https://doi.org/10.15388/vu.thesis.994
https://orcid.org/0009-0004-9355-1385

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Virginija Ulevičienė

Iš bioatliekų gauti anglies katalizatoriai žemos temperatūros kuro elementams

DAKTARO DISERTACIJA

Gamtos mokslai,
Chemija (N 003)

VILNIUS 2026

Disertacija rengta 2022–2026 metais Fizinių ir technologijos mokslų centre.
Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba (Parama išvykoms – P-DAK-25-138).

Mokslinė vadovė – dr. Loreta Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija, N 003)

Gynimo taryba:
Pirmininkas – dr. Simonas Ramanavičius (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija, N 003).
Nariai:
prof. dr. Ingrida Ancutienė (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003)
dr. Jolanta Rousseau (Artois universitetas (Prancūzija), gamtos mokslai, chemija, N 003),
dr. Zita Sukackienė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija, N 003),
prof. dr. Vