų intervale. Esant žemiausiai darbinio tirpalo temperatūrai (303 K), įterpus Co, vandenilio išsiskyrimas pagreitėja 6 kartus lyginant su $Ni_{99,84}Mn_{0,16}$/Cu katalizatoriumi. $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$/Cu katalizatoriaus HGR beveik 1,8 karto didesnis negu $Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$/Cu katalizatoriaus. Esant aukščiausiai temperatūrai (343 K), Co įterpimas į NiMn dangą padidina vandenilio išsiskyrimą beveik 4 kartus. Šiuo atveju $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$/Cu HGR 1,2 karto didesnis negu $Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$/Cu katalizatoriaus.

Siekiant gauti keturkomponentį katalizatorių, buvo sujungti visi keturi metalai – Ni, Co, Mn, Mo – ir suformuotas $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$/Cu katalizatorius. Gauti rezultatai rodo, kad keturkomponentė danga pasižymi vienu didžiausiu kataliziniu aktyvumu tarp šiame darbe tirtų katalizatorių $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai. Remiantis 44 d′ paveikslu, nustatyta, kad $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$/Cu katalizatoriumi katalizuojamos $NaBH_4$ hidrolizės reakcijos E_a yra 45,3 kJ mol^{-1} – viena mažiausių aktyvacijos energijos verčių tarp visų tirtų katalizatorių. Vandenilio išsiskyrimo tyrime 303–343 K

temperatūrų intervale HGR yra lygus 3,08–23,57 mL min^{-1} ir tai yra didžiausias pasiektas H_2 išsiskyrimo greitis. Esant žemiausiai temperatūrai (303 K), $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$/Cu katalizatorius pasižymi 0,8 karto ir 2,3 karto didesniu kataliziniu efektyvumu vandenilio išsiskyrimo reakcijoje nei atitinkamai $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$/Cu ir $Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$/Cu katalizatoriai. Tuo tarpu, esant aukščiausiai temperatūrai (343 K), šis katalizatorius demonstruoja atitinkamai 5 ir 28 % didesnį aktyvumą, lyginant su $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$/Cu ir $Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$/Cu. Tokį pagerėjusį katalizinį aktyvumą galima sieti su santykinai dideliu specifiniu paviršiaus plotu, būdingu žiedinio kopūsto tipo nanostruktūrai bei sustiprėjusiu sinergetiniu metalų sąveikos efektu katalizatoriuje [151]

15 lentelė. Aktyvacijos energijų palyginimas su literatūroje pateiktais duomenimis.

Katalizatorius	**Tirpalo sudėtis, masės %**		**E_a, kJ mol^{-1}**	**Literatūros šaltinis**
	$NaBH_4$	**NaOH**		
Ni	5	0,4	67,90	Šiame darbe
Ni	5	10	72,52	[118]
NiCo	2,7	15	62,00	[153]
NiCoP	0,3 M	10	57,00	[126]
CoMo	5	7	51,00	[151]
Co	5	0,4	55,55	Šiame darbe
Co	10	1	60,20	[154]
Co	20	5	64,90	[113]
$Ni_{99,84}Mn_{0,01}$	5	0,4	66,10	Šiame darbe
$Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$			58,80	
$Ni_8Co_{82}Mo_{10}$			48,30	
NiCoMo	7	10	52,43	[152]
$Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$	5	0,4	45,30	Šiame darbe

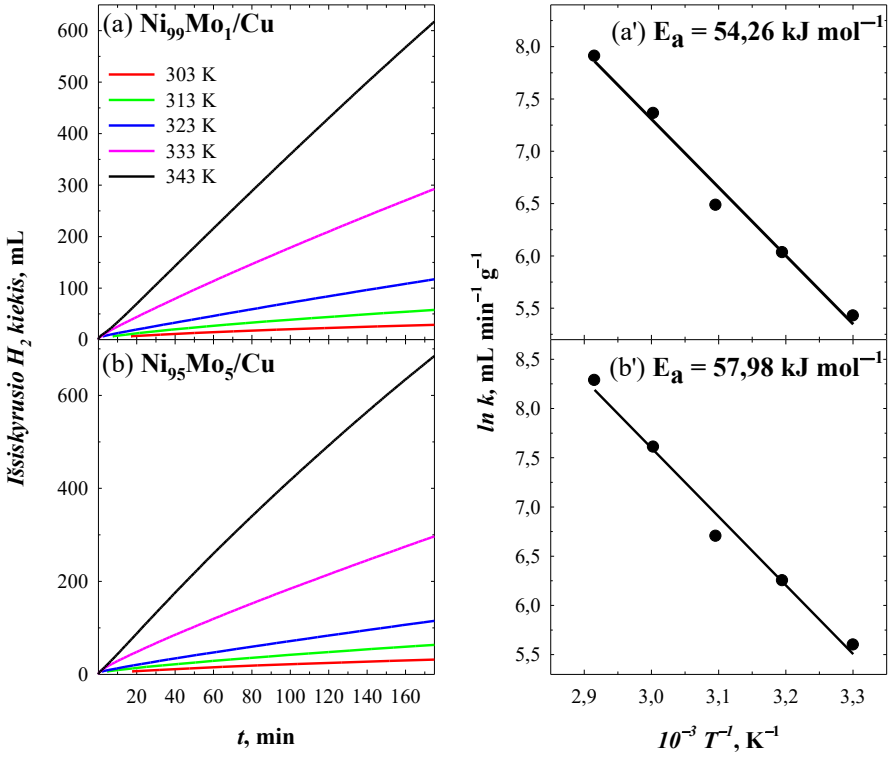
Aktyvacijos energijos, gautos naudojant Ni/Cu, Co/Cu, $Ni_{99,84}Mn_{0,16}$/Cu, $Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}$/Cu, $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$/Cu ir $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$/Cu katalizatorius, buvo palygintos su literatūroje pateiktais duomenimis (15 lentelė). Nustatyta, kad naudojant $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$/Cu katalizatorių vandenilio išsiskyrimo reakcijos aktyvacijos energija yra mažiausia ir siekia 45,30 kJ mol^{-1}, lyginant su kitais 15 lentelėje pateiktais rezultatais. Taip pat šiame darbe aprašytas trikomponentis $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$/Cu katalizatorius (E_a =

48,30 kJ mol^{-1}) pasižymi didesniu aktyvumu už literatūroje aprašytą analogišką NiCoMo katalizatorių [152]. Kaip matyti iš 15 lentelėje pateiktų duomenų, nustatytos E_a vertės, naudojant suformuotus katalizatorius, yra mažesnės nei anksčiau literatūroje aprašytų katalizatorių vertės, nors tiesioginį palyginimą riboja nevienodos eksperimentinės sąlygos.

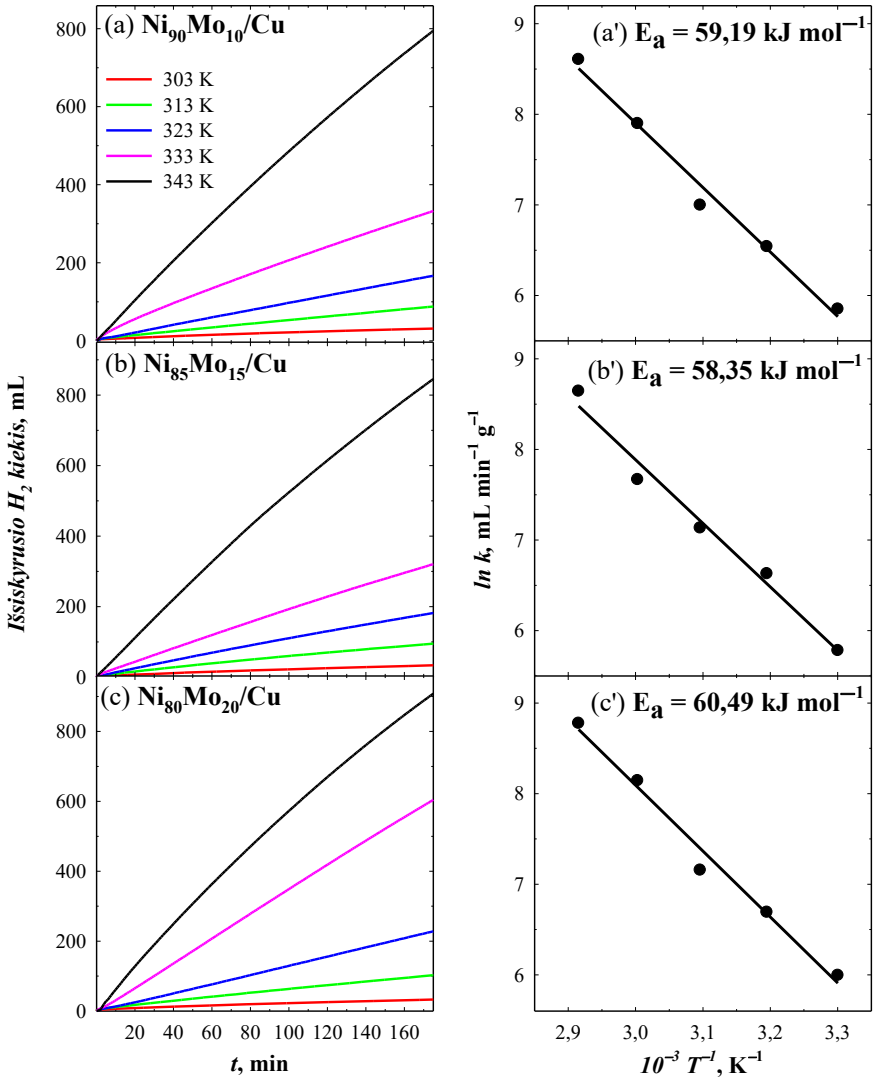
3.7. $NaBH_4$ hidrolizės tyrimas ant NiMo/Cu katalizatorių

Šiame poskyryje pateikiami NiMo/Cu katalizatorių katalizinio aktyvumo $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai rezultatai. 45 ir 46 paveiksluose pateikiama iš $NaBH_4$ tirpalo išsiskyrusio vandenilio dujų tūrio (mL) priklausomybė nuo laiko, esant skirtingoms temperatūroms ir naudojant $Ni_{99}Mo_1$/Cu, $Ni_{95}Mo_5$/Cu, $Ni_{90}Mo_{10}$/Cu, $Ni_{85}Mo_{15}$/Cu ir $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu katalizatorius. Kaip matyti iš pateiktų duomenų, visais atvejais, didėjant temperatūrai nuo 303 iki 343 K, HGR didėja. Apibendrinti duomenys pateikti 16 lentelėje. Rezultatai rodo, kad tirti katalizatoriai pasižymi kataliziniu aktyvumu $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai. Palyginus katalizatorius tarpusavyje nustatyta, kad didžiausią molibdeno kiekį turintis katalizatorius pasižymi didžiausiu kataliziniu aktyvumu – HGR kinta nuo 0,4 iki 6,48 L min^{-1} g_{kat}^{-1} temperatūrų intervale 303–343 K. Taip pat nustatyta, kad, padidinus reakcijos terpės temperatūrą nuo 303 iki 343 K, HGR padidėja net 22 kartus. 45 a′ ir b′ ir 46 a′–d′ paveiksluose pateiktos visų tirtų katalizatorių lnk priklausomybės nuo temperatūros apskaičiuotos pagal Arenijaus lygtį, kurios yra vadinamos Arenijaus priklausomybėmis. Vandenilio išsiskyrimo reakcijos greičio konstanta (k) buvo apskaičiuota remiantis per 60 min. susidariusiu vandenilio kiekiu kiekvienoje temperatūroje. Aktyvacijos energija (E_a, kJ mol^{-1}) buvo apskaičiuota naudojant Arenijaus lygtį (14 lygtis) kaip ir ankstesniuose poskyriuose. Nustatyta, kad, didėjant molibdeno kiekiui katalizatoriuje, reakcijos E_a didėja (16 lentelė). Mažiausia E_a vertė, kuri lygi 52,26 kJ mol^{-1}, buvo gauta naudojant $Ni_{99}Mo_1$/Cu katalizatorių (45 a′ pav.), tačiau šis katalizatorius pasižymi ir mažiausiu HGR – 0,23–2,72 L min^{-1} g_{kat}^{-1} – tirtame temperatūrų intervale (16 lentelė). Nors naudojant $Ni_{99}Mo_1$/Cu katalizatorių reakcijai inicijuoti reikalinga mažiausia E_a, jo bendras katalizinis efektyvumas vandenilio išsiskyrimo požiūriu yra mažiausias, lyginant su didesnio molibdeno kiekio katalizatoriais. Didžiausias vandenilio kiekis yra gautas, naudojant $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu katalizatorių, nors nustatyta reakcijos E_a siekia 60,49 kJ mol^{-1}. Didinant temperatūrą nuo 303 iki 343 K, $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu katalizatoriaus HGR kinta nuo 0,40 iki 6,48 L min^{-1} g_{kat}^{-1}. Apskritai nustatyta, kad visi tirti katalizatoriai – $Ni_{99}Mo_1$/Cu, $Ni_{95}Mo_5$/Cu, $Ni_{90}Mo_{10}$/Cu, $Ni_{85}Mo_{15}$/Cu ir $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu – pasižymi kataliziniu aktyvumu natrio

borhidrido hidrolizės reakcijai. Tačiau $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu katalizatorius rodo didesnį katalizinį efektyvumą vandenilio susidarymo procese: esant žemiausiai tiriamai temperatūrai (303 K), jo efektyvumas yra atitinkamai 19, 13, 33 ir 43 % didesnis, lyginant su $Ni_{85}Mo_{15}$/Cu, $Ni_{90}Mo_{10}$/Cu, $Ni_{95}Mo_{5}$/Cu ir $Ni_{99}Mo_{1}$/Cu. Kai reakcijos tirpalo temperatūra yra palaikoma 343 K, $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu katalizatorius pasižymi kiek didesniu kataliziniu efektyvumu vandenilio susidarymo procese – jo vertės yra atitinkamai 13, 16, 39 ir 58 % didesnės nei $Ni_{85}Mo_{15}$/Cu, $Ni_{90}Mo_{10}$/Cu, $Ni_{95}Mo_{5}$/Cu ir $Ni_{99}Mo_{1}$/Cu.



45 pav. H_2 išsiskyrimas iš 15 mL 5 masės % $NaBH_4$ ir 0,4 masės % NaOH tirpalo, esant **(a)** $Ni_{99}Mo_{1}$/Cu ir **(b)** $Ni_{95}Mo_{5}$/Cu katalizatoriams ir skirtingoms temperatūroms; **(a′, b′)** – atitinkamos priklausomybės apskaičiuotos pagal Arenijaus lygtį.



46 pav. H_2 išsiskyrimas iš 15 mL 5 masės % $NaBH_4$ ir 0,4 masės % NaOH tirpalo, esant **(a)** $Ni_{90}Mo_{10}$/Cu, **(b)** $Ni_{85}Mo_{15}$/Cu ir **(c)** $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu katalizatoriams ir skirtingoms temperatūroms; **(a′–c′)** – atitinkamos priklausomybės apskaičiuotos pagal Arenijaus lygtį.

Taigi, didesnis molibdeno kiekis (10–20 masės %) NiMo/Cu katalizatoriuose lemia didesnį vandenilio išsiskyrimo greitį. Gauti rezultatai rodo, kad sėkmingas didesnio molibdeno kiekio įterpimas į nikelio dangas lemia reikšmingą katalizinio aktyvumo padidėjimą vandenilio išsiskyrimo reakcijoje. Taip pat nustatyta, kad maža aktyvacijos energija nubūtinai lemia didesnį išsiskyrusio vandenilio kiekį. Šis reiškinys aiškinamas sustiprėjusiu

sinergetiniu efektu tarp katalizatoriuje esančių metalų. Nustatyta, kad pereinamųjų metalų pagrindu sudaryti dvinariai lydiniai pasižymi reikšmingu kataliziniu aktyvumu, kuris siejamas su jų specifinėmis savybėmis: dideliu nevisiškai koordinuotų aktyviųjų centrų kiekiu, amorfine struktūra, kuriai būdinga trumpojo nuotolio atominė tvarka ir ilgojo nuotolio kristalinės tvarkos nebuvimas, bei cheminiu stabilumu [102, 155, 156].

16 lentelė. Aktyvacijos energijos ir vandenilio išsiskyrimo greičiai, nustatyti naudojant NiMo katalizatorius.

Katalizatorius	**E_a, kJ mol^{-1}**	**T, K**	**v, mL min^{-1}**	**v, L min^{-1} g_{kat}^{-1}**
$Ni_{99}Mo_1/Cu$	54,26	303	0,30	0,23
		313	0,54	0,42
		323	0,85	0,65
		333	2,05	1,57
		343	3,55	2,72
$Ni_{95}Mo_5/Cu$	57,98	303	0,30	0,27
		313	0,58	0,52
		323	0,90	0,81
		333	2,24	2,01
		343	4,40	3,96
$Ni_{90}Mo_{10}/Cu$	59,19	303	0,33	0,35
		313	0,66	0,69
		323	1,04	1,09
		333	2,55	2,69
		343	5,17	5,46
$Ni_{85}Mo_{15}/Cu$	58,35	303	0,32	0,32
		313	0,74	0,76
		323	1,23	1,25
		333	2,10	2,14
		343	5,56	5,67
$Ni_{80}Mo_{20}/Cu$	60,49	303	0,39	0,40
		313	0,78	0,81
		323	1,25	1,28
		333	3,35	3,44
		343	6,32	6,48

Naudojant NiMo/Cu katalizatorius nustatytos E_a vertės yra vienos iš mažiausių tarp literatūroje aprašytų netauriųjų metalų katalizatorių, skirtų

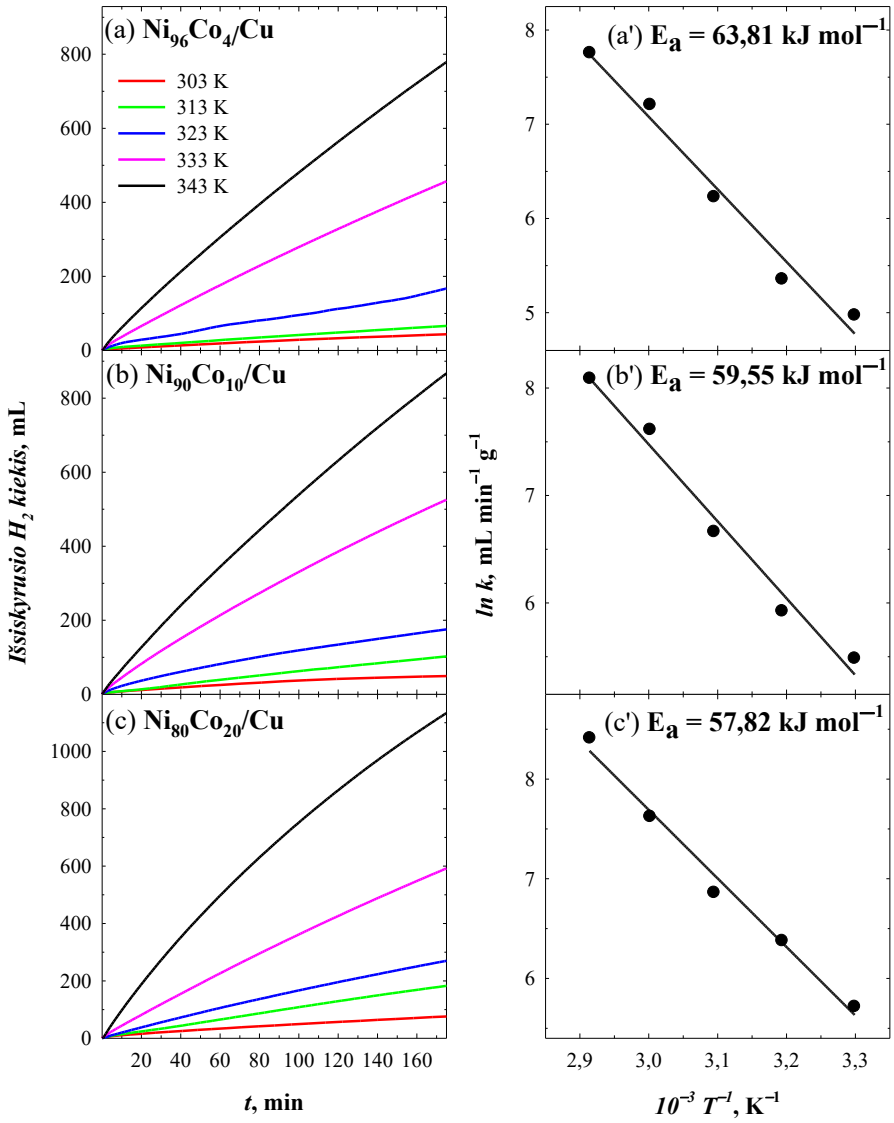
borhidrido hidrolizei (17 lentelė). Nors yra skirtingos $NaBH_4$ ir NaOH koncentracijos, katalizatorių formos ir paviršiai, šiame poskyryje aprašytos E_a vertės (54,26–60,49 kJ mol^{-1}) yra palyginamos su kitų medžiagų, tokių kaip Ni–Ru/50WX8, Ni–Fe–B ir Ag–Ni „core–shell“ struktūrų, duomenimis. Gautos E_a vertės yra mažesnės nei kai kurių kitų sistemų, pavyzdžiui, NiCo/MSAC (63,27 kJ mol^{-1}), CoFeMo/Ni (66,80 kJ mol^{-1}), Ni–Co lydinių (68,84 kJ mol^{-1}).

17 lentelė. Katalizatorių aktyvacijos energijų palyginimas su literatūroje aprašytais duomenimis.

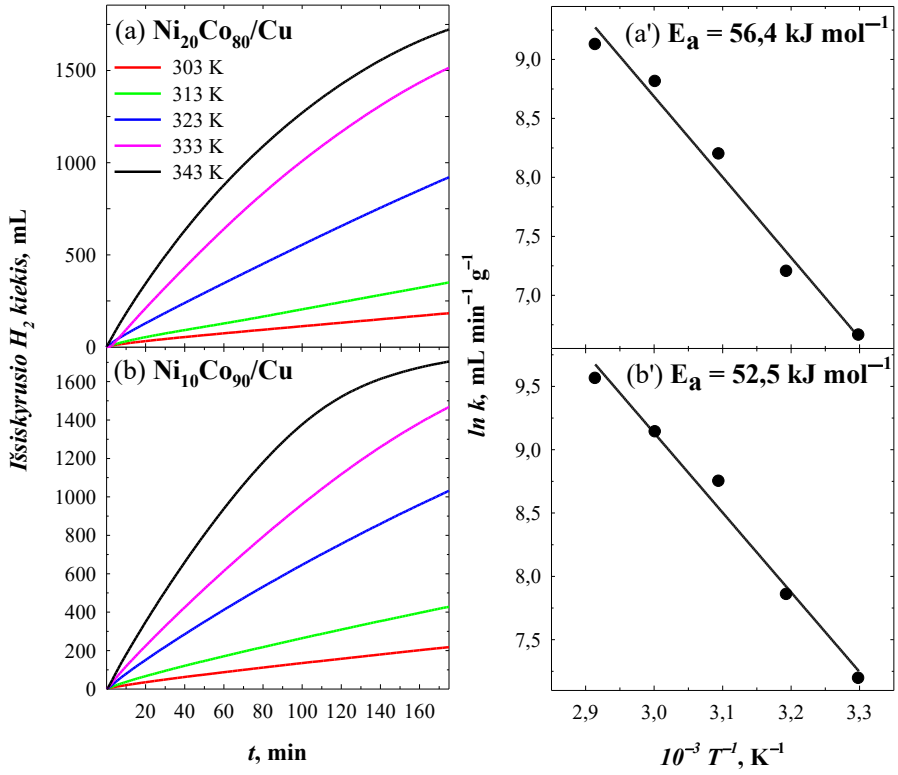
Katalizatorius	**Tirpalo sudėtis, masės %**		**E_a, kJ mol^{-1}**	**Literatūros šaltinis**
	$NaBH_4$	**NaOH**		
Ni–Ru/50WX8	5	5	52,73	[157]
Ni–Fe–B	5	4	57,00	[155]
Ag–Ni core–shell	10	10	57,62	[158]
Co–Ni/MSAC	5	5	63,27	[159]
CoFeMo/Ni	5	0,1 M	66,80	[102]
Ni–Co	5	5	68,84	[160]
$Ni_{99}Mo_1$/Cu	5	0,4	54,26	Šiame darbe
$Ni_{95}Mo_5$/Cu			57,98	
$Ni_{90}Mo_{10}$/Cu			59,19	
$Ni_{85}Mo_{15}$/Cu			58,35	
$Ni_{80}Mo_{20}$/Cu			60,49	

3.8. $NaBH_4$ hidrolizės tyrimas ant NiCo/Cu katalizatorių

Toliau pateikiami NiCo/Cu katalizatorių katalizinio aktyvumo $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai rezultatai. Temperatūros įtaka vandenilio išsiskyrimui apibendrinta 47 ir 48 paveiksluose, o atitinkamos priklausomybės, apskaičiuotos Arenijaus lygtimi, pateiktos 47 a′–c′ ir 48 a′ ir b′ paveiksluose. 18 lentelėje pateikiamos nustatytos vandenilio išsiskyrimo reakcijos aktyvacijos energijos ir vandenilio išsiskyrimo greičiai, naudojant paruoštus NiCo katalizatorius.



47 pav. H_2 išsiskyrimas iš 15 mL 5 masės % $NaBH_4$ ir 0,4 masės % NaOH tirpalo, esant **(a)** $Ni_{96}Co_4/Cu$, **(b)** $Ni_{90}Co_{10}/Cu$ ir **(c)** $Ni_{80}Co_{20}/Cu$ katalizatoriams ir skirtingoms temperatūroms; **(a′–c′)** – atitinkamos priklausomybės apskaičiuotos pagal Arenijaus lygtį.



48 pav. H_2 išsiskyrimas iš 15 mL 5 masės % $NaBH_4$ ir 0,4 masės % NaOH tirpalo, esant **(a)** $Ni_{20}Co_{80}/Cu$ ir **(b)** $Ni_{10}Co_{90}/Cu$ katalizatoriams ir skirtingoms temperatūroms; **(a′, b′)** – atitinkamos priklausomybės apskaičiuotos pagal Arenijaus lygtį.

Visiems tirtiems katalizatoriams temperatūros didėjimas lemia ryškų HGR padidėjimą. Padidinus temperatūrą nuo 303 iki 343 K, $Ni_{96}Co_4/Cu$ katalizatoriaus HGR vertės kinta nuo 0,31 iki 5,09 mL min^{-1}, $Ni_{90}Co_{10}/Cu$ – nuo 0,42 iki 5,73 mL min^{-1}, $Ni_{80}Co_{20}/Cu$ – nuo 0,56 iki 8,30 mL min^{-1}, $Ni_{20}Co_{80}/Cu$ – nuo 1,24 iki 14,59 mL min^{-1}, o $Ni_{10}Co_{90}/Cu$ – nuo 1,46 iki 15,61 mL min^{-1}. HGR vertės taip pat buvo normalizuotos pagal nusodinto katalizatoriaus masę (L min^{-1} g_{kat}^{-1}), atsižvelgiant į Ni ir Co komponentų kiekį, nustatytą ICP–OES metodu. Be temperatūros įtakos, dangų cheminė sudėtis reikšmingai įtakoja katalizinį aktyvumą. Didėjant kobalto kiekiui katalizatoriuje, HGR sistemingai didėja. Esant 303 K temperatūrai, $Ni_{10}Co_{90}/Cu$ katalizatoriaus HGR yra maždaug 5 kartus didesnis nei $Ni_{96}Co_4$ dangos, kas rodo teigiamą kobalto įterpimo poveikį. Siekiant detaliau įvertinti kobalto vaidmenį, NiCo dangų katalizinės savybės buvo palygintos su monometalinių Ni/Cu ir Co/Cu katalizatorių rezultatais (43 pav.). Nustatyta,

kad nedidelis kobalto kiekio įvedimas ($Ni_{96}Co_4$/Cu) padidina HGR apie 1,5 karto visame temperatūrų intervale, lyginant su Ni/Cu katalizatoriumi. Šis efektas siejamas su didesniu kataliziškai aktyviųjų centrų tankiu bei sinergetine Ni ir Co sąveika [161]. Didelio kobalto kiekio dangos (80–90 masės %) pasižymi dar didesniu aktyvumu – jų HGR yra iki 2 kartų didesni nei Co/Cu ir iki 6 kartų didesni nei Ni/Cu katalizatorių, nors bendras kobalto kiekis išlieka mažesnis nei monometalinėse sistemose.

18 lentelė. Aktyvacijos energijos ir vandenilio išsiskyrimo greičio vertės, nustatytos naudojant NiCo katalizatorius.

Katalizatorius	**E_a, kJ mol^{-1}**	**T, K**	**v, mL min^{-1}**	**v, L min^{-1} g_{kat}^{-1}**
$Ni_{96}Co_4$/Cu	63,81	303	0,31	0,14
		313	0,46	0,21
		323	1,10	0,51
		333	2,94	1,35
		343	5,09	2,34
$Ni_{90}Co_{10}$/Cu	59,55	303	0,42	0,24
		313	0,66	0,38
		323	1,38	0,79
		333	3,56	2,03
		343	5,73	3,27
$Ni_{80}Co_{20}$/Cu	57,82	303	0,56	0,30
		313	1,09	0,59
		323	1,76	0,96
		333	3,77	2,05
		343	8,30	4,51
$Ni_{20}Co_{80}$/Cu	56,4	303	1,24	0,78
		313	2,13	1,34
		323	5,77	3,64
		333	10,66	6,72
		343	14,59	9,19
$Ni_{10}Co_{90}$/Cu	52,5	303	1,46	1,33
		313	2,84	2,59
		323	6,93	6,31
		333	10,24	9,33
		343	15,61	14,22

Naudojant $Ni_{96}Co_4/Cu$, $Ni_{90}Co_{10}/Cu$, $Ni_{80}Co_{20}/Cu$, $Ni_{20}Co_{80}/Cu$ ir $Ni_{10}Co_{90}/Cu$ katalizatorius nustatytų aktyvacijos energijų analizė rodo nuoseklų E_a mažėjimą nuo 63,81 iki 52,5 kJ mol^{-1}, didėjant kobalto kiekiui. Tai patvirtina, kad kobalto įterpimas palengvina $NaBH_4$ hidrolizės reakciją. Palyginus su monometaliniais katalizatoriais, nustatyta, kad net nedidelis kobalto kiekis Ni/Cu katalizatoriuje sumažina reakcijos E_a nuo 67,9 iki 63,81 kJ mol^{-1}. Be to, reakcijos E_a vertė yra mažesnė naudojant $Ni_{10}Co_{90}/Cu$ nei Co/Cu katalizatorių, kas patvirtina teigiamą bimetalinės sistemos efektą. Nors kobaltas pasižymi didesniu kataliziniu aktyvumu nei nikelis, jo stabilumas šarminėje terpėje yra mažesnis. Tuo tarpu nikelis gerina katalizatorių stabilumą ir modifikuoja kobalto atomų elektroninę struktūrą, taip didindamas bendrą katalizinį efektyvumą [162, 163]. Gauti rezultatai rodo, kad NiCo dangų katalizinis aktyvumas priklauso tiek nuo kobalto kiekio, tiek nuo sinergetinės Ni ir Co sąveikos [163, 164]. Papildomai nustatyta, kad pereinamųjų metalų įterpimas gerina tokius katalizinius parametrus kaip aktyvumas, ilgaamžiškumas ir stabilumas, kartu mažindamas aktyvacijos energiją. Šie metalai, dažnai esantys oksiduotos formos, veikia kaip promotoriai, modifikuodami katalizatoriaus struktūrinę ir elektroninę aplinką [106, 165]. XPS analizė patvirtino oksiduotų kobalto rūšių, tikėtina Co_3O_4, buvimą. Tai rodo, kad oksiduotos kobalto formos gali papildomai skatinti tarpfazines sąveikas ir prisidėti prie bendro katalizinio proceso efektyvumo.

Kaip aptarta ankstesniuose skyriuose, natrio borhidrido hidrolizės reakcija yra plačiai nagrinėjama sritis, apimanti įvairius katalizatorius – tiek tauriuosius, tiek netauriuosius metalus, taip pat vienkomponentes sistemas, junginius ir lydinius. 19 lentelėje pateikiamas nustatytų E_a verčių palyginimas, naudojant susintetintus $Ni_{96}Co_4/Cu$, $Ni_{90}Co_{10}/Cu$, $Ni_{80}Co_{20}/Cu$, $Ni_{20}Co_{80}/Cu$ ir $Ni_{10}Co_{90}/Cu$ katalizatorius, su literatūroje publikuotais duomenimis, nepaisant to, kad matavimai buvo atlikti, esant skirtingoms tirpalų koncentracijoms bei katalizatorių formoms ar paviršiams. Nustatyta, kad naudojant šiuos katalizatorius reakcijos aktyvacijos energijos vertės patenka į 52,5–63,81 kJ mol^{-1} intervalą ir yra panašios ar net mažesnės už literatūroje aprašytas E_a vertes (19 lentelė). Be to, atsižvelgiant į paprastą ir ekonomišką sintezės metodą, sukurti NiCo/Cu katalizatoriai yra konkurencingi vandenilio išsiskyrimo iš šarminių $NaBH_4$ tirpalų srityje. Nustatyta, kad didžiausiu efektyvumu pasižymi $Ni_{10}Co_{90}/Cu$ katalizatorius, išskiriantis didžiausią vandenilio kiekį.

19 lentelė. Aktyvacijos energijų palyginimas su literatūroje aprašytais duomenimis.

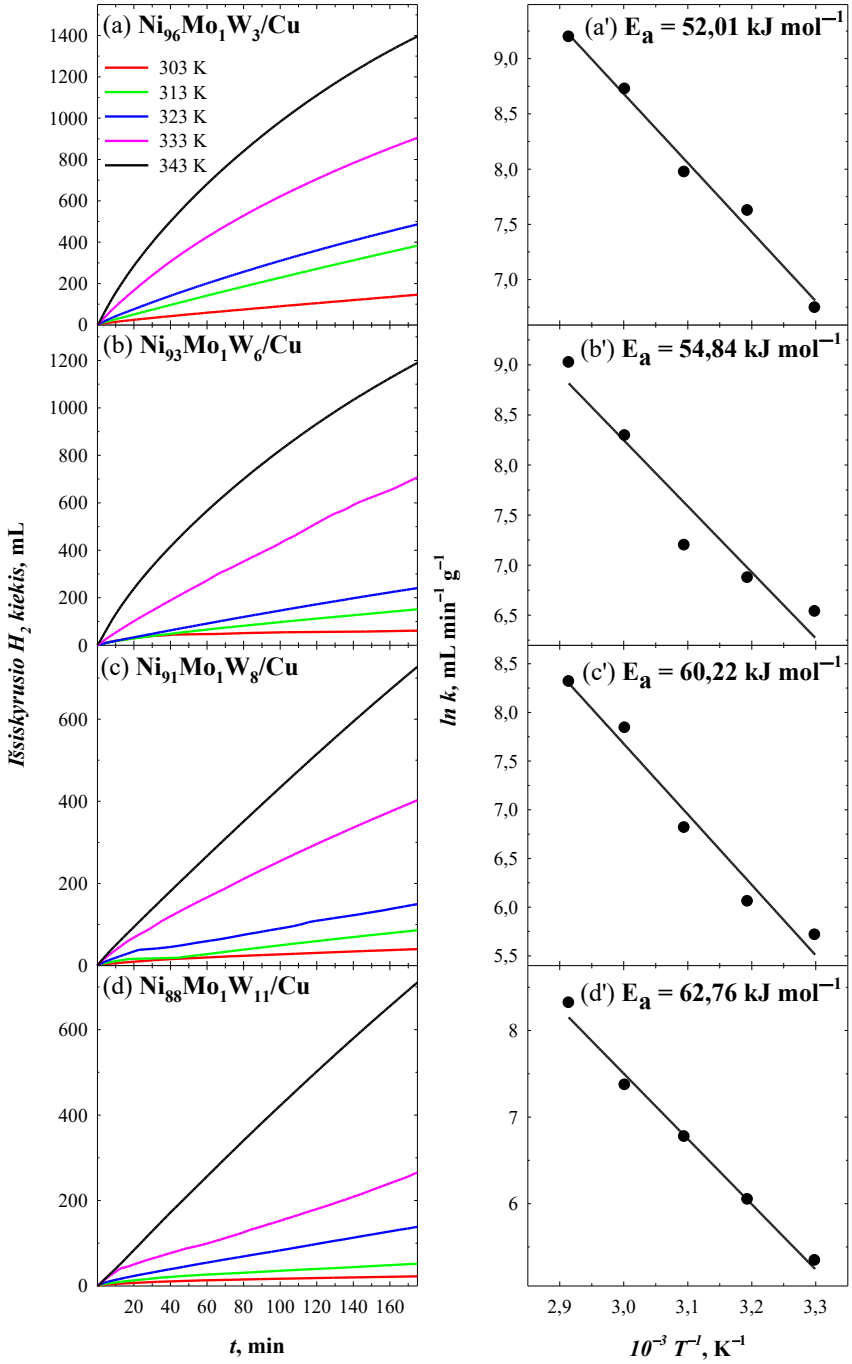
Katalizatorius	Tirpalo sudėtis, masės %		E_a, kJ mol^{-1}	Literatūros šaltinis
	$NaBH_4$	NaOH		
Co–Ni–P/Pd–TiO_2	0,30 M	10	57,00	[126]
Ni-B	10	5	61,84	[119]
Ni_9Co_1	5	2 M	64,20	[166]
Co/Al_2O_3-Ni	20	5	64,30	[167]
Co	5	5	66,67	[168]
$Ni_{96}Co_4$/Cu	5	0,4	63,81	Šiame darbe
$Ni_{90}Co_{10}$/Cu			59,55	
$Ni_{80}Co_{20}$/Cu			57,82	
$Ni_{20}Co_{80}$/Cu			56,40	
$Ni_{10}Co_{90}$/Cu			52,50	

3.9. $NaBH_4$ hidrolizės tyrimas ant NiMoM/Cu (M = W, CoW) katalizatorių

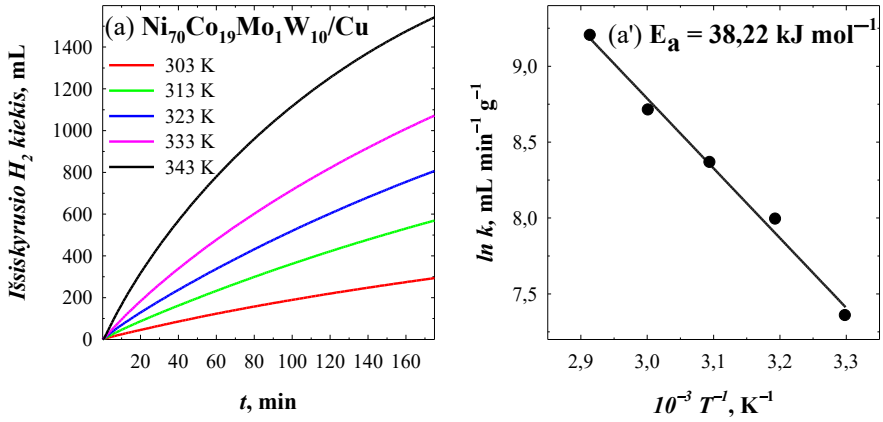
Šiame poskyryje buvo vertintos NiMoW/Cu ir NiCoMoW/Cu katalizatorių katalizinės savybės natrio borhidrido hidrolizės reakcijai. 49 ir 50 paveiksluose pateikiama šių katalizatorių susidariusio vandenilio tūrio priklausomybė nuo temperatūros. Taip pat šiuose paveiksluose pateiktos kiekvieno katalizatoriaus lnk priklausomybės nuo 1/T, gautos remiantis Arenijaus lygtimi (14 lygtis). Kaip matyti iš paveikslų, didėjant temperatūrai nuo 303 iki 343 K, visais atvejais stebimas HGR didėjimas. Apibendrinti duomenys pateikti ir 20 lentelėje. Gauti rezultatai rodo, kad visi paruošti katalizatoriai – $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu, $Ni_{93}Mo_1W_6$/Cu, $Ni_{91}Mo_1W_8$/Cu, $Ni_{88}Mo_1W_{11}$/Cu ir $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu – yra aktyvūs $NaBH_4$ hidrolizės reakcijoje. Be to, nustatyta, kad didėjant volframo masės daliai katalizatoriuje, HGR mažėja. Įrodyta, kad trikomponentis katalizatorius su mažiausiu volframo kiekiu, t. y. $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu, pasižymi didesniu HGR, lyginant su kitais trikomponenčiais katalizatoriais, turinčiais didesnį W kiekį – $Ni_{93}Mo_1W_6$/Cu, $Ni_{91}Mo_1W_8$/Cu ir $Ni_{88}Mo_1W_{11}$/Cu. Nustatyta, kad mažiausiu kataliziniu aktyvumu pasižymi $Ni_{88}Mo_1W_{11}$/Cu katalizatorius, o didžiausią HGR reikšmę iš visų šiame poskyryje aprašytų katalizatorių pasiekia keturkomponentis $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu katalizatorius.

20 lentelė. Aktyvacijos energijos ir vandenilio išsiskyrimo greičio vertės, nustatytos naudojant NiMoW/Cu ir NiCoMoW/Cu katalizatorius.

Katalizatorius	**E_a, kJ mol^{-1}**	**T, K**	**v, mL min^{-1}**	**v, L min^{-1} g_{kat}^{-1}**
$Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}/Cu$	38,22	303	2,05	1,57
		313	3,87	2,96
		323	5,63	4,30
		333	7,95	6,07
		343	13,00	9,93
$Ni_{96}Mo_1W_3/Cu$	52,01	303	0,98	0,85
		313	2,36	2,05
		323	3,34	2,90
		333	7,09	6,16
		343	11,36	9,87
$Ni_{93}Mo_1W_6/Cu$	54,84	303	0,79	0,69
		313	1,10	0,97
		323	1,52	1,34
		333	4,55	3,99
		343	9,44	8,30
$Ni_{91}Mo_1W_8/Cu$	60,22	303	0,33	0,30
		313	0,47	0,43
		323	0,99	0,91
		333	2,77	2,55
		343	4,45	4,09
$Ni_{88}Mo_1W_{11}/Cu$	62,76	303	0,22	0,21
		313	0,44	0,42
		323	0,91	0,87
		333	1,66	1,59
		343	4,28	4,10



49 pav. H_2 išsiskyrimas iš 15 mL 5 masės % $NaBH_4$ ir 0,4 masės % NaOH tirpalo, esant **(a)** $Ni_{96}Mo_1W_3/Cu$, **(b)** $Ni_{93}Mo_1W_6/Cu$, **(c)** $Ni_{91}Mo_1W_8/Cu$ ir **(d)** $Ni_{88}Mo_1W_{11}/Cu$ katalizatoriams ir skirtingoms temperatūroms; **(a′–d′)** – atitinkamos priklausomybės apskaičiuotos Arenijaus lygtimi.



50 pav. H_2 išsiskyrimas iš 15 mL 5 masės % $NaBH_4$ ir 0,4 masės % NaOH tirpalo, esant **(a)** $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}/Cu$ katalizatoriui ir skirtingoms temperatūroms; **(a′)** – atitinkama priklausomybė apskaičiuota Arenijaus lygtimi.

Matyti, kad į nikelio dangas įterpus 1 masės % molibdeno, padidėja katalizinis aktyvumas vandenilio išsiskyrimui ir sumažėja aktyvacijos energija nuo 67,9 (Ni/Cu) iki 54,26 ($Ni_{99}Mo_1/Cu$) kJ mol^{-1}. Be to, įterpus 3 masės % volframo į $Ni_{99}Mo_1/Cu$ dangą, reakcijos E_a sumažėja iki 52,01 kJ mol^{-1} ($Ni_{96}Mo_1W_3/Cu$). Tačiau naudojant didesnį volframo kiekį turinčias dangas – $Ni_{93}Mo_1W_6$, $Ni_{91}Mo_1W_8$ ir $Ni_{88}Mo_1W_{11}$ – reakcijos aktyvacijos energijos nėra mažesnės nei naudojant $Ni_{99}Mo_1$ dangą, nors 343 K temperatūroje HGR padidėja 1,2–2,7 karto. $Ni_{96}Mo_1W_3/Cu$ katalizatoriaus atveju HGR padidėja 3–6 kartus, lyginant su Ni/Cu ir $Ni_{99}Mo_1/Cu$ katalizatoriais 303–343 K temperatūrų intervale. Ankstesni tyrimai parodė, kad molibdeno įterpimas į nikelio pagrindu pagamintus katalizatorius padidina vandenilio išsiskyrimo aktyvumą ir modifikuoja reakcijos kinetiką per Mo elektronų donorystę, skatinančią Ni redukuojamumą ir padidinančią kataliziškai aktyviųjų centrų tankį [169]. W įterpimo į dangas poveikis gali būti siejamas su W promotoriaus efektu, kuris modifikuoja Ni aktyviųjų centrų elektroninę struktūrą ir sustiprina sinergetinę sąveiką tarp Ni ir Mo. Tačiau dar labiau padidinus volframo kiekį, katalizinis aktyvumas sumažėja. Tikėtina, kad didesnis volframo kiekis mažina paviršiuje esančių Ni aktyviųjų centrų skaičių, juos blokuodamas, bei galimai keičia dangų morfologiją bei paviršiaus struktūrą, dėl kurių sumažėja prieinamų katalizinių centrų skaičius [170–173]. Remiantis literatūros duomenimis, volframo įterpimas sumažina NiMoW lydinių dalelių dydį, taip padidindamas savitąjį paviršiaus plotą ir kataliziškai aktyviųjų centrų skaičių [174].

Toliau pateikiama keturkomponenčio katalizatoriaus vandenilio susidarymo efektyvumo analizė, esant skirtingoms temperatūroms. Nustatyta, kad, esant 303 K darbinei tirpalo temperatūrai, $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}/Cu$ katalizatorius pasižymi reikšmingai didesniu vandenilio išsiskyrimo efektyvumu – atitinkamai 52,20, 61,46, 83,90 ir 89,27 % didesniu nei $Ni_{96}Mo_1W_3/Cu$, $Ni_{93}Mo_1W_6/Cu$, $Ni_{91}Mo_1W_8/Cu$ ir $Ni_{88}Mo_1W_{11}/Cu$ katalizatorių. Padidinus temperatūrą iki 313 K, $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}/Cu$ katalizatorius taip pat demonstruoja didesnį efektyvumą – jis yra 39,02 % didesnis, lyginant su $Ni_{96}Mo_1W_3/Cu$, 71,58 % – su $Ni_{93}Mo_1W_6/Cu$, 87,87 % – su $Ni_{91}Mo_1W_8/Cu$, 88,63 % – su $Ni_{88}Mo_1W_{11}/Cu$. Esant 323 K temperatūrai, keturkomponentis katalizatorius išskiria 40,67 % daugiau vandenilio negu $Ni_{96}Mo_1W_3/Cu$, 73,00 % – negu $Ni_{93}Mo_1W_6/Cu$, 82,42 % – negu $Ni_{91}Mo_1W_8/Cu$, 83,84 % – negu $Ni_{88}Mo_1W_{11}/Cu$. Temperatūrai pakilus iki 333 K, keturkomponentė danga vėl pasižymi didesniu HGR. Jis yra 10,82 % didesnis nei $Ni_{96}Mo_1W_3/Cu$, 42,77 % – nei $Ni_{93}Mo_1W_6/Cu$, 65,16 % – nei $Ni_{91}Mo_1W_8/Cu$ ir 79,12 % – nei $Ni_{88}Mo_1W_{11}/Cu$. Esant 343 K temperatūrai, $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}/Cu$ katalizatorius išlieka efektyviausias – jo HGR yra atitinkamai 12,62, 27,38, 65,77 ir 67,08 % didesnis nei $Ni_{96}Mo_1W_3/Cu$, $Ni_{93}Mo_1W_6/Cu$, $Ni_{91}Mo_1W_8/Cu$ ir $Ni_{88}Mo_1W_{11}/Cu$ katalizatorių.

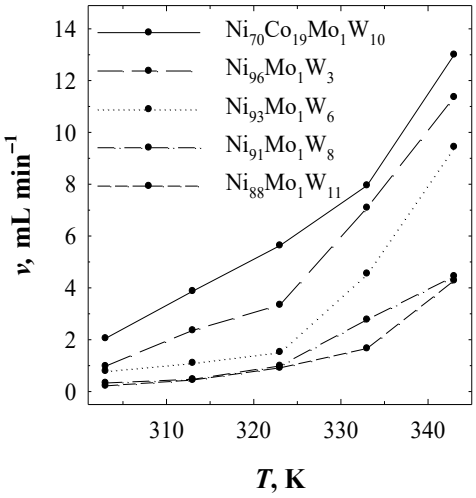
Taigi, gauti duomenys rodo, kad mažesnio kiekio W (apie 3–6 masės %) įterpimas į NiMoW dangas padidina katalizinį aktyvumą H_2 išsiskyrimo procese. Tuo tarpu Co įterpimas į NiCoMoW dangą reikšmingai pagerina jos katalizines savybes bei H_2 išsiskyrimo efektyvumą. Nustatyta, kad pereinamųjų metalų pagrindu sudaryti kelių komponentų lydiniai pasižymi kataliziniu aktyvumu, kurį galima paaiškinti katalizatoriuje esančių metalų sinergetiniu efektu [175–177]. Be to, įrodyta, kad mažesnė aktyvacijos energija lemia intensyvesnį vandenilio išsiskyrimą. Įvertinus E_a vertes, tiriamieji katalizatoriai išdėstomi aktyvacijos energijos mažėjimo tvarka: $Ni_{88}Mo_1W_{11}/Cu$ (62,76 kJ mol^{-1}) > $Ni_{91}Mo_1W_8/Cu$ (60,22 kJ mol^{-1}) > $Ni_{93}Mo_1W_6/Cu$ (54,84 kJ mol^{-1}) > $Ni_{96}Mo_1W_3/Cu$ (52,01 kJ mol^{-1}) > $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}/Cu$ (38,22 kJ mol^{-1}). Šios vertės buvo palygintos su literatūros duomenimis (20 lentelė), net ir nesant visiškai vienodoms sąlygoms. Nustatyta, kad naudojant visus tirtus katalizatorius aktyvacijos energijos vertės, esančios 38,22–62,76 kJ mol^{-1} intervale, yra palyginamos su kitų medžiagų vertėmis, pavyzdžiui, Co–La–W–B (39,2 kJ mol^{-1}) [178], Co–Ni–W–P/γAl_2O_3 (49,19 kJ mol^{-1}) [179], Co–W–B (49,58 kJ mol^{-1}) [180] ir $ZnW_{0,95}In_{0,05}O_4$ (54,87 kJ mol^{-1}) [181]. Nustatytos vertės yra mažesnės negu Ni dalelių [182]. Atsižvelgiant į susidariusio vandenilio kiekį, katalizatoriai pagal HGR rezultatus išsidėsto mažėjimo tvarka: $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}/Cu$ (13,00 mL min^{-1}) > $Ni_{96}Mo_1W_3/Cu$ (11,36 mL min^{-1}) > $Ni_{93}Mo_1W_6/Cu$ (9,44 mL

min^{-1}) > $Ni_{91}Mo_1W_8$/Cu (4,45 mL min^{-1}) > $Ni_{88}Mo_1W_{11}$/Cu (4,28 mL min^{-1}). Įvertinus metalų kiekį katalizatoriuose, nustatyta, kad ši seka išlieka tokia pati. Šiuo atveju HGR kinta nuo 9,9 iki 4,1 mL min^{-1} g_{kat}^{-1}.

21 lentelė. NiMoW/Cu ir NiCoMoW/Cu katalizatorių aktyvacijos energijų palyginimas su literatūroje aprašytais duomenimis.

Katalizatorius	**Tirpalo sudėtis, masės %**		**E_a, kJ mol^{-1}**	**Literatūros šaltinis**
	$NaBH_4$	**NaOH**		
Co–La–W–B	2,5	5	39,2	[178]
Co–Ni–W–P/γAl_2O_3	7	10	49,19	[179]
Co–W–B	10	5	49,58	[180]
$ZnW_{0,95}In_{0,05}O_4$	1 g	100 mL	54,87	[181]
Ni dalelės	0,5 g	20 mL	69,76	[182]
$Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu	5	0,4	38,22	Šiame darbe
$Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu			52,01	
$Ni_{93}Mo_1W_6$/Cu			54,84	
$Ni_{91}Mo_1W_8$/Cu			60,22	
$Ni_{88}Mo_1W_{11}$/Cu			62,76	

Galiausiai vandenilio išsiskyrimo greitis buvo išreikštas kaip temperatūros funkcija. 51 paveiksle pateikta H_2 išsiskyrimo greičio priklausomybė nuo temperatūros po 60 min. Temperatūros buvo pasirinktos tokios pačios, kokiomis atlikti vandenilio išsiskyrimo matavimai: 303, 313, 323, 333 ir 343 K. Pastebėta, kad cheminio nusodinimo būdu gauti katalizatoriai pasižymi geru kataliziniu aktyvumu. Matyti, kad didėjant darbinei tirpalo temperatūrai visų katalizatorių atveju išsiskiria daugiau vandenilio. W ar CoW modifikuota NiMo danga, kaip ir tikėtasi, rodo geresnius rezultatus nei NiMo/Cu katalizatoriai. Vis dėlto keturkomponentis $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu katalizatorius pasižymi didžiausiu kataliziniu aktyvumu tarp tirtų W turinčių katalizatorių.

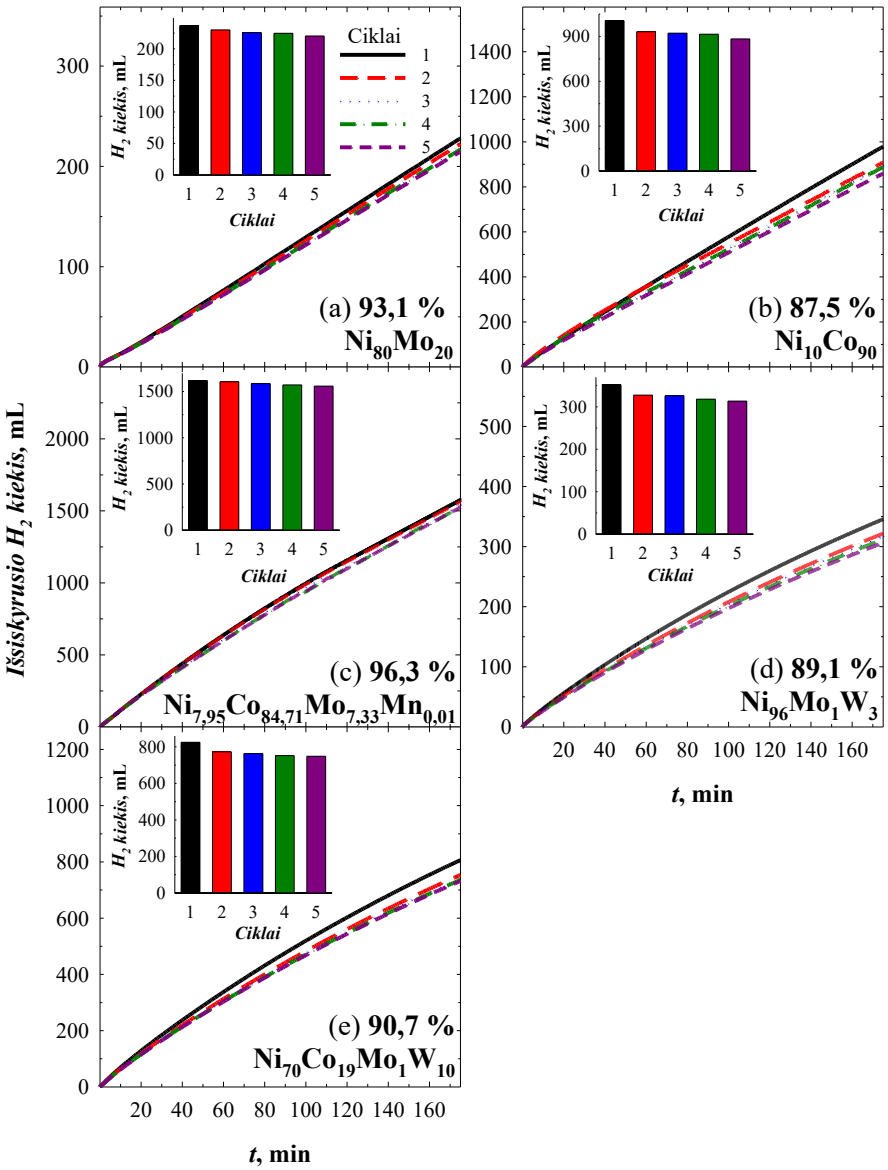


51 pav. HGR priklausomybė nuo T, naudojant 15 mL 5 masės % $NaBH_4$ + 0,4 masės % NaOH tirpalą, katalizuojamą $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu, $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu, $Ni_{93}Mo_1W_6$/Cu, $Ni_{91}Mo_1W_8$/Cu ir $Ni_{88}Mo_1W_{11}$/Cu katalizatoriais po 60 min.

3.10. Katalizatorių stabilumo tyrimai

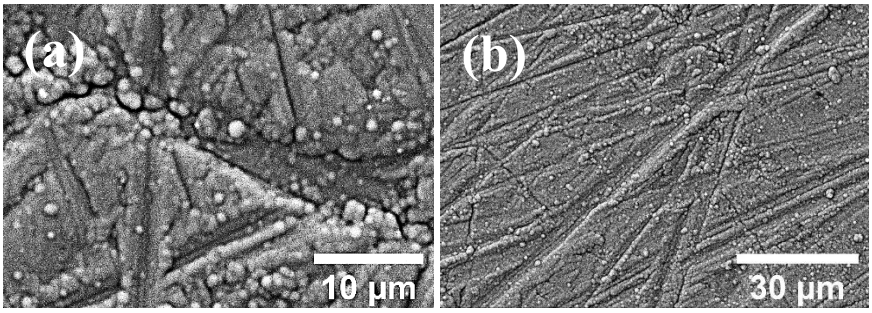
Tyrimo rezultatai parodė, kad keli iš tirtų katalizatorių pasižymi pakankamai dideliu kataliziniu aktyvumu, katalizuojant $NaBH_4$ hidrolizės reakciją, dėl ko buvo gautas didžiausias išsiskyrusio vandenilio tūris. Atsižvelgiant į esminę šių katalizatorių reikšmę praktiniam vandenilio išsiskyrimo sistemų taikymui, buvo atlikti jų stabilumo ir pakartotinio panaudojimo tyrimai $NaBH_4$ hidrolizės reakcijoje. Po kiekvieno ciklo katalizatoriai buvo kelis kartus plaunami dejonizuotu vandeniu, kad būtų pašalintas galimai susikaupęs natrio boratas, kuris galėtų blokuoti aktyviuosius centrus, po to džiovinamas ore ir naudojamas pakartotinai. Kaip matyti iš 52 paveikslo, tirtų katalizatorių katalizinis aktyvumas kinta nežymiai. $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu katalizatoriaus HGR sumažėja nuo 1,32 iki 1,22 mL min^{-1}, $Ni_{10}Co_{90}$/Cu – nuo 5,58 iki 4,91 mL min^{-1}, $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$/Cu – nuo 8,99 iki 8,67 mL min^{-1}, $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu – nuo 1,96 iki 1,74 mL min^{-1} ir $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu – nuo 4,59 iki 4,16 mL min^{-1}. Po penktojo ciklo $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu katalizatorius išlaiko 93,1 %, $Ni_{10}Co_{90}$/Cu – 87,5 %, $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$/Cu – 96,5 %, $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu – 89,1 % ir $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu – 90,7 % pradinio katalizinio aktyvumo $NaBH_4$ hidrolizės reakcijoje. Po pakartotinio panaudojimo bandymų katalizatorių stabilumas išlieka didesnis negu 85 %, todėl cheminiu metalo nusodinimu

gautos dangos rodo pakankamai gerą pakartotinį stabilumą $NaBH_4$ hidrolizės reakcijoje.



52 pav. (a) $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu, **(b)** $Ni_{10}Co_{90}$/Cu, **(c)** $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$/Cu, **(d)** $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu ir **(e)** $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu katalizatorių pakartotinio panaudojimo galimybės po penkių ciklų 5 masės % $NaBH_4$ + 0,4 masės % NaOH tirpale.

Analogiškų katalizinių sistemų analizė leidžia teigti, kad aktyvumo sumažėjimas gali būti susijęs su nedidelio kiekio natrio metaborato šalutinių produktų kaupimusi katalizatoriaus paviršiuje. Šių junginių nusėdimas ant aktyviųjų centrų gali juos iš dalies užblokuoti, taip slopindamas vandenilio išsiskyrimą ir palaipsniui mažindamas katalizinį aktyvumą. Siekiant patikrinti poveikį dangų paviršiams, buvo atlikta pakartotinė $Ni_{10}Co_{90}$/Cu ir $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu katalizatorių SEM analizė po penkių ciklų ir palyginta su ankstesniuose poskyriuose aprašytais tų pačių katalizatorių SEM vaizdais, kurie buvo gauti prieš stabilumo tyrimą. Iš 27 e *(žr. 55 p.)* ir 53 a paveikslų galima spręsti, kad NiCo paviršiaus morfologija reikšmingai nepakito, o 33 e *(žr. 62 p.)* ir 53 b paveikslai rodo, kad NiMoW paviršiaus struktūra taip pat iš esmės nepasikeitė.



53 pav. $Ni_{10}Co_{90}$/Cu **(a)** ir $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu **(b)** katalizatorių paviršiaus SEM vaizdai po penkių ciklų stabilumo tyrimo.

Be to, nikelio turinčių katalizatorių paviršiaus oksidacija taip pat galėjo prisidėti prie pradinio aktyvumo sumažėjimo. ICP–OES analizė, atlikta po penktojo ciklo, parodė neženklius katalizinių $Ni_{10}Co_{90}$ ir $Ni_{96}Mo_1W_3$ dangų masės pokyčius procentais (22 lentelė). Tikėtina, kad šių veiksmų visuma lemia vidutinį katalizinio aktyvumo sumažėjimą pradinėse ciklų stadijose. Taigi, pradinis aktyvumo sumažėjimas labiau susijęs su paviršiniais cheminiais pokyčiais, o ne su katalizatoriaus struktūrine degradacija. Remiantis literatūra, Kim ir kolegų atlikti XRD ir XPS tyrimai parodė, kad reakcijos metu šarminių metalų junginiai, susidarantys iš šarminio tirpalo, kartu su natrio ir boro junginiais, kaupiasi katalizatoriaus paviršiuje, todėl susidaro pasyvioji plėvelė, sudaryta iš boratų ir boro oksido junginių [183]. Šioje sistemoje greičiausiai susidaro panašus natrio borato (NaB_xO_y) ir boro oksido (B_2O_3) turintis sluoksnis. Šių junginių kaupimasis gali skatinti katalizatoriaus dalelių aglomeraciją ir paviršiaus pasyvaciją, taip prisidedant prie katalizatoriaus deaktyvacijos.

22 lentelė. Katalizatorių sudėtis po 5 ciklų stabilumo tyrimo, nustatyta ICP–OES.

Katalizatorius	Elemento kiekis, masės %				Elemento kiekis, μg cm^{-2}			
	Ni	Co	Mo	W	Ni	Co	Mo	W
$Ni_{10}Co_{90}/Cu$	7,56	92,44	–	–	40,8	498,9	–	–
$Ni_{96}Mo_1W_3/Cu$	96,28	–	1,16	2,56	405,5	–	6,7	10,8

Nepaisant to, kad per pirmuosius penkis ciklus (15 val.) HGR palaipsniui mažėjo, po penktojo ciklo katalizatorių katalizinės savybės, leidžiančios juos taikyti pakartotinai, pakankamai stabilizavosi. Gauti rezultatai yra reikšmingi, todėl buvo palyginti su kitais literatūroje aprašytais katalizatoriais. 23 lentelėje pateikiamas skirtingų katalizatorių katalizinio stabilumo palyginimas. Matyti, kad šiame darbe aprašyti katalizatoriai rodo pakankamai gerus rezultatus lyginant su literatūra, nors sąlygos yra ir nevienodos.

23 lentelė. Išlikusio stabilumo po penkių ciklų palyginimas.

Katalizatorius	Tirpalo sudėtis, masės %		Stabilumas / T, % / °C	Literatūros šaltinis
	$NaBH_4$	NaOH		
Co–W–P	10	10	49 / 30	[184]
NiB	5	10	59,3 / 25	[118]
Co/Al_2O_3–Ni	20	5	60,2 / ~25,8	[167]
$Ni_{0,5}Cr_{0,3}Pd_{0,2}$	1 mmol	–	64 / 25	[185]
Co–Mn–B/ZrO_2	5	5	73 / 30	[165]
Co–Mo–P/CNTs–Ni	10	1	77 / 25	[186]
Co–Ni–Mo–P/γ–Al_2O_3	7	10	80 / 45	[152]
Co–Ni–P/Cu	5	1	81,4 / 30	[187]
Co–Ni–P/Pd–TiO_2	0,3 M	10	86,4 / ~25	[126]
Ni–Fe–B–60	5	1	90 / 25	[125]
Co–B/Na–bentonitas	5	10	94 / 50	[188]
$Ni_{10}Co_{90}/Cu$	5	0,4	87,5 / 50	Šiame darbe
$Ni_{96}Mo_1W_3/Cu$			89,1 / 50	
$Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}/Cu$			90,7 / 50	
$Ni_{80}Mo_{20}/Cu$			93,1 / 50	
$Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}/Cu$			96,3 / 50	

3.11. Apibendrinimas

Apibendrinus visų šiame darbe suformuotų katalizatorių rezultatus, galima išskirti penkis Ni pagrindo ir penkis Co pagrindo lydinių dangų katalizatorius, pasižyminčius didžiausiu kataliziniu aktyvumu $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai (24 ir 25 lentelės) ir mažiausia aktyvacijos energija (26 ir 27 lentelės).

24 lentelė. Penki efektyviausi Ni pagrindo lydinių katalizatoriai, pasižymintys didžiausiu aktyvumu $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai. Išdėstyti HGR mažėjimo tvarka, esant 343 K temperatūrai.

Nr.	Katalizatorius	HGR, mL min^{-1}	HGR, L min^{-1} g_{kat}^{-1}
1.	$Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}/Cu$	13,00	9,93
2.	$Ni_{96}Mo_1W_3/Cu$	11,36	9,87
3.	$Ni_{93}Mo_1W_6/Cu$	9,44	8,30
4.	$Ni_{80}Co_{20}/Cu$	8,30	4,51
5.	$Ni_{80}Mo_{20}/Cu$	6,32	6,48

25 lentelė. Penki efektyviausi Co pagrindo lydinių katalizatoriai, pasižymintys didžiausiu aktyvumu $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai. Išdėstyti HGR mažėjimo tvarka, esant 343 K temperatūrai.

Nr.	Katalizatorius	HGR, mL min^{-1}	HGR, L min^{-1} g_{kat}^{-1}
1.	$Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}/Cu$	23,57	28,80
2.	$Ni_8Co_{82}Mo_{10}/Cu$	22,47	24,21
3.	$Ni_{9,81}Co_{91,18}Mn_{0,01}/Cu$	18,41	15,11
4.	$Ni_{10}Co_{90}/Cu$	15,61	14,22
5.	$Ni_{20}Co_{80}/Cu$	14,59	9,19

26 lentelė. Penki Ni pagrindo lydinių katalizatoriai, užtikrinantys mažiausią reakcijos aktyvacijos energiją. Išdėstyti E_a didėjimo tvarka.

Nr.	Ni pagrindo katalizatoriai	E_a, kJ mol^{-1}
1.	$Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}/Cu$	38,22
2.	$Ni_{96}Mo_1W_3/Cu$	52,01
3.	$Ni_{99}Mo_1/Cu$	54,26
4.	$Ni_{93}Mo_1W_6/Cu$	54,84
5.	$Ni_{95}Mo_5/Cu$	57,98

27 lentelė. Penki Co pagrindo lydinių katalizatoriai, užtikrinantys mažiausią reakcijos aktyvacijos energiją. Išdėstyti E_a didėjimo tvarka.

Nr.	Co pagrindo katalizatoriai	E_a, kJ mol^{-1}
1.	$Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}/Cu$	45,33
2.	$Ni_8Co_{82}Mo_{10}/Cu$	48,30
3.	$Ni_{10}Co_{90}/Cu$	52,50
4.	$Ni_{20}Co_{80}/Cu$	56,40
5.	$Ni_{9,81}Co_{90,18}Mn_{0,01}/Cu$	58,73

IŠVADOS

1. Taikant cheminį metalų nusodinimo metodą ir naudojant morfolino boraną kaip reduktorių, ant Cu paviršiaus suformuotos Ni pagrindo vienkomponentės, dvikomponentės, trikomponentės ir keturkomponentės katalizinės dangos.
2. ICP–OES analizė parodė, kad keičiant cheminio nusodinimo sąlygas galima reguliuoti Ni, Co, Mo ir W kiekį dangose plačiame koncentracijų intervale, tačiau Mn įterpimas išlieka ribotas.
3. Nustatyta, kad suformuotos dangos sudarytos iš 0,1–3,5 μm dydžio dalelių, formuojančių aglomeratus, ir pasižymi kompaktiška bei gana tolygia mikrostruktūra ant Cu paviršiaus.
4. Nustatyta, kad ant Cu paviršiaus suformuoti $Ni_{80}Mo_{20}$, $Ni_{80}Co_{20}$, $Ni_{20}Co_{80}$ ir $Ni_{10}Co_{90}$ katalizatoriai pasižymi didesniu kataliziniu aktyvumu $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai nei Ni/Cu katalizatorius.
5. Didžiausiu kataliziniu aktyvumu $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai pasižymėjo daugiakomponentės dangos, kurioms būdingi dideli vandenilio generavimo greičiai ir mažos reakcijos aktyvacijos energijos. Aktyviausi katalizatoriai buvo $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu (HGR – 13,00 mL min^{-1}, E_a – 38,22 kJ mol^{-1}) ir $Ni_{7,95}Co_{84,71}Mo_{7,33}Mn_{0,01}$/Cu (HGR – 23,57 mL min^{-1}, E_a – 45,33 kJ mol^{-1}). Jų padidintas katalizinis aktyvumas siejamas su sinergetine metalų sąveika.
6. Po penkių pakartotinio panaudojimo ciklų tirtų katalizatorių aktyvumas išliko didesnis nei 85 %, todėl chemiškai nusodintos dangos pasižymi pakankamu stabilumu $NaBH_4$ hidrolizės reakcijoje.
7. Šiame darbe suformuotos perspektyviausios katalizinės dangos turi potencialą būti taikomos kaip netauriųjų metalų katalizatoriai vandenilio generavimo sistemose.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. R. Muraliraja, R. Anthoni Sagaya Selvan, A. Selvakumar, M. Franco, T. R. Tamilarasan, U. Sanjith, W. Sha, J. Sudagar. A review of electroless coatings on non-metals: Bath conditions, properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds* **2023**, *960*, 170723. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170723
2. N. K. Kim, S. M. Kang, T. Kim, S. Kim, G. H. Kim. Electroless Plating on Polymer Surfaces: Comprehensive Review of Mechanism, Process, Analysis, and Future Applications. *Advanced Materials Interfaces* **2025**, *12*, 2400931. https://doi.org/10.1002/admi.202400931
3. Y. Shacham-Diamand, T. Osaka, Y. Okinaka, A. Sugiyama, V. Dubin. 30 years of electroless plating for semiconductor and polymer micro-systems. *Microelectronic Engineering* **2015**, *132*, 35–45. https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.09.003
4. C. Turro, W. J. Dressick. Electroless Metallization of the Elements: Survey and Progress. *ACS Applied Electronic Materials* **2022**, *4*, 5664–5732. https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c01195
5. https://knowledge.electrochem.org/encycl/art-d02-eless-dep.htm?utm_source (žiūrėta 2026-06)
6. A. Thakur, S. Gharde, B. Kandasubramanian. Electroless nickel fabrication on surface modified magnesium substrates. *Defence Technology* **2019**, *15*, 636–644. https://doi.org/10.1016/j.dt.2019.04.006
7. M. Kumar, T. Bhavani, S. Rawal, A. Sidpara. Magnetorheological Finishing of Chemically Treated Electroless Nickel Plating. *Magnetochemistry* **2022**, *8*, 184. https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8120184
8. N. Gomes, O. A. Gonzalez-Estrada, A. Pertuz. Electroless Nickel Phosphorous: a global vision. *Revista UIS Ingenierias* **2019**, *18*, 173–192. https://doi.org/10.18273/revuin.v18n4-2019016
9. Z. Sukackienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, V. Jasulaitienė, A. Balčiūnaitė, A. Naujokaitis, E. Norkus. Electroless deposition of CoBW coatings using morpholine borane as a reducing agent. *Thin Solid Films* **2017**, *636*, 425–430. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.034
10. Mallory G. O., Hajdu J. B. (Eds.). (1990) Electroless Plating: Fundamentals and Applications (1 leidimas). AESF Press. https://books.google.lt/books/about/Electroless_Plating.html?id=tI-Dg_SxU9MC&redir_esc=y

11. J. Sudagar, J. Lian, W. Sha. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, **2013**, *571*, 183–204. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.107
12. Delaunois F., Vitry V., Bonin L. (Eds.). (2019) Electroless Nickel Plating: Fundamentals to Applications (7 leidimas). CRC Press. https://books.google.lt/books?id=dUjpDwAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=lt&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
13. X. Yin, L. Hong, B. H. Chen, T. M. Ko. Modeling the stability of electroless plating bath–diffution of nickel colloidal particles from the plating frontier. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *262*, 89–96. https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00191-7
14. A. Brenner. Portrait of Abner Brenner. National Bureau of Standards (NBS), ca. 1940–1950. NIST archival collection. https://nmfrc.org/pdf/p0100c.pdf (žiūrėta 2025-10)
15. A. Brenner, G. E. Riddell. Method of plating metal surfaces by chemical reduction. US Patent US2532283A, 1950. https://patents.google.com/patent/US2532283A/en
16. https://dornsife.usc.edu/chemistry/in-memoriam/james-c-warf-1917-2008/ (žiūrėta 2025-12)
17. J. C. Warf, K. H. Schaltegger. Method of coating steel with nickel-boron. US Patent US2726170A, 1955. https://patents.google.com/patent/US2726170A/en
18. Y. Zhang, C. Fu, J. Fan, H. Lv, W. Hao. Preparation of Ti@NiB electrode via electroless plating toward high-efficient alkaline simulated seawater splitting. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2021**, *901*, 115761. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115761
19. M. Sundararajan, M. Devarajan, M. Jaafar. Electroless Ni–B sealing on nanoporous anodic aluminum oxide patter: deposition and evaluation of its characteristic properties. *Journal of Materials Research and Technology* **2022**, *19*, 4504–4516. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.169
20. S. Bello, R. A. Ocampo, J. A. Velandia, A. Z. Gil, E. Correa, W. Silva, J. A. L. Rodas, C. Arrieta, F. Bolivar, C. Nieto, F. Echeverria. Electroless Nickel Plating of Magnesium Particles for Hydrogen Storage. *Applied Nano* **2025**, *6*, 16. https://doi.org/10.3390/applnano6030016
21. R. Agrawal, A. Mukhopadhyay. Development of Ni-B electroless coating from stabilizer free bath and characterization of high temperature tribological behaviour, scratch and corrosion resistance.

Surface Topofraphy: Metrology and Properties **2022**, *10*, 045028. https://doi.org/10.1088/2051-672X/aca784

22. C. Fu, S. Weng, J. Fan, Y. Zhang, Y. Guo, W. Hao. Boron-based materials modified on the surface of TiO_2 nanorods via electroless plating toward high-efficient solar-driven water splitting. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *430*, 132881. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132881
23. M. Kose, S. Tan, B. Yavuz, A. B. Demir, H. Algul, A. H. Kokcam, E. F. Erkan, M. F. Taskin, H. Gul, O. Uygun, M. Uysal, A. Alp. Improving the tribological and corrosion behavion of Ni–B coating with low boron content from optimized lead-free bath on aluminumalloys. *Surface and Coatings Technology* **2024**, *494*, 131464. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131464
24. P. Zhang, Z. Lv, X. Liu, G. Xie, B. Zhang. Electroless nickel plating on alumina ceramic activated by metallic nickel as electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Catalysis Communications* **2021**, *149*, 106238. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106238
25. M. Baboria, A. S. Pathania. An analytical investigation pertaining to autocatalytic plating of chromium nickel carbide powder on copper alloys using electroless deposition method. *World Journal of Advanced Research and Rewiews* **2023**, *17*, 291–301. https://doi.org/10.30574/wjarr.2023.17.1.0002
26. A. Thakur, S. Gharde, B. Kandasubramanian. Electroless nickel fabrication on surface modified magnesium substrates. *Defence Technology* **2019**, *15*, 636–644. https://doi.org/10.1016/j.dt.2019.04.006
27. Z. Huang, T. T. Nguyen, Y. Zhou, G. Qi. A low temperature electroless nickel plating chemistry. *Surface and Coatings Technology* **2019**, *372*, 160–165. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.05.019
28. I. Baskaran, R. Sakthi Kumar, T. S. N. Sankara Narayanan, A. Stephen. Formation of electroless Ni–B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties. *Surface and Coatings Technology* **2006**, *200*, 6888–6894. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.10.013
29. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, B. Šebeka, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitė, G. Stalnionis, L. Tumonis, V. Buzas, L. Mačiulis. EQCM investigation of electroless Pt deposition using Ti^{4+}/Ti^{3+} redox couple as reducing agent. *Chemija* **2017**, *28*, 9–13.

http://mokslozurnalai.lmaleidykla.lt/publ/0235-7216/2017/1/9%E2%80%9313.pdf

30. L. Tamasauskaite-Tamasiunaite, Y. Dordi, E. Norkus, I. Stankeviciene, A. Jagminiene, A. Naujokaitis, L. Tumonis, V. Buzas, L. Maciulis. Electroless platinum deposition using Co^{3+}/Co^{2+} redox couple as a reducing agent. *Materials* **2021**, *14*, 1893. https://doi.org/10.3390/ma14081893
31. A. Vaškelis, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, L. Tamašauskaitė Tamašiunaitė, E. Norkus. The autocatalytic reduction of copper(II) by cobalt(II) in aqueous diethylenetriamine solutions studied by EQCM. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, *622*, 136–144. doi:10.1016/j.jelechem.2008.05.012
32. Z. Sukackienė, K. Antanavičiūtė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Naujokaitis, E. Norkus. Electroless deposition of nickel boron coatings using morpholine borane as a reducing agent. *Chemija* **2020**, *31*, 1–10. https://doi.org/10.6001/chemija.v31i1.4167
33. L. Bonin, V. Vitry, F. Delaunois. The tin stabilization effect on the microstructure, corrosion and wear resistance of electroless NiB coatings. *Surface and Coatings Technology* **2019**, *357*, 353–363. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.011
34. R. Tarozaitė. Influence of Cu^{2+} and dicarboxylic aced additives on electroless nickel plating. *Chemija* **2005**, *16*, 8–13. https://mokslozurnalai.lmaleidykla.lt/publ/0235-7216/2005/1/Che_008_013.pdf?utm_source
35. J. F. Ohmura, F. J. Burpo, C. J. Lescott, A. Ransil, Y. Yoon, W. C. Records, A. M. Belcher. Highly adjustambe 3D nano-architectures and chemistries via assembled 1D biological templates. *Nanoscale* **2019**, *11*, 1091–1102. https://doi.org/10.1039/C8NR04864A
36. L. Bonin, V. Vitry, F. Delaunois. Inorganic salts stabilizers effect in electroless nickel-boron plating: stabilization machanism and microstructure modification. *Surface and Coatings Technology* **2020**, *401*, 126276. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126276
37. L. Bonin, V. Vitry, F. Delaunois. Replacement of Lead stabilizer in electroless Nickel-Boron baths: Synthesis and characterisation of coatings from bismuth stabilized bath. *Sustainable Materials and Technologies* **2020**, *23*, e00130. https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00130
38. L. Bonin, V. Vitry, F. Delaunois. Influence of the anionic part of the stabilizer on electroless nickel-boron plating. *Materials and*

Manufacturing Processes **2018**, *33*, 227–231. https://doi.org/10.1080/10426914.2017.1291949

39. T. Tanaka, T. Sato, Y. Karasawa, K. Ueno. Chemical Vapor Deposition of Nanocarbon on Electroless NiB Catalyst Using Ethanol Precursor. *Japanese Journal of Applied Physics* **2011**, *50*, 05EF02. DOI: 10.1143/JJAP.50.05EF02
40. H. Algul, M. Uysal, A. Alp. A comparative study on morphological, mechanical and tribological properties of electroless NiP, NiB and NiBP coatings. *Applied Surface Science Advances* **2021**, *4*, 100089. https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100089
41. E. Duru, F. Dogan, M. Uysal, H. Akbulut, S. Aslan. Optimization of Ni-B coatings bath and effect of DMAB concentration on hardness and wear. *Surfaces and Interfaces* **2021**, *22*, 100880. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100880
42. P. Sahoo, S. K. Das. Tribology of electroless nickel coatings – A review. *Materials and Design* **2011**, *32*, 1760–1775. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.013
43. A. Contreras, C. Leon, O. Jimenez, E. Sosa, R. Perez. Electrochemical behavior and microstructural characterization of 1026 Ni–B coated steel. *Applied Surface Science* **2006**, *253*, 592–599. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.12.161
44. Davis J.R. (Ed.). (2000). Nickel, Cobalt, and Their Alloys (7 leidimas). (ASM Specialty Handbook). ASM International. https://www.google.lt/books/edition/Nickel_Cobalt_and_Their_Alloys/IePhmnbmRWkC?hl=lt&gbpv=1&dq=electroless+nickel+plating&pg=PA115&printsec=frontcover
45. N. Ma, W. Zhao, W. Wang, X. Li, H. Zhou. Large scale of green hydrogen storage: Opportunities and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy* **2024**, *50*, 379–396. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.021
46. C. Tarhan, M. A. Cil. A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods. *Journal of Energy Storage* **2021**, *40*, 102676. https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102676
47. M. Younas, S. Shafique, A. Hafeez, F. Javed, F. Rehman. An overview of hydrogen production: Current status, potential and challenges. *Fuel* **2022**, *316*, 123317. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123317
48. L. Van Hoecke, L. Laffineur, R. Campe, P. Perreault, S. W. Verbruggen, S. Lenaerts. Challenges in the use of hydrogen for maritime applications. *Energy Environmental Science* **2021**, *14*, 815–843. https://doi.org/10.1039/D0EE01545H

49. Z. Chen, K. O. Kirlikovali, K. B. Idrees, M. C. Wasson, O. K. Farha. Porous materials for hydrogen storage. *Chemistry* **2022**, *8*, 693. https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.01.012
50. https://airandspace.si.edu/collection-objects/fuel-cell-gemini/nasm_A19660646000 (žiūrėta 2025-10-23)
51. A. Ekinci. Hydrogen generation by hydrolysis of $NaBH_4$ with efficient Co–La–Mo–B catalyst for PEM fuel cells. *Kinetics and Catalysis* **2020**, *61*, 589. https://doi.org/10.1134/S0023158420040047
52. G. Bozkurt, A. Ozer, A. B. Yurtcan. Development of effective catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride: Ru, Pt, Pd nanoparticles supported on Co_3O_4. Energy **2019**, *180*, 702. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.196
53. X. Zhang, Q. Zhang, B. Xu, X. Liu, K. Zhang, G. Fan, W. Jiang. Efficient Hydrogen Generation from the $NaBH_4$ Hydrolysis by Cobalt-Based Catalysts: Positive Roles of Sulfu-Containing Salts. *ACS Applied Materials Interfaces* **2020**, *12*, 9376–9386. https://dx.doi.org/10.1021/acsami.9b22645
54. S. Guo, Q. Wu, J. Sun, T. Chen, M. Feng, Q. Wang, Z. Wang, B. Zhao, W. Ding. Highly stable and controllable CoB/Ni-foam catalysts for hydrogen generation from alkaline $NaBH_4$ solution. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 21063–21072. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.033
55. X. Shen, Q. Wang, S. Guo, B. Liu, Z. Sun, Z. Zhang, Z. Wang, B. Zhao, W. Ding. W-modified CoB supported on Ag-activated TiO_2 for hydrogen generation from alkaline $NaBH_4$ solution. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 6346–6357. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.092
56. M. L. Christian, K.-F. Aguey-Zinsou. Core Shell Strategy Leading to High Reversible Hydrogen Storage Capacity for $NaBH_4$. *ACS Nano* **2012**, *6*, 7739–7751. https://doi.org/10.1021/nn3030018
57. Y. Hu, Z. Yu, W. Yue, Z. You, X. Ma. NiO-$LaCoO_3$ catalysts for biomass pyrolysis to hydrogen-rich gas. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2025**, *143*, 382–391. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.08.040
58. S. Rathod, D. Gajjar, K. K. Joshi, P. Pataniya, C. K. Sumesh, S. Kapatel. Catalytic hydrogen production via $NaBH_4$ hydrolysis: Role of WO_3 nanopellets. *Renewable Energy* **2025**, *248*, 123156. https://doi.org/10.1016/j.renene.2025.123156

59. I. Falconer. Henry Cavendish: the man and the measurement. *Measurement Science and Technology* **1999**, *10*, 470. DOI 10.1088/0957-0233/10/6/310.
60. H. Lidbetter. Henry Cavendish and Asperger‘s syndrome: A new understanding of the scientist. *Personality and Individual Differences* **2009**, *46*, 784–793. https://doi.org/10.1016/j.paid.2009.01.032
61. J. B. West. Henry Cavendish (1731-1810): hydrogen, carbon dioxide, water, and weighing the world. *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology* **2014**, *307*, L1–L6. https://doi.org/10.1152/ajplung.00067.2014
62. Z. A. Szydlo. Hydrogen – Some Historical Highlights. *Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology* **2020**, *25*, 5–34. DOI: 10.2478/cdem-2020-0001
63. T. Yusaf, A. Mahamude, F. Sh, K. Kadirgama, D. Ramasamy, K. Farhana, H. A. Dhahad, A. R. A. Talib. Sustainable hydrogen energy in aviation – A narrative review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2024**, *52*, 1026–1045. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.02.086
64. P. S. Virdi, W. Guo, L. Cattafesta, P. Cheetham, L. Cooley, J. Gladin, J. He, D. M. Ionel, C. Kim, H. Li, J. Ordonez, S. Pamidi, J. Zheng. Liquid hydrogen storage and transfer-control system for integrated zero emission aviation (IZEA). *Materials Science and Engineering* **2024**, *1302*, 012024. doi:10.1088/1757-899X/1302/1/012024
65. D. E. Jaramillo, J. Moreno-Blanco, S. M. Aceves. Evaluation of cryo-compressed hydrogen for heavy-duty trucks. *International Journal of Hydrogen Energy* **2024**, *87*, 928–938. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.479
66. Z. Jaffary, M. Wiedemann. Towards net zero aviation: Exploring safe hydrogen refuelling at airports. *Journal of the Air Transport Research Society* **2025**, *4*, 100048. https://doi.org/10.1016/j.jatrs.2024.100048
67. D. Maciorowski, A. Ludwiczak, A. Kozakiewicz. Hydrogen, the future of aviation. *Combustion Engines* **2024**, *197*, 126–131. https://doi.org/10.19206/CE-178375
68. Yan X. L., Hino R. (Eds.). (2011). Nuclear Hydrogen Production Handbook (1 leidimas). CRC Press. https://doi.org/10.1201/b10789
69. https://www.scribd.com/document/234534909/Cre?utm_source (žiūrėta 2025-10-23)
70. B. H. Liu, Z. P. Li. A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. *Journal of Power Sources* **2009**, *187*, 527–534. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.032

71. N. S. Muhammed, A. O. Gbadamosi, E. I. Epelle, A. A. Abdulrasheed, B. Haq, S. Patil, D. Al-Shehri, M. S. Kamal. Hydrogen production, transportation, utilization, and storage: Recent advances towards sustainable energy. *Journal of Energy Storage* **2023**, *73*, 109207. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109207
72. https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050 (žiūrėta 2025-10-23)
73. C. T. Altaf, T. O. Colak, V. G. Minkina, S. I. Shabunya, M. Sankir, N. D. Sankir, V. I. Kalinin. Effect of Titanium Dioxide Support for Cobalt Nanoparticle Catalysts for Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Hydrolysis. *Catalysis Letters* **2023**, *153*, 3136–3147. https://doi.org/10.1007/s10562-022-04215-9
74. F. Yang, J. Ruan, T. Li, Y. Zou, C. Xiang, F. Xu, L. Sun. Hydrolysis of sodium borohydride using a highly stable catalyst of ruthenium nanoparticles supported by cobalt–nickel hydroxide-coated nickel foam. *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, *926*, 166902. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166902
75. L. Ouyang, M. Liu, K. Chen, J. Liu, H. Wang, M. Zhu, V. Yartys. Recent progress on hydrogen generation from the hydrolysis of light metals and hydrides. *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, *910*, 164831. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164831
76. M. Wu, M. Gao, S. Qu, Y. Liu, W. Sun, C. Liang, X. Zhang, Z. Li, Y. Yang, H. Pan. $LiBH_4$ hydrogen storage system with low dehydrogenation temperature and favorable reversibility promoted by metallocene additives. *Journal of Energy Storage* **2023**, *72*, 108679. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108679
77. X. Li, Y. Yan, T. R. Jensen, Y. Filinchuk, I. Dovgaliuk, D. Chernyshov, L. He, Y. Li, H. W. Li. Magnesium borohydride $Mg(BH_4)_2$ for energy applications: A review. *Journal of Materials Science & Technology* **2023**, *161*, 170–179. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.03.040
78. J. Shen, W. Chen, G. Lv, Z. Yang, J. Yan, X. Liu, Z. Dai. Hydrolysis of NH_3BH_3 and $NaBH_4$ by graphene quantum dots transition metal nanoparticles for highly effective hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 796–805. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.153
79. Y. Wang, X. Mao, J. Yang, J. Wang, W. Guan, J. Chen, B. Han, Z. Tian. One-step synthesis of Ni/yttrium-doped barium zirconates catalyst for on-site hydrogen production from NH_3 decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 2608–2621. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.187

80. M. Ridwan, D. Suhanda, I. Aziz, I. Abdullah. Dehydrogenation of hydrazine hydrate using NiCo bimetallic catalyst supported on natural zeolite (ZA), Z-NaY, Z-HY, Al_2O_3 and TiO_2. *Rasayan Journal of Chemistry* **2021**, *14*, 1821–1828. http://doi.org/10.31788/RJC.2021.1436319
81. H. Shin, S. Y. Park, D. D. Megersa, J. K. Bae, I. S. Cho, H. K. Yu. Fabrication of self-rolled Ni catalyst using water soluble ceramics for $NaBH_4$ dehydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2024**, *51*, 1028–1037. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.142
82. L. Sheng, G. Qi, K. Jin, A. Chen, X. Huang, G. Liu, M. Zhou, H. Wang, Y. Li, K. Wang, Y. Sui, B. Zou. Pressure strategy to improve H atomic utilization via optimized decomposition pathway in solid hydrazine borane. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2024**, *15*, 9939–9944. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.4c02516
83. A. Ratoi, C. Munteanu, D. Eliezer. The Potential of Polymers and Glass to Enhance Hydrogen Storage Capacity: A Mathematical Approach. *Materials* **2024**, *17*, 6065. https://doi.org/10.3390/ma17246065
84. M. Dragan. Hydrogen storage in complex metal hydrides $NaBH_4$: Hydrolysis reaction and experimental strategies. *Catalysts* **2022**, *12*, 356. https://doi.org/10.3390/catal12040356
85. H. N. Abdelhamid. A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 726. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.186
86. T. A. Hansu, O. Sahin, A. Caglar, H. Kivrak. A remarkable Mo doped Ru catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride: The effect of Mo addition and estimation of kinetic parameters. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2020**, *131*, 661. https://doi.org/10.1007/s11144-020-01884-8
87. Y. Yu, L. Kang, L. Sun, F. Xu, H. Pan, Z. Sang, C. Zhang, X. Jis, Q. Sui, Y. Bu, D. Cai, Y. Xia, K. Zhang, B. Li. Bimetallic Pt-Ni Nanoparticles Confined in Porous Titanium Oxide Cage for Hydrogen Generation from $NaBH_4$ Hydrolysis. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 2550. https://doi.org/10.3390/nano12152550
88. A. S. Hashimi, M. A. N. M. Nohan, S. X. Chin, P. S. Khiew, S. Zakaria, C. H. Chia. Copper nanowires as highly efficient and recyclable catalyst for rapid hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1153. https://doi.org/10.3390/nano10061153

89. N. Ruslan, M. S. Yahya, M. N. I. Siddique, A. P. Yengantiwar, M. Ismail, M. R. Awal, M. Z. M. Yusoff, M. F. A. A. H. Yap, N. S. Mustafa. Review on magnesium hydride and sodium borohydride hydrolysis for hydrogen production. *Crystals* **2022**, *12*, 1376. https://doi.org/10.3390/cryst12101376
90. N. Patel, A. Miotello. Progress in Co–B related catalyst for hydrogen production by hydrolysis of boron-hydrides: A review and the perspectives to substitute noble metals. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 1429–1464. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.052
91. S. Doherty, J. G. Knight, H. Y. Alharbi, R. Paterson, C. Wills, C. Dixon, L. Šiller, T. W. Chamberlain, A. Griffiths, S. M. Collins, K.Wu, M. D. Simmons, R. A. Bourne, K. R. J. Lovelock, J. Seymour. Efficient Hydrolytic Hydrogen Evolution from Sodium Borohydride Catalyzed by Polymer Immobilized Ionic Liquid-Stabilized Platinum Nanoparticles. *ChemCatChem* **2022**, *14*, e202101752. https://doi.org/10.1002/cctc.202101752
92. C. C. Su, M. C. Lu, S. L. Wang, Y. H. Huang. Ruthenium immobilized on Al_2O_3 pellets as a catalyst for hydrogen generation from hydrolysis and methanolysis of sodium borohydride. *RSC Advances* **2012**, *2*, 2073–2079. https://doi.org/10.1039/C2RA01233B
93. U. Ecer, A. Zengin, T. Sagan. Synthesis and catalytic performance of Pd NPs-doped polymer brushes for optimization and modeling of $NaBH_4$ hydrolysis. *Journal of the Energy Institute* **2025**, *119*, 101974. https://doi.org/10.1016/j.joei.2025.101974
94. F. Yang, C. Xiang, S. Fang, F. Xu, L. Sun, C. Y. Shen, Y. Zou. Synthesis and catalytical performance of nanoflower-like Ru@CoAl-LDH composite catalyst for $NaBH_4$ hydrolysis. *Journal of Alloys and Compounds* **2023**, *945*, 169280. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169280
95. E. Biehler, Q. Quach, T. M. Abdel-Fattah. Gold Nanoparticles AuNP Decorated on Fused Graphene-like Materials for Application in a Hydrogen Generation. *Materials* **2023**, *16*, 4779. https://doi.org/10.3390/ma16134779
96. R. N. E. Tiri, F. Gulbagca, A. Aygun, A. Cherif, F. Sen. Biosynthesis of Ag–Pt bimetallic nanoparticles using propolis extract: Antibacterial effects and catalytic activity on $NaBH_4$ hydrolysis. *Environmental Research* **2022**, *206*, 112622. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112622

97. B. S. Lima da Silva, M. K. M. Amorim, E. S. Souza, M. Alaide de Oliveira, O. M. M. Madeiro da Costa, B. S. Barros, J. Kulesza. Sodium Borohydride hydrolysis for hydrogen generation over Mn-BDC and MnCo-BDC (BDC – 1,4-benzene dicarboxylate) coordination polymers. *Polyhedron* **2025**, *273*, 117493. https://doi.org/10.1016/j.poly.2025.117493
98. M. Yurderi. PtCo/g-C_3N_4 bimetallic catalyst: Boosting hydrogen production in sodium borohydride hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2025**, *143*, 105–111. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.05.439
99. C. Yuan, T. Xu, M. Guo, Y. Sun, T. Zhang, X. Yu. Unveiling the bifunctional modulation evoked by bromine doping of CoP towards efficient hydrolytic hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2024**, *343*, 123562. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123562
100. F. Saleem, M. Z. Abid, K. Rafiq, A. Rauf, K. Ahmad, S. Iqbal, R. Jin, E. Hussain. Synergistic effect of Cu/Ni cocatalysts on CdS for sun-light driven hydrogen generation from water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* **2024**, *52*, 305–319. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.048
101. J. Jiang, Y. Qiu, H. Dong, L. Yang, Y. Miao, L. Xiong, B. Gao, X. Zhang, P. K. Chu, X. Peng. Enhancing hydrogen evolution by heterointerface engineering of Ni/MoN catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science* **2025**, *686*, 681–690. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.01.201
102. H. Amber, K. Vjūnova, Z. Sukackienė, D. Šimkūnaitė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. Hydrogen production on CoFe, CoFeMn and CoFeMo coatings deposited on Ni foam via electroless metal plating. *Chemija* **2023**, *34*, 155–162. https://doi.org/10.6001/chemija.2023.34.4.1
103. R. Jasrotia, A. Verma, J. Ahmed, V. Khanna, M. Fazil, S. M. Alshehri, S. Kumari, P. Kumar, T. Ahmad, A. Kandwal, $Mg_{1-x}Ni_xGa_yFe_{2-y}O_4$ nano catalysts for green hydrogen generation with highly efficient photo/electro catalytic water splitting applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **2024**, *52*, 1228–1240. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.024
104. N. Erat, G. Bozkurt, A. Ozer. Co/CuO–NiO–Al_2O_3 catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of $NaBH_4$. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 24255–24267. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.178

105. F. S. Santos, A. S. Giroto, J. A. Torres, A. V. P. S. Oliveira, V. M. F. Santos, A. E. Nogueira. Hydrogen generation via $NaBH_4$ oxide catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2024**, *92*, 113–123. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.10.236
106. J. Shen, D. Xu, J. Ji, Q. Zhang, X. Fan. In situ evolved defective TiO_2 as robust support for CoB-Catalyzed hydrolysis of $NaBH_4$. *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, *48*, 1001–1010. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.257
107. Y. Liu, X. Zheng, B. Xu, Z. Xia, Y. Wang. A novel hydrogen storage material: The hydrolysis products of sodium borohydride. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2024**, *188*, 111923. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2024.111923
108. Y. Han, J. Ma, X. Wang, Y. Wang, K. Zhand, Z. Cao, S. Wu, G. Li. Preparation of Co–P–B/foam Ni catalyst and its catalytic performance for hydrogen production by hydrolysis of $NaBH_4$ solution. *Fuel* **2024**, *372*, 132262. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132262
109. A. Ekinci, O. Sahin, S. Turgut, O. Baytar. Eco-friendly nanocatalysts for hydrogen generation via sodium borohydride hydrolysis and enhanced fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **2025**, *143*, 791–801. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.03.454
110. S. Li, S. Qui, Y. S. Chua, Y. Xia, Y. Zou, F. Xu, L. Sun, H. Chu. Co-B supported on waxberry-like hierarchical porous carbon microspheres: An efficient catalyst for hydrogen generation via sodium borohydride hydrolysis. *Materials Chemistry and Physics* **2024**, *319*, 129399. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129399
111. E. Onat, S. Ekinci, O. Sahin, M. S. Izgi. Effective and environmentally friendly Co nanocatalyst on sodium borohydride hydrolysis in different solvents. *International Journal of Hydrogen Energy* **2025**, *142*, 864–874. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.073
112. Y. Wang, X. Zheng, Y. Wang, X. Li, Y. Liu, Z. Xia. Effect of loaded Co–B on hydrogen release performance of sodium borohydride. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2025**, *204*, 112761. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2025.112761
113. S. U. Jeong, R. K. Kim, E. A. Cho, H. J. Kim, S. W. Nam, I. H. Oh, S. A. Hong, S. H. Kim. A study on hydrogen generation from $NaBH_4$ solution using the high-performance Co-B catalyst. *Journal of Power*

Sources **2005**, *144*, 129–134. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.12.046

114. C. Earl, I. H. Shah, S. Cook, C. R. Cheeseman. Environmental Sustainability and Supply Resilience of Cobalt. *Sustainability* **2022**, *14*, 4124. https://doi.org/10.3390/su14074124
115. J. L. Domingo. Cobalt in the Environmental and Its Toxicological Implications. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* **1989**, *108*, 105–132. 10.1007/978-1-4613-8850-0_3
116. M. S. Izgi, O. Sahin, S. Faal, F. A. Celik, E. Onat, E. Karabulut. Green synthesis of highly efficient and stable Ni@CQD nanoparticles: Experimental and theoretical approach for hydrogen production from dimethyl aminborane and sodium borohydride hydrolysis. *Fuel* **2025**, *397*, 135412. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.135412
117. A. Ekinci, E. Cengiz, M. Kuncan, O. Sahin. Hydrolysis of sodium borohydride solutions both in the presence of Ni–B catalyst and in the case of microwave application. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 34749–34760. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.264
118. Z. Liang, Q. Li, F. Li, S. Zhao, X. Xi. Hydrogen generation from hydrolysis of $NaBH_4$ based on high stable $NiB/NiFe_2O_4$ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 3971–3980. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.115
119. J. K. Lee, H. Ann, Y. Yi, K. W. Lee, S. Uhm, J. Lee. A stable Ni–B catalyst in hydrogen generation via $NaBH_4$ hydrolysis. *Catalysis Communications* **2011**, *16*, 120–123. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.09.015
120. H. Lakhali, S. Kocaman, G. Ahmetli, A. A. Ceyhan. Enhanced hydrogen generation in borohydride hydrolysis using an efficient and reusable IA-CNT supported Co-Mo-B catalyst. *Diamond and Related Materials* **2025**, *155*, 112364. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2025.112364
121. H. Lakhali, A. A. Ceyhan, O. Sahin. Novel $Fe_3O_4@SiO_2$/Co-Mo-B core-shell magnetic nanocatalyst: A reusable system for high-performance hydrogen evolution in borohydride hydrolysis. *Inorganic Chemistry Communications* **2025**, *177*, 114406. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114406
122. M. S. Akkus. Investigating the efficiency of NiFe catalysts in potassium borohydride hydrolysis for hydrogen production. *Fuel* **2026**, *403*, 136099. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.136099

123. S. G. Sajad Ghasemi Vajargah, N. Gilani. Enhancing the activity of Ni-B catalyst via Cu doping towards hydrogen evolution from $NaBH_4$ hydrolysis. *Renewable Energy* **2024**, *235*, 121322. https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.121322
124. J. Mu, Y. Ye, Y. Wang, Z. Zhu, Y. Wang, H. Zhang. Dislocation-driven high catalytic performance of FeCoNiCrMn high entropy alloy for the hydrolysis of $NaBH_4$. *Applied Physics Letters* **2021**, *119*, 121901. https://doi.org/10.1063/5.0064881
125. J. Guo, Y. Hou, B. Li. Facile synthesis of a hollow Ni–Fe–B nanochain and its enhanced catalytic activity for hydrogen generation from $NaBH_4$ hydrolysis. *RSC Advances* **2018**, *46*, 25873–25880. https://doi.org/10.1039/C8RA03848A
126. M. Rakap, E. E. Kalu, S. Ozkar. Cobalt–nickel–phosphorus supported on Pd-activated TiO_2 (Co–Ni–P/Pd-TiO_2) as cost-effective and reusable catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509*, 7016–7021. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.023
127. R. Fernandes, N. Patel, A. Miotello, M. Filippi. Studies on catalytic behavior of Co–Ni–B in hydrogen production by hydrolysis of $NaBH_4$. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *298*, 1–6. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.09.014
128. Y. Wei, W. Meng, Y. Wang, Y. Gao, K. Qi, K. Zhang. Fast hydrogen generation from $NaBH_4$ hydrolysis catalyzed by nanostructured Co–Ni–B catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 6072–6079. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.134
129. X. Yang, Y. Han, Y. Wang, W. Liu, F. Xu, Q. Sun, K. Zhang, Z. Cao, S. Wu, Y. Wang, S. Bai, W. Meng. Hydrogen generation from the hydrolysis of alkaline $NaBH_4$ solution catalyzed by Co–Mn–B/TiO_2/Ni foam thin film catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* **2025**, *170*, 151251. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.151251
130. https://ambergrid.lt/zaliosios-dujos/vandenilis/trumpai-apie-vandenili/957 (žiūrėta 2025-10-30)
131. M. C. Biesinger, B. P. Payne, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. *Surface and Interface Analysis* **2009**, *41*, 324–332. https://doi.org/10.1002/sia.3026
132. M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart. Resolving surface chemical states in XPS

analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 2717. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051

133. J. Yang, H. Liu, W. N. Martens, R. L. Frost. Synthesis and characterization of cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodics. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 111. https://doi.org/10.1021/jp908548f
134. J. Baltrusaitis, B. Mendoza-Sanchez, V. Fernandez, R. Veenstra, N. Dukstiene, A. Roberts, N. Fairley. Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model. *Applied Surface Science* **2015**, *326*, 151–161.
135. D.O. Scanlon, G.W. Watson, D.J. Payne, G.R. Atkinson, R.G. Egdell, D.S.L. Law. Theoretical and experimental study of the electronic structures of MoO_3 and MoO_2. *Journal of Physics and Chemistry C* **2010**, *114*, 4636–4645. https://doi.org/10.1021/jp9093172
136. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. http://srdata.nist.gov/xps/ (žiūrėta 2023-08-16).
137. A. A. Martinez, A. Gasnier, F. C. Gennari. From iron to copper: The effect of transition metal catalysts on the hydrogen storage properties of nanoconfined $LiBH_4$ in a graphene-rich N-doped matrix. *Molecules* **2022**, *27*, 2921. https://doi.org/10.3390/molecules27092921
138. B. L. Tran, T. N. Allen, M. E. Bowden, T. Autrey, C. M. Jensen. Effects of glymes on the distribution of $Mg(B_{10}H_{10})$ and $Mg(B_{12}H_{12})$ from the thermolysis of $Mg(BH_4)_2$. *Inorganics* **2021**, *9*, 41. https://doi.org/10.3390/inorganics9060041
139. X. Li, N. Yang, X. Cen, S. Li, L. Zhang, Z. H. Lu. Exceptional activity of hollow porphyrin frameworks-confined Ni nanoparticles for hydrogen production from $NaBH_4$ methanolysis. *Fuel* **2023**, *354*, 129332. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129332
140. B. T. Shiferraw, A. F. Baye, H. Kim. Mechanistic insights into the deprotonation of methanol by facile synthesized 3D flower-like BiOX (X¼ Cl, Br, I) catalysts for repid hydrogen generation from $NaBH_4$ methanolysis: The „X“ factor. *International Journal of Hydrogen Energy* **2024**, *51*, 435–450. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.212
141. R. Abdel-Karim, J. Halim, S. El-Raghy, M. Nabil, A. Waheed. Surface morphology and electrochemical characterization of electrodeposited Ni–Mo nanocomposites as cathodes for hydrogen evolution. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, *530*, 85–90. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.03.063

142. D. Mardiansyah, T. Badloe, K. Triyana, M. Q. Megmood, N. Raeis-Hosseini, Y. Lee, H. Sabarman, K. Kim, J. Rho. Effect of temperature on the oxidation of Cu nanowires and development of an easy to produce, oxidation-resistant transparent conducting electrode using a PEDOT:PSS coating. *Scientific Reports* **2018**, *8*, 10639. https://doi.org/10.1038/s41598-018-28744-9
143. L. Jinlong, L. Tongxiang, W. Chen. Investigation of hydrogen evolution activity for the nickel, nickel-molybdenum nickel-graphite composite and nickel-reduced graphene oxide composite coatings. *Applied Surface Science* **2016**, *366*, 353–358. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.114
144. M. Li, X. Zhou, T. Li, H. Li. Molybdenum induces the formation of high-performance nickel hydroxide with irregular shape. *Materials Research Express* **2019**, *6*, 125521. DOI 10.1088/2053-1591/ab5998
145. S. Dolabella, A. Borzi, A. Dommann, A. Neels. Lattice strain and defects analysis in nanostructured semiconductor materials and devices by high-resolution X-Ray diffraction: Theoretical and practical aspects. *Small Methods* **2022**, *6*, 2100932. https://doi.org/10.1002/smtd.202100932
146. S. Yajima, S. Matsushita, Y. Togawa, T. Kanbe, H. Saito. Electroless nickel plating from a glycine bath. *Journal of the Metal Finishing Society of Japan* **1986**, *37*, 255–260. https://doi.org/10.4139/sfj1950.37.255
147. E. Norkus, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, A. Balčiūnaitė, G. Stalnionis, V. Pakštas, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė. Application of diethylenetriamine for electroless deposition of cobalt alloys with controllable amount of boron using morpholine borane as a reducing agent. *Coatings* **2025**, *15*, 1081. https://doi.org/10.3390/coatings15091081
148. M. Saito, H. Fujiwara, J. Mizuno, T. Homma. Preparation of nano-stuctured CoCu films by electrodeposition. *ECS Meeting Abstracts* **2006**, *MA2005-01*, 1278. DOI 10.1149/MA2005-01/32/1278
149. D. Y. Li, N. Li, N. Xiao, Z. Y. Zhu, F. F. Wang. Kinetic study of electroless copper with glycine as complexing agent. *Asian Journal of Chemistry* **2013**, *25*, 3679–3681. https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13714
150. A. Dutta, K. Homlamai, M. B. Johnson, M. Sawangphuruk, J. R. Dahn. Designing surface coating strategies with tungsten on single crystal NMC materials by XPS. *Advanced Energy Materials* **2025**, *15*, e03051. https://doi.org/10.1002/aenm.202503051

151. Y. Wei, R. Wang, L. Merg, Y. Wang, G. Li, S. Xin, X. Zhao, K. Zhang. Hydrogen generation from alkaline $NaBH_4$ solution using a dandelion-like Co–Mo–B catalyst supported on carbon cloth. *International Journal Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 9945. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.130
152. L. Wang, Z. Li, P. Zhang, G. Wang, G. Xie. Hydrogen generation from alkaline $NaBH_4$ solution using CoNiMoP/g-Al_2O_3 catalysts. *International Journal Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 1468. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.028
153. J. C. Ingersoll, N. Mani, J. C. Thenmozhiyal, A. Muthaiah. Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel–cobalt–boride catalyst. *Journal of Power Sources* **2007**, *173*, 450. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.040
154. K. Eom, K. Cho, H. Kwon. Effects of electroless deposition conditions on microstructures of cobalt-phosphorous catalysts and their hydrogen generation properties in alkaline sodium borohydride solution. *Journal of Power Sources* **2008**, *180*, 484. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.01.095
155. M. Nie, Y. C. Zou, Y. M. Huang, J. Q. Wang. Ni–Fe–B catalysts for $NaBH_4$ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 1568–1576. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.006
156. S. H. Park, D. T. To, N. V. Myung. A review of nickel-molybdenum based hydrogen evolution electrocatalysts from theory to experiment. *Applied Catalysis A: General* **2023**, *651*, 119013. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.119013
157. C. H. Liua, B. H. Chen, C. L. Hsueh, J. R. Ku, M. S. Jeng, F. Tsau. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ni–Ru nanocomposite as catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 2153–2163. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.059
158. H. Guo, Y. Chen, X. Chen, R. Wen, G. H. Yue, D. L. Peng. Facile synthesis of near-monodisperse Ag@Ni core-shell nanoparticles and their application for catalytic generation of hydrogen. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 195604. http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/22/19/195604
159. A. Didehban, M. Zabihi, N. Babajani. Preparation of the efficient nano-bimetallic cobalt-nickel catalysts supported on the various magnetic substrates for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride in alkaline solutions. *Polyhedron* **2020**, *180*, 114405. https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114405

160. A. Didegban, M. Zabihi, J. R. Shahrouzi. Experimental studies on the catalytic behavior of alloy and core-shell supported Co-Ni bimetallic nano-catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 20645–20660. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.127
161. C. Cakanyildirim. An effective trimetalic crystalline catalyst for sodium borohydride hydrolysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utillization, and Environmental Effects* **2025**, *47*, 2684–2695. https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1842558
162. U. B. Demirci, P. Miele. Cobalt in $NaBH_4$ hydrolysis. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 14651–14665. https://doi.org/10.1039/C0CP00295J
163. N. Zouli, I. M. Maafa, A. Abutaleb, A. Yousef, M. M. El-Halwany. Membrane nanofiber-supported cobalt-nickel nanoparticles as an effective and durable catalyst for H_2 evolution via sodium borohydride hydrolysis. *Polymers* **2023**, *15*, 814. https://doi.org/10.3390/polym15040814
164. L. Zhou, Q. Wei, L. Zhang, Y. Zhao, B. Zhang. NiCo alloy decorated on porous N-doped carbon derived from ZnCo ZIF as highly efficient and magnetically recyclable catalyst for hydrogen evolution from ammonia borane. *Renewable Energy* **2021**, *173*, 273–282. https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.03.100
165. H. O. Akduman, E. Ozdemir. Zirconia supported bimetallic Co-Mn-B catalyst with superior catalytic activity for hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy* **2025**, *100*, 67–78. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.12.261
166. C. Yue, P. Yang, J. Wang, X. Zhao, Y. Wang, L. Yang. Facile synthesis and characterization of nano-Pd loaded NiCo microfibers as stable catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride. *Chemical Physics Letters* **2020**, *743*, 137170. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137170
167. S. M. Yun, T. H. Lee, M. J. Kim, T. H. Oh. Adurable cobalt catalyst supported on Ni foam coated with Al_2O_3 for hydrogen generation from $NaBH_4$ hydrolysis. Materials Chemistry and Physics 2024, 328, 130015. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130015
168. C. H. Liu, B. H. Chen, C. L. Hsueh, J. R. Ku, F. Tsau, K. J. Hwang. Preparation of magnetic cobalt-based catalyst for hydrogen generation from alkaline $NaBH_4$ solution. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *91*, 368–379. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.06.003

169. Y. Wang, L. Pan, Y. Chen, G. Shen, L. Wang, X. Zhang, J. J. Zou. Mo-doped Ni-based catalyst for remarkably enhancing catalytic hydrogen evolution of hydrogen-storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 15560–15570. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.061
170. V. Y. Pereyma, O. V. Klimov, I. P. Prosvirin, E. Y. Gerasimov, S. A. Yashnik, A. S. Noskov. Effect of thermal on morphology and catalytic performance of NiW/Al_2O_3 catalysts prepared using citric acid as chelating agent. *Catalysis Today* **2018**, *305*, 162–170. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.019
171. S. Duan, X. Wang, R. Ren, Y. Lv. Effects of preparation methods on the size and interface of Ni–W bimetallic catalysts for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy* **2024**, *54*, 1469–1477. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.155
172. R. A. Alsaiari, A. A. Abd-Ellah, Z. M. Anwar, S. S. Shata, M. M. Kamel, N. Y. Mostafa. Electrodeposition and characterization of nanostructured composite Ni–W alloys for hydrogen evolution in basic madia. *RSC Advances* **2025**, *15*, 22322–22335. DOI: 10.1039/D5RA03136B
173. D. Vroulias, N. Gkoulemani, C. Papadopoulou, H. Matralis. W–modified Ni/Al_2O_3 catalysts for the dry reforming of methane: Effect of W loading. *Catalysis Today* **2020**, *355*, 704–715. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.066
174. P. Botella, B. Solsona, J. M. L. Nieto, P. Concepcion, J. L. Jorda, M. T. Domenech-Carbo. Mo–W-containing tetragonal tungsten bronzes through isomorphic subsitution of molybdenum by tungsten. *Catalysis Today* **2010**, *158*, 162–169. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.024
175. L. Zhao, Q. Wei, L. Zhang, Y. Zhao, B. Zhang. NiCo alloy decorated on porous N-doped carbon derived from ZnCo ZIF as highly efficient and magnetically recyclable catalyst for hydrogen evolution from ammonia borane. *Renewable Energy* **2021**, *173*, 273–282. https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.03.100
176. F. Arshad, T. ul Haq, A. Khan, A. Haik, I. Hussain, F. Sher. Multifunctional porous NiCo bimetallic foams toward water splitting and methanol oxidation–assisted hydrogen production. *Energy Conversion and Management* **2022**, *254*, 115262. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115262
177. W. Wang, Y. Zhao, D. Chen, X. Wang, X. Peng, J. Tian. Promoted Mo incorporated Co–Ru–B catalyst for fast hydrolysis of $NaBH_4$ in

alkaline solutions. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 16202–16211. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.093

178. A. Ekinci, S. Horoz, O. Baytar, O. Sahin. Hydrogen Generation by Hydrolysis of $NaBH_4$ with Efficient Co–La–W–B Catalyst for PEM Fuel Cells. *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials* **2020**, *12*, 25–32.
179. L. Wang, Z. Li, Y. Zhang, T. Zhang, G. Xie. Hydrogen generation from alkaline $NaBH_4$ solution using electroless-deposited Co–Ni–W–P/γ-Al_2O_3 as catalysts. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *702*, 649–658. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.295
180. L. Wang, Z. Li, X. Liu, P. Zhang, G. Xie. Hydrogen generation from alkaline $NaBH_4$ solution using electroless-deposition Co–W–P supported on γ-Al_2O_3.*International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 7965–7973. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.110
181. Z. K. Heiba, M. M. Ghannam, M. B. Mohamed, H. Elshimy, A. Badawi. Synthesis and physical characterization of $ZnW_{1-x}In_xO_4$ nanostructure for hydrogen production. *Physica B: Condensed Matter* **2025**, *706*, 417111. https://doi.org/10.1016/j.physb.2025.417111
182. N. P. Ghodke, S. Rayaprol, S. V. Bhoraskar, V. L. Mathe. Catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution for hydrogen production using thermal plasma sythesized nickel nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 16591–16605. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.143
183. J. H. Kim, K. T. Kim, Y. M. Kang, H. S. Kim, M. S. Song, Y. J. Lee, P. S. Lee, J. Y. Lee. Study on degradation of filamentary Ni catalyst on hydrolysis of sodium borohydride. *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, *379*, 222–227. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.02.009
184. Y. Guo, Z. Dong, Z. Cui, X. Zhang, J. Ma. Promoting effect to W doped in electrodeposited Co–P catalysts for hydrogen generation from alkaline $NaBH_4$ solution. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 1577–1583. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.019
185. A. Yousef. Preparation of effective NiCrPd-decorated carbon nanofibers derived from polyvinylpyrrolidone as a catalyst for H_2 generation from the dehydrogenation of $NaBH_4$. *Polymers* **2024**, *16*, 2908. https://doi.org/10.3390/polym16202908
186. F. Wang, Y. Zhang, Y. Luo, Y. Wang, H. Zhu. Preparation of dandelion-like Co–Mo–P/CNTs-Ni foam catalyst and its performance in hydrogen production by alcoholysis of sodium borohydride.

International Journal of Hydrogen Energy **2020**, *45*, 30443–30454. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.037

187. Y. Wang, G. Li, S. Wu, Y. Wei, W. Meng, Y. Xie, Y. Cui, X. Lian, Y. Chen, X. Zhang. Hydrogen generation from alkaline $NaBH_4$ solution using nanostructured Co–Ni–P catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 16529–16537. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.034
188. I. Kipcak, E. Kalpazan. Preparation of CoB catalysts supported on raw and Na–exchanged bentonite clays and their application in hydrogen generation from the hydrolysis of $NaBH_4$. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 26434–26444. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.230

SUMMARY

1. INTRODUCTION

Research and development of hydrogen (H_2) energy technologies is one of the most promising areas of modern energy and is being widely studied worldwide in order to solve the growing challenges of energy and the environment. Although hydrogen is considered one of the most promising clean energy carriers, the safe, efficient and controlled production and storage of hydrogen still remains a relevant scientific and technological problem. Special attention is paid to the generation of hydrogen from aqueous solutions of chemical hydrides, such as sodium borohydride ($NaBH_4$), amino boranes, ammonium borane and other compounds, during their hydrolysis reaction. During this process, extremely pure H_2 gas is released without impurities, making it a valuable raw material for the chemical industry, as well as a potential fuel and energy carrier. In addition, hydrogen can be integrated into the industrial, transport, energy and building sectors to help them achieve decarbonization goals.

Catalysts are necessary for the hydrolysis reactions of chemical hydrides. Although the most commonly used noble metal catalysts are highly activity, their practical application is limited due to their high cost and limited resources. For this reason, the development of new, efficient and economically viable catalysts for hydrogen production remains a relevant and intensively studied scientific problem worldwide.

This doctoral dissertation focuses on the development and research of advanced and efficient catalysts for the $NaBH_4$ hydrolysis reaction. The aim is to increase the hydrogen generation rate and reduce the reaction activation energy. In order to reduce the use of noble metals while increasing the catalytic activity of pure nickel, various binary, ternary and quaternary nickel alloys with different metals, such as cobalt (Co), manganese (Mn), molybdenum (Mo) and tungsten (W), were deposited on a copper (Cu) substrate and studied. The study determines the optimal conditions for the formation of coatings to produce the most active catalysts for hydrogen generation. The catalytic properties of the formed coatings are based on the volume of hydrogen evolved during the $NaBH_4$ hydrolysis reaction and the kinetic parameters of the reaction.

The aim of the work was:

To form nickel and NiM (M = Co, Mn, Mo, W) alloy coatings on a Cu surface, characterize them, and apply them to the hydrogen generation from the aqueous sodium borohydride solutions in an alkaline medium.

The main tasks of the work were as follows:

1. To deposit Ni and NiM (= Co, Mn, Mo, W) alloy coatings on a Cu surface using the chemical metal deposition method.
2. To investigate the surface morphology and composition of the prepared Ni and NiM (M = Co, Mn, Mo, W) alloys using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP–OES).
3. To evaluate the catalytic activity of Ni and NiM (M = Co, Mn, Mo, W) alloy coatings in the hydrolysis reaction of $NaBH_4$ in an alkaline medium.

Defense claims:

1. By applying chemical metal deposition and using morpholine borane (MB) as a reducing agent, it is possible to deposit nickel and nickel alloy coatings containing various metals, such as Mn, Mo, Co, or W, in different proportions, onto a Cu surface.
2. The resulting binary NiMn/Cu, NiMo/Cu, and NiCo/Cu catalysts exhibit higher catalytic activity for the $NaBH_4$ hydrolysis reaction compared to the Ni/Cu catalyst.
3. The catalytic activity of the ternary NiCoMn/Cu, NiCoMo/Cu, NiMoW/Cu, and quarternary NiCoMoMn/Cu and NiCoMoW/Cu catalysts for the $NaBH_4$ hydrolysis reaction is obviously higher than that of the binary catalysts.
4. The catalysts obtained by the chemical metal deposition method exhibit good stability upon repeated use in the $NaBH_4$ hydrolysis reaction.

Novelty and relevance of the work:

The accelerating transformation of the energy sector and the desire to reduce greenhouse gas emissions are driving the search for alternative, sustainable and environmentally friendly energy sources. Hydrogen is considered on of the most promising energy carriers due to its high energy density, the possibility of producing it from renewable resources and zero carbon dioxide emissions during its use. However, the widespread implementation of hydrogen technologies is still hampered by the lack of safe, efficient and economically viable methods for producing and storing hydrogen. In order to develop low-cost catalyst formation technologies, a simple and inexpensive chemical metal deposition method was used to form coatings of nickel and its alloys, allowing the production of compact coatings with good adhesion to the substrate without the need for an external source of electric current. The selected reducing agent, morpholine borane (MB), exhibits higher stability in aqueous solutions, a lower rate of spontaneous decomposition and better control of the deposition process compared to traditional reducing agents such as $NaBH_4$ or dimethylamine borane (DMAB). It is also less volatile and toxic compared to the widely used DMAB. Due to these properties, it is possible to form high-quality Ni, Co and their alloy coatings with a controlled boron content and the desired structural properties. This is especially important in the development of new catalysts for hydrogen generation, fuel cells and other energy technologies. In this work, using a Cu sheet as a base, a catalyst synthesis methodology was developed, which allows the formation of binary (NiMn/Cu, NiMo/Cu, NiCo/Cu), ternary (NiCoMn/Cu, NiCoMo/Cu, NiMoW/Cu) and quarternary (NiCoMoMn/Cu and NiCoMoW/Cu) catalysts with a small boron content of 3 wt.%. It was found that all the developed catalysts exhibit higher catalytic activity for the $NaBH_4$ hydrolysis reaction than the pure Ni/Cu catalyst.

In the literature, NiCoMn/Cu, NiCoMo/Cu, NiMoW/Cu, NiCoMoMn/Cu and NiCoMoW/Cu catalysts have been studied quite limitedly, therefore, this study provides a detailed investigation and description of their catalytic properties during the $NaBH_4$ hydrolysis reaction in alkaline medium. It has been found that these catalysts are characterized by low activation energy values and high hydrogen generation rates, and their characteristics are competitive with or superior to those of analogous catalysts described in the scientific literature. The obtained results show that all formed catalysts are promising base-metal catalysts for hydrogen generation systems and can be successfully applied in hydrogen energy and fuel cell technologies.

2. EXPERIMENTAL

Chemicals. HNO_3 (67%); HCl (35–38%); NH_2CH_2COOH (99.5%); $CaMgO_2$ (50–100%); $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (99.5%); $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (99%); $C_4H_8ONH \cdot BH_3$ (97%); CH_3COONa (99%); $NaBH_4$ (96%); NaOH (98.8%); $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (99.5%); $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (99%); $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (98%); $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (98%); $PdCl_2$ (59.5%); H_2SO_4 (96%); Cu (99.8%). All chemical reagents were of analytical grade. Deionized water with a resistivity of 18.2 MΩ·cm was used for the preparation of solutions.

Fabrication of catalysts. Nickel coatings were deposited by chemical metal deposition on the surface of a copper sheet (1 x 1 cm) using morpholine borane (MB) as a reducing agent. Before coating, the copper surface was mechanically cleaned using P1000 grid sandpaper. The surface was also additionally cleaned with Vienna lime and immersed in a 10% hydrochloric acid (HCl) solution to remove residual dirt and oxide layer. After that, the surface was thoroughly rinsed with deionized water, air-dried, and weighed. In order to ensure the formation of catalytically active centers, the Cu surface was chemically activated by soaking in a 0.5 g L^{-1} $PdCl_2$ solution at room temperature for 30–120 s, depending on the coating to be formed. After activation, the surface was thoroughly rinsed with deionized water and immersed in a freshly prepared nickel plating solution.

All solutions were prepared by accurately weighing the reagents on an analytical balance and dissolving them in deionized water under magnetic stirring. Nickel plating solutions differ in their composition, reagent concentrations, coating duration, and operating temperature. The pH value of the resulting solutions was determined with a pH-meter pH211 (Hanna Instruments). The pH was adjusted to 7 using 3.5 M NaOH solution. The resulting solutions were then diluted with deionized water to 30 mL. The surface-to-volume ratio for deposition of coating was 0.7 dm^2 L^{-1}. It was aimed that all tested coatings were 1 μm thick, so they were formed and weighed until they reached a mass of about 2 mg.

The composition of the solutions and synthesis conditions for the deposition of coatings on the surface of the Cu sheet are presented in Tables 5–7. A total of 21 catalysts were formed.

Characterization of the catalysts. The surface morphology, composition, and structure of the coatings were investigated using a scanning electron microscope 4000TMPlus (Hitachi) with X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS). The particle size was calculated from SEM images using ImageJ software, analyzing more than 100 particles for each case.

The loadings of Ni, B, Co, Mn, Mo, and W on the catalysts were determined by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP–OES) using an Optima 7000DV (Perkin Elmer) spectrometer. Three identical samples were prepared for each analysis. Measurements were performed at the following wavelengths: 231.604 nm (Ni), 249.722 (B), 228.616 nm (Co), 257.610 nm (Mn), 202.031 nm (Mo), and 207.912 (W).

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to characterize the formed catalysts. A Kratos AXIS Supra+ spectrometer (Kratos Analytical, Manchester, UK, 219) with monochromatic Al Kα (1486.6 eV) X-ray radiation with a power of 225 W was used. The base pressure in the analysis chamber was less than $1 \cdot 10^{-9}$ mbar, and a low-flux electron gun was used as a charge neutralizer. Spectra for each sample were recorded at a pass energy of 160 eV with an energy step of 1 eV, and individual elemental peaks were examined using a high-resolution spectrum (pass energy of 20 eV, in 0.1 eV steps). The binding energy scale was calibrated by setting the carbon incident peak at 284.8 eV. The collected XPS data were converted to VAMAS format and analyzed using CasaXPS 2.3.26PR1.0 software (Casa Software Ltd., Teignmouth, Devon, UK).

The XRD diffraction spectra of the studied catalysts were obtained using a D2 PHASER X-ray diffractometer equipped with a LYNXEYE XE-T detector and Cu Kα radiation (λ = 1.54060 Å) (Bruker, Karlsruhe, Germany). The diffractometer was operated at 30 kV and 10 mA current. Measurements were performed in step scan mode in the 2θ range of 10–90°, using a 0.041° step (on the 2θ scale) and a 2 s calculation time for each step. The phase was identified using the DIFRAC.EVA V5.0 software package (Bruker, Karlsruhe, Germany).

Kinetic studies of the catalytic hydrolysis of $NaBH_4$. The catalytic activity of the prepared coatings was evaluated by measuring hydrogen generation from freshly prepared alkaline sodium borohydride solutions (15 mL, 5 wt.% $NaBH_4$ + 0.4 wt.% NaOH). The experiments were conducted in a thermostatically controlled, hermetically sealed reaction flask connected to a MilliGascounter gas volume meter (MGC-1 V3.2 PMMA type, Ritter, Bochum, Germany) for real-time hydrogen volume measurements. Catalysts were immersed in the solution for 3 h under continuous magnetic stirring at constant temperatures. The hydrogen generation rate (HGR) was recorded in the 303–343 K temperature range to determine the activation energy of the borohydride hydrolysis reaction.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Synthesis and Characterization of Catalysts

All catalysts studied in this work were formed by chemical metal deposition using morpholine borane as a reducing agent. It is aimed that all coatings studied are 1 μm thick. The morphology and particle size of the prepared catalysts were evaluated using scanning electron microscopy images. Figures 8a,b *(p. 38)*, 10a–d *(p. 39)*, 21a–e *(p. 49)*, 27a–e *(p. 55)*, 33a–d *(p. 62)* and 39 *(p. 69)* present SEM images of the prepared catalyst surfaces. As can be seen from the figures, the surface morphology of the prepared catalysts is compact, smooth, and crack-free, characterized by distinctive multilayered, cauliflower-like structures. In addition, SEM images show that all prepared coatings consist of particles of various sizes, which combine to form oval agglomerates. An increased number of agglomerates on the surface may lead to an increase in the active surface area, which positively affects the efficiency of the catalyst.

The particle size distribution histograms presented in Figs. 8a′,b′ *(p. 38)*, 11a–d *(p. 40)*, 21a′–e′ *(p. 49)*, 27a′–e′ *(p. 55)*, 33a′–d′ *(p. 62)*, and 40 *(p. 70)* show that most of the particles are in the smaller size range from 0.5 to 1.0 μm, while the number of larger particles decreases significantly. Different experimental conditions slightly affect the shape of the distribution, but the general trends remain similar. The blue curves reflect the chosen distribution model and closely match the experimental data.

The EDX analyses presented in Figs. 9a,b *(p. 38)*, 12a–d *(p. 41)*, 22a–e *(p. 50)*, 28a–e *(p. 56)*, 34a–d *(p. 63)*, and 41a *(p. 71)* confirmed the presence of the corresponding metals: Ni, Mn, Mo, Co, W, on the surfaces of the formed catalysts, and the element distribution maps showed a uniform distribution of there elements on the surface of all the studied coatings.

The composition of the formed catalysts was investigated using ICP–OES. The loadings of Ni, Co, Mo, Mn and W in the investigated catalysts were determined. It was determined that the Ni charge in the Ni/Cu catalyst is 373.7 μg cm^{-2}, the Co charge in Co/Cu is 624 μg cm^{-2}, the Ni and Mn charges in $Ni_{99.84}Mn_{0.16}$/Cu are 475.2 and 0.745 μg cm^{-2}, respectively, the Ni, Co and Mn charges in $Ni_{9.81}Co_{90.18}Mn_{0.01}$/Cu are 59.8, 549.5 and 0.06 μg cm^{-2}, respectively, Ni, Co and Mo loadings in $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$/Cu – 37.2, 280.1 and 46.88 μg cm^{-2}, respectively, Ni, Co, Mo and Mn loadings in $Ni_{7.95}Co_{84.71}Mo_{7.33}Mn_{0.01}$/Cu – 32.5, 346.7, 0.05 and 29.99 μg cm^{-2}. Ni loadings in NiMo/Cu catalysts vary from 646.50 to 391.15 μg cm^{-2} and Mo loadings in NiMo/Cu catalysts vary from 5.53 to 95.90 μg cm^{-2}. Ni loadings

in NiCo/Cu catalysts vary from 1047.0 to 52.5 μg cm^{-2} and Co loadings from 38.5 to 614.0 μg cm^{-2}. The Ni loadings in the NiMoW/Cu catalysts vary from 550.0 to 458.7 μg cm^{-2}, Mo loadings from 7.88 to 3.29 μg cm^{-2}, and W loadings from 17.7 to 59.0 μg cm^{-2}. The $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu catalyst has a loading of Ni of 452.95 μg cm^{-2}, Co of 126.3 μg cm^{-2}, Mo of 7.9 μg cm^{-2}, and W of 66.9 μg cm^{-2}. In addition, NiCo coatings showed the fastest coating deposition rate.

The XPS analyses presented in Figs. 18–20 *(pp. 45–46)*, 24–25 *(pp. 52–53)*, 31–32 *(pp. 60–61)*, 37 *(p. 67)*, and 42 *(p. 73)* show that Ni, Co, and Mo in the prepared coatings are present in both metallic and oxidized states, whereas tungsten is present predominantly in the metallic state. The Mn content in the coatings is below the detection limit of the XPS technique. The O 1s spectra confirm the presence of oxides and hydroxides on the coating surface.

The XRD analyses presented in Figs. 26 *(p. 54)*, 30 *(p. 59)*, and 38 *(p. 68)* show that the diffractograms of all prepared catalysts are similar, indicating that the deposited compounds possess an amorphous structure.

3.2. Catalytic Performance in $NaBH_4$ Hydrolysis

In this section, the activity of the catalyst for the $NaBH_4$ hydrolysis reaction was evaluated based on the hydrogen generation rate in the temperature range of 303–343 K. Figure 43 *(p. 74)* presents the hydrogen generate rate graphs for Ni/Cu and Co/Cu catalysts, Figure 44 *(p. 75)* shows the HGR graphs for $Ni_{99.84}Mn_{0.16}$/Cu, $Ni_{9.81}Co_{90.18}Mn_{0.01}$/Cu, $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$/Cu and $Ni_{7.95}Co_{84.71}Mo_{7.33}Mn_{0.01}$/Cu catalysts, Figure 45 and 46 *(pp. 80–81)* shows the HGR graphs for $Ni_{99}Mo_1$/Cu, $Ni_{95}Mo_5$/Cu, $Ni_{90}Mo_{10}$/Cu, $Ni_{85}Mo_{15}$/Cu and $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu catalysts, Figure 47 and 48 *(pp. 84–85)* shows the HGR graphs for $Ni_{96}Co_4$/Cu, $Ni_{90}Co_{10}$/Cu, $Ni_{80}Co_{20}$/Cu, $Ni_{20}Co_{80}$/Cu and $Ni_{10}Co_{90}$/Cu catalysts, Figure 49 and 50 *(pp. 90–91)* shows the HGR graphs for $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu, $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu, $Ni_{93}Mo_1W_6$/Cu, $Ni_{91}Mo_1W_8$/Cu and $Ni_{88}Mo_1W_{11}$/Cu catalysts, as well as the lnk dependences on temperature calculated according to the Arrhenius equation. The obtained data show that all prepared catalysts are active in the $NaBH_4$ hydrolysis reaction. It was found that with increasing temperature from 303 to 343 K, the hydrogen generation rate increases. All multicomponent catalysts exhibit higher HGR compared to pure single-component catalysts.

By discussing each pair of catalysts separately, several insights can be drawn. The results of the catalytic activity of the prepared ternary $Ni_{9.81}Co_{90.18}Mn_{0.01}$/Cu and $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$/Cu catalysts in the $NaBH_4$ hydrolysis

reaction for hydrogen generation are presented in Figure 44 *(p. 75)*. As can be seen from the results, the incorporation of cobalt into $Ni_{99.84}Mn_{0.16}$/Cu significantly reduces the activation energy of the ternary $Ni_{9.81}Co_{90.18}Mn_{0.01}$/Cu catalyst compared to the $Ni_{99.84}Mn_{0.16}$/Cu catalyst. The activation energies of the newly formed catalysts can be arranged in decreasing order: $Ni_{99.84}Mn_{0.16}$/Cu (66.14 kJ mol^{-1}) > $Ni_{9.81}Co_{90.18}Mn_{0.01}$/Cu (58.78 kJ mol^{-1}) > $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$/Cu (48.3 kJ mol^{-1}). The ternary catalysts also exhibit higher HGR in the temperature range of 303–343 K. At the lowest working solution temperature (303 K), the addition of Co accelerates the hydrogen generation by 6 times compared to the $Ni_{99.84}Mn_{0.16}$/Cu catalyst. The HGR of the $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$/Cu catalyst is almost 1.8 times higher than that of the $Ni_{9.81}Co_{90.18}Mn_{0.01}$/Cu catalyst. At the highest temperature (343 K), the incorporation of cobalt into the $Ni_{99.84}Mn_{0.16}$ coating increases the hydrogen generation by almost 4 times. In this case, the HGR of the $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$/Cu catalyst is 1.2 times higher than that of the $Ni_{9.81}Co_{90.18}Mn_{0.01}$/Cu catalyst. In order to obtain a four-component catalyst, all four metals–Ni, Co, Mn, Mo–were combined and the $Ni_{7.95}Co_{84.71}Mo_{7.33}Mn_{0.01}$/Cu catalyst was formed. This turned out to be a significant decision, since the Co-deposition of all metals in one coating allowed the creation of one of the most efficient catalysts for the $NaBH_4$ hydrolysis reaction studied in this work. Based on Figure 44 *(p. 75)*, it was found that the activation energy of the $Ni_{7.95}Co_{84.71}Mo_{7.33}Mn_{0.01}$/Cu catalyst is 45.3 kJ mol^{-1} – one of the lowest of all the catalysts studied. In addition, this catalyst also has the highest catalytic activity, which is described in this work. In the hydrogen generation study in the temperature range of 303–343 K, the HGR is equal to 3.08–23.57 mL min^{-1} and this is the highest H_2 generation rate achieved. At the lowest temperature (303 K), the $Ni_{7.95}Co_{84.71}Mo_{7.33}Mn_{0.01}$/Cu catalyst was characterized by 0.8 times and 2.3 times higher catalytic efficiency in the hydrogen generation reaction than the $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$/Cu and $Ni_{9.81}Co_{90.18}Mn_{0.01}$/Cu catalysts, respectively. Meanwhile, at the highest temperature (343 K), this catalyst demonstrated 5% and 28% higher activity compared to $Ni_8Co_{82}Mo_{10}$/Cu and $Ni_{9.81}Co_{90.18}Mn_{0.01}$/Cu, respectively. Such improved catalytic activity can be attributed to the large specific surface area characteristic of the cauliflower-type nanostructure and the synergistic effect of metal interaction in the catalyst.

When comparing the NiMo/Cu catalysts (*pp. 80–81,* Fig. 45 and 46*)*, it was found that the catalyst with the highest molybdenum content had the highest catalytic activity–the water generation rate varied from 0.4 to 6.48 L min^{-1} g_{kat}^{-1} in the temperature range of 303–343 K. It was also found that by increasing the temperature of the reaction medium from 303 to 343 K, the

HGR increased by as much as 22 times. Figures 45a′,b′ and 46a′–c′ *(pp. 80–81)* show the temperature dependences of lnk calculated for all the catalysts studied according to the Arrhenius equation, which are called Arrhenius dependences. It was found that the reaction activation energy increases with increasing molybdenum content in the catalyst. The lowest activation energy value (52.26 kJ mol^{-1}) was obtained with the $Ni_{99}Mo_1$/Cu catalyst, but this catalyst also had the lowest HGR (0.23–2.72 L min^{-1} g_{kat}^{-1}) in the studied temperature range. Although the $Ni_{99}Mo_1$/Cu catalyst requires the least energy to initiate the reaction, its overall catalytic efficiency in terms of hydrogen generation is the lowest compared to catalysts with higher molybdenum content. The highest amount of hydrogen was obtained using the $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu catalyst, although its activation energy reached 60.49 kJ mol^{-1}. When increasing the temperature from 303 to 343 K, the HGR of the $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu catalyst charged from 0.40 to 6.48 L min^{-1} g_{kat}^{-1}. In general, it was found that all the tested catalysts–$Ni_{99}Mo_1$/Cu, $Ni_{95}Mo_5$/Cu, $Ni_{90}Mo_{10}$/Cu, $Ni_{85}Mo_{15}$/Cu, and $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu–exhibited catalytic activity in the hydrolysis reaction of sodium borohydride. However, the $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu catalyst demonstrated higher catalytic efficiency in the hydrogen generation process: at the lowest temperature tested (303 K), its efficiency was 19%, 13%, 33%, and 43% higher, respectively, compared to $Ni_{85}Mo_{15}$/Cu, $Ni_{90}Mo_{10}$/Cu, $Ni_{95}Mo_5$/Cu, and $Ni_{99}Mo_1$/Cu. When the reaction solution temperature was maintained at 343 K, the $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu catalyst exhibited significantly higher catalytic efficiency in the hydrogen generation process–its values were 13%, 16%, 39%, and 58% higher than those of $Ni_{85}Mo_{15}$/Cu, $Ni_{90}Mo_{10}$/Cu, $Ni_{95}Mo_5$/Cu, and $Ni_{99}Mo_1$/Cu, respectively.

For all the NiCo/Cu catalysts studied (*pp. 84–85*, Fig. 47 and 48), the increase in temperature leads to a significant increase in the hydrogen generation rate. When the temperature is increased from 303 to 343 K, the HGR values of the $Ni_{96}Co_4$/Cu catalyst vary from 0.31 to 5.09 mL min^{-1}, $Ni_{90}Co_{10}$/Cu from 0.42 to 5.73 mL min^{-1}, $Ni_{80}Co_{20}$/Cu from 0.56 to 8.30 mL min^{-1}, and $Ni_{90}Co_{10}$/Cu from 1.46 to 15.61 mL min^{-1}. The HGR values were also normalized to the catalyst mass (L min^{-1} g_{kat}^{-1}), taking into account the Ni and Co components determined by the ICP–OES method. In addition to the influence of temperature, the catalytic activity is significantly affected by the chemical composition of the coatings. As the cobalt content in the catalyst increases, the HGR increases systematically. At 303 K, the HGR of the $Ni_{10}Co_{90}$/Cu catalyst is approximately 5 times higher than that of the $Ni_{96}Co_4$ coating, which indicates a positive effect of cobalt incorporation. In order to assess the role of cobalt in more detail, the catalytic properties of the NiCo coatings were compared with the results of the monometallic Ni/Cu and

Co/Cu catalysts (*p. 74*, Fig. 43). It was found that the introduction of a small amount of cobalt ($Ni_{96}Co_4$/Cu) increases the HGR by about 1.5 times over the entire temperature range compared to the Ni/Cu catalyst. This effect is associated with a higher density of catalytically active centers and the synergistic interaction of Ni and Co. Coatings with a high cobalt content (80–90 wt.%) exhibit even higher activity–their HGR is up to 2 times higher than that of Co/Cu and up to 6 times higher than that of Ni/Cu catalysts, although the total cobalt content remains lower than in monometallic systems.

The analysis of the activation energies of $Ni_{96}Co_4$/Cu, $Ni_{90}Co_{10}$/Cu, $Ni_{80}Co_{20}$/Cu, $Ni_{20}Co_{80}$/Cu, and $Ni_{10}Co_{90}$/Cu catalysts showed a consistent decrease in E_a from 63.81 to 52.5 kJ mol^{-1} with increasing cobalt content. This confirms that the addition of cobalt facilitates the $NaBH_4$ hydrolysis reaction. Compared with monometallic catalysts, it was found that even a small amount of cobalt reduces the activation energy of the Ni/Cu catalyst in the reaction from 67.9 to 63.81 kJ mol^{-1}. In addition, the $Ni_{10}Co_{90}$/Cu catalyst has a lower E_a value than Co/Cu, which confirms the positive effect of the bimetallic system. Although cobalt has a higher catalytic activity than nickel, its stability in alkaline media is lower.

The results obtained show that all prepared catalysts–$Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu, $Ni_{93}Mo_1W_6$/Cu, $Ni_{91}Mo_1W_8$/Cu, $Ni_{88}Mo_1W_{11}$/Cu, and $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu–are active in the $NaBH_4$ hydrolysis reaction (*pp. 90–91*, Fig. 49 and 50). In addition, it was found that with increasing tungsten mass fraction in the catalyst, the hydrogen generation rate decreases. It was shown that the ternary catalyst with the lowest tungsten content, i.e., $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu, exhibits a higher HGR compared to others with a higher W content–$Ni_{93}Mo_1W_6$/Cu, $Ni_{91}Mo_1W_8$/Cu, and $Ni_{88}Mo_1W_{11}$/Cu. It was found that the $Ni_{88}Mo_1W_{11}$/Cu catalyst exhibits the lowest catalytic activity, but, nevertheless, the quarternary $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu catalyst exibits the highest. The obtained data show that the incorporation of a smaller amount of W (about 3–6 wt.%) into NiMo coatings increases the catalytic activity in the H_2 generation process. The incorporation of Co into the NiMoW coating significantly improves its catalytic properties and H_2 generation efficiency. In addition, it has been proven that a lower activation energy leads to a more intense hydrogen generation. After generating the activation energy values, the studied catalysts are arranged in decreasing order: $Ni_{88}Mo_1W_{11}$/Cu > $Ni_{91}Mo_1W_8$/Cu > $Ni_{93}Mo_1W_6$/Cu > $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu > $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu, and their activation energy values are 62.76, 60.22, 54.84, 52.01, and 38.22 kJ mol^{-1}, respectively.

Finally, the hydrogen generation rate was expressed as a function of temperature. Figure 51 *(p. 94)* shows the temperature dependence of the H_2

generation rate after 60 min using $NaBH_4$ solution catalyzed by the tested catalysts. The temperatures were chosen to be the same as those used for hydrogen generation measurements: 303, 313, 323, 333, and 343 K. It was observed that all the catalysts obtained by the chemical deposition method exhibit good catalytic activity. It can be seen that with increasing working temperature of the solution, more hydrogen is generated for all catalysts. The W- or CoW-modified NiMo coating, as expected, demonstrated better results than the NiMo/Cu catalysts. However, the quarternary $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu catalyst outperformed all ternary catalysts containing tungsten. The obtained results show that the inclusion of tungsten reduces the particle size, which increases the specific surface area and the number of active sites of the catalyst.

Summarizing the results of all catalysts formed in this work, we can distinguish five Ni-based and five Co-based alloy coating catalysts with the highest catalytic activity for the $NaBH_4$ hydrolysis reaction (*p. 98*, Tables 24 and 25) and the lowest activation energy (*p. 99*, Tables 26 and 27).

3.3. Catalyst Stability Studies

The results of the study showed that several of the investigated catalysts were particularly effective in catalyzing the hydrolysis reaction of $NaBH_4$, resulting in the highest volume of released hydrogen. Considering the fundamental importance of these catalysts for the practical application of hydrogen generation systems, studies of their stability and reusability were carried out. Stability tests were performed by reusing and evaluating the activity of $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu, $Ni_{10}Co_{90}$/Cu, $Ni_{7.95}Co_{84.71}Mo_{7.33}Mn_{0.01}$/Cu, $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu, and $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu catalysts in five hydrogen generation cycles. After each cycle, the catalysts were washed several times with deionized water to remove possible accumulated sodium borate that could clog the active sites, then dried and reused. It was observed that the catalytic activity of the studied catalysts varies slightly. The HGR of $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu catalyst decreases from 1.32 to 1.22 mL min^{-1}, $Ni_{10}Co_{90}$/Cu from 5.58 to 4.91 mL min^{-1}, $Ni_{7.95}Co_{84.71}Mo_{7.33}Mn_{0.01}$/Cu from 8.99 to 8.67 mL min^{-1}, $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu from 1.96 to 1.74 mL min^{-1}, and $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu from 4.59 to 4.16 mL min^{-1}. After the fifth cycle, the $Ni_{80}Mo_{20}$/Cu catalyst retains 93.1%, $Ni_{10}Co_{90}$/Cu 87.5%, $Ni_{7.95}Co_{84.71}Mo_{7.33}Mn_{0.01}$/Cu 96.5%, $Ni_{96}Mo_1W_3$/Cu 89.1%, and $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu 90.7% of the initial catalytic activity of $NaBH_4$ in the hydrolysis reaction. After repeated use tests, the stability of the catalysts remains greater than 85%, therefore the coatings

obtained by chemical metal deposition show sufficient repeated stability in the $NaBH_4$ hydrolysis reaction.

CONCLUSIONS

1. By applying the chemical metal deposition method and using morpholine borane as a reducing agent, single-component, binary, ternary and quarternary component Ni-based catalytic coatings were formed on a Cu surface.
2. ICP–OES analysis showed that by varying the chemical deposition conditions, it is possible to control the content of Ni, Co, Mo and W in the coatings over a wide range of concentrations; however, the incorporation of Mn remains limited.
3. It was found that the formed coatings consist of particles ranging in size from 0.1 to 3.5 µm, which form agglomerates, and exhibit a compact and relatively uniform microstructure on the Cu surface.
4. It was found that the $Ni_{80}Mo_{20}$, $Ni_{80}Co_{20}$, $Ni_{20}Co_{80}$, and $Ni_{10}Co_{90}$ catalysts formed on the Cu surface exhibit higher catalytic activity for the $NaBH_4$ hydrolysis reaction than the Ni/Cu catalyst.
5. The highest catalytic activity for the $NaBH_4$ hydrolysis reaction was exhibited by multicomponent coatings, which are characterized by high hydrogen generation rates and low reaction activation energies. The most active catalysts were $Ni_{70}Co_{19}Mo_1W_{10}$/Cu (HGR – 13.00 mL min^{-1}, E_a – 38.22 kJ mol^{-1}) and $Ni_{7.95}Co_{84.71}Mo_{7.33}Mn_{0.01}$/Cu (HGR – 23.57 mL min^{-1}, E_a – 45.33 kJ min^{-1}). Their enhanced catalytic activity is attributed to synergistic metal interactions.
6. After five reuse cycles, the activity of the catalysts studied remained higher than 85%, therefore, the chemically deposited coatings exhibit sufficient stability in the $NaBH_4$ hydrolysis reaction.
7. The most promising catalytic coatings developed in this study have the potential to be used as base-metal catalysts in hydrogen generation systems.

TRUMPOS ŽINIOS APIE DISERTANTĄ

Vardas	Gitana
Pavardė	Valeckytė
Išsilavinimas	
2004–2016 m.	Vilniaus Tuskulėnų gimnazija, Vidurinis išsilavinimas
2016–2020 m.	Vilniaus universitetas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Chemijos bakalauro laipsnis
2020–2022 m.	Vilniaus universitetas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Fizinių mokslų magistro laipsnis
2022–2026 m.	Fizinių ir technologijos mokslų centras, Chemijos krypties doktorantūros studijos
Profesinė veikla	
2021 07–11	Specialistė Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas
2021–2022 m.	Inžinierė Fizinių ir technologijos mokslų centras, Katalizės skyrius
2022–2024 m.	Vyresnioji inžinierė Fizinių ir technologijos mokslų centras, Katalizės skyrius
Nuo 2024 m.	Jaunesnioji mokslo darbuotoja Fizinių ir technologijos mokslų centras, Katalizės skyrius

PADĖKA

Nuoširdžiai dėkoju visiems, padėjusiems ir palaikiusiems mane per visus doktorantūros studijų metus.

Dėkoju šeimai už suteiktą galimybę mokytis, tobulėti, siekti savo tikslų, bei skatinimą nuolat žengti pirmyn.

Dėkoju savo darbo vadovei dr. Zitai Sukackienei už galimybę dirbti drauge, pasitikėjimą, pamokas ir patarimus rengiant disertacinį darbą.

Dėkoju dr. Loretai Tamašauskaitei Tamašiūnaitei už padrąsinimą studijuoti doktorantūroje, suteiktą galimybę dirbti Katalizės skyriuje bei naudingus patarimus ir pastabas rengiant disertacinį darbą.

Dėkoju dr. Aldonai Balčiūnaitei už suteiktas žinias bei pagalbą mokantis dirbti su SEM, EDS ir XRD įranga.

Dėkoju Lietuvos mokslų tarybai už doktorantūros studijų metu suteiktą finansavimą akademinėms išvykoms.

Dėkoju dr. Sukomol Barua už draugiškumą ir kvietimą kartu vykti į mano pirmąją tarptautinę konferenciją užsienyje.

Dėkoju dr. Jūratei Vaičiūnienei už atliktus ICP–OES tyrimus.

Dėkoju dr. Tomui Murauskui už atliktus XPS tyrimus.

Dėkoju dr. Virginijai Kepenienei už vertingas idėjas ir pagalbą rengiant publikacijas.

Dėkoju visiems kolegoms už pagalbą ir palaikymą per visus studijų metus.

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

Leidiniuose, įtrauktuose į Clarivate Analytics Web of Science sąrašą disertacijos tema:

1. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, L. Šimkus, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. *„Tungsten-Promoted Nickel–Molybdenum Catalysts Prepared by Electroless Deposition for Borohydride Hydrolysis“. Coatings* **2026,** *16* (7), 754, Q2, IF 3.2. https://doi.org/10.3390/coatings16070754
2. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, V. Kepenienė, R. Šakickaitė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, J. Stupakova, E. Norkus. *„Reusable NiCo/Cu Catalysts for Sustainable Hydrogen Generation“. Materials* **2026,** *19* (5), 852, Q2, IF 3.2. https://doi.org/10.3390/ma19050852
3. Z. Sukackienė, **G. Valeckytė,** V. Kepenienė, I. Stalnionienė, V. Jasulaitienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, V. Pakštas, E. Norkus. *„The Dependence of NiMo/Cu Catalyst Composition on its Catalytic activity in Sodium Borohydride Hydrolysis Reactions“. Materials* **2024,** *17* (17), 4353, Q2, IF 3.2. https://doi.org/10.3390/ma17174353
4. Z. Sukackienė, **G. Valeckytė,** V. Kepenienė, I. Stalnionienė, V. Jasulaitienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamšauskaitė-Tamašiūnaitė, G. Stalnionis, E. Norkus. *„Non-Precious Metals Catalysts for Hydrogen Generation“. Coatings* **2023,** *13* (10), 1740, Q2, IF 2.9. https://doi.org/10.3390/coatings13101740

Leidiniuose, įtrauktuose į Clarivate Analytics Web of Science sąrašą ne disertacijos tema:

1. R. Šakickaitė, Z. Sukackienė, V. Kepenienė, A. Balčiūnaitė, R. Stagniūnaitė, **G. Valeckytė,** L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė. *„Ternary Nickel–Iron–Phosphorus (NiFeP) Electrocatalysts for Alkaline Water Splitting“. Electrochem* **2025,** *6* (3), 30, Q2. https://doi.org/10.3390/electrochem6030030

KONFERENCIJŲ PRANEŠIMŲ TEZĖS
(disertacijos tema)

1. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. *„Four-component nickel-based catalyst for efficient hydrolysis of sodium borohydride“,* **GREEN IUPAC 2026,** rugsėjo 8–12 d, Lisabona, Portugalija, (2026). Santrauka priimta.
2. Z. Sukackienė, **G. Valeckytė,** L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, J. Stupakova, *„Ni-based bimetallic catalysts for sodium borohydride hydrolysis“,* **Open readings 2026,** balandžio 27–30 d., Vilnius, Lietuva, P2-68, (2026), p. 310. ISSN 3030-2463.
3. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, J. Stupakova, *„Efektyvūs nikelio pagrindo katalizatoriai vandenilio generavimui“*, **Chemija ir geomokslai 2026,** kovo 20 d., Vilnius, Lietuva, P67, (2026), p. 93. eISSN: 3030-0312.
4. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. *„Nikelio-kobalto dangų cheminis nusodinimas ir taikymas vandenilio generavimui“*, **FizTeCh2025,** spalio 21–22 d., Vilnius, Lietuva, O33, (2025), p. 33. (ŽODINIS PRANEŠIMAS).
5. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. *„Efficient Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Using Nickel-Based Catalysts“*, **EcoBalt2025,** spalio 8–10 d., Vilnius, Lietuva, P55, (2025), p. 137.
6. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. *„Unique nickel catalysts for borohydride hydrolysis“*, **Advanced materials and technologies 2025,** rugpjūčio 25–29 d., Palanga, Lietuva, P103, (2025), p. 148. ISSN 2669-1930.
7. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. *„Characterisation of NiCo catalysts produced via electroless deposition method“*, **Grotthuss 2025,** birželio 4–6 d., Vilnius, Lietuva, P-008, (2025).
8. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. *„Synthesis and Characterization of Nickel Cobalt Catalysts“*, **ICEC 2025,** birželio 2–5 d., Isola delle Femmine, Sicilija, Italija, P2-42, (2025), p. 721–722. ISBN 979-12-210-9763-4.
9. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. *„Nickel cobalt catalysts for hydrogen generation“*, **Open readings 2025,** gegužės 13–16 d., Vilnius, Lietuva, P4-18, (2025), p. 430. ISSN 3030-2463.

10. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. *„Nikelio ir jo lydinių katalizinių savybių įvertinimas $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai“*, **Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai 2025,** balandžio 11 d., Vilnius, Lietuva, P5, (2025).
11. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. *„Ni–Mo–W katalizatoriai vandenilio generavimui“*, **Chemija ir geomokslai 2025,** kovo 14 d., Vilnius, Lietuva, P89, (2025), p. 113. eISSN: 3030-0312.
12. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, V. Kepenienė, I. Stalnionienė, V. Jasulaitienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, V. Pakštas, E. Norkus. *„Nikelio ir jo lydinių cheminis nusodinimas ir taikymas“*, **FizTeCh2024,** spalio 15–17 d., Vilnius, Lietuva, O1, (2024), p. 5. (ŽODINIS PRANEŠIMAS).
13. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, V. Kepenienė, I. Stalnionienė, V. Jasulaitienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, G. Stalnionis, E. Norkus. *„Hydrogen generation from an alkaline $NaBH_4$ solution using different nickel catalysts“*, **Advanced materials and technologies 2024,** rugpjūčio 26–30 d., Palanga, Lietuva, P75, (2024), p. 112. ISSN 2669-1930.
14. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, V. Kepenienė, I. Stalnionienė, V. Jasulaitienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, G. Stalnionis, E. Norkus. *„Nickel catalysts for hydrogen generation“*, **Electrocatalysis 2024,** gegužės 22–24 d., Niurnbergas, Vokietija, P002, (2024).
15. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, J. Vaičiūnienė, I. Stalnionienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. *„NiMo/Cu katalizatoriai vandenilio generavimui“*, **Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai 2024,** gegužės 14 d., Vilnius, Lietuva, P10, (2024).
16. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, V. Kepenienė, I. Stalnionienė, V. Jasulaitienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, G. Stalnionis, E. Norkus. *„Nickel catalysts for hydrogen generation“*, **Open readings 2024,** balandžio 23–26 d., Vilnius, Lietuva, P2-54, (2024), p. 251. ISBN 978-609-07-1051-7.
17. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, G. Stalnionis, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. *„Nikelio molibdeno katalizatoriai vandenilio generavimui“,* **Chemija ir geomokslai 2024,** kovo 22 d., Vilnius, Lietuva, P73, (2024), p. 99. eISSN: 3030-0312.

18. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, G. Stalnionis, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. *„Synthesis and characterisation of nickel ant its alloys“*, **FizTeCh2023,** spalio 18–19 d., Vilnius, Lietuva, P13, (2023), p. 66.

KONFERENCIJŲ PRANEŠIMŲ TEZĖS
(ne disertacijos tema)

1. H. Amber, **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, *„Composition-Driven Synergistic Enhancement of NiCo Electrocatalysts for High-Efficiency Alkaline Overall Water Splitting“,* **ECCS 2026,** rugsėjo 22–24 d., Online, (2026), Santrauka priimta.
2. L. Šimkus, **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, *„Synthesis and characterization of nickel tungsten catalyst“*, **Open readings 2026,** balandžio 27–30 d., Vilnius, Lietuva, P3-30, (2026), p. 386. ISSN 3030-2463.
3. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, *„Nickel Tungsten Catalyst for Hydrogen Generation“*, **Open readings 2026,** balandžio 27–30 d., Vilnius, Lietuva, P2-69, (2026), p. 310. ISSN 3030-2463.
4. **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, *„Nikelio volframo katalizatorių katalizinio aktyvumo įvertinimas $NaBH_4$ hidrolizės reakcijai“*, **Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai 2026,** balandžio 17 d., Vilnius, Lietuva, P2, (2026).
5. H. Amber, **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, *„High-performance NiCo/Cu bifunctional electrocatalysts for alkaline overall water splitting“*, **Chemija ir geomokslai 2026,** kovo 20 d., Vilnius, Lietuva, P1, (2026), p. 27. eISSN: 3030-0312.
6. H. Amber, **G. Valeckytė,** Z. Sukackienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, *„Sustainable hydrogen generation: high-performance nickel-cobalt alloy electrocatalysts for alkaline overall water splitting“*, **Ecobalt2025,** spalio 8–10 d., Vilnius, Lietuva, P80, (2025), p. 108.

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt
bookshop.vu.lt, journals.vu.lt
Tiražas 20 egz.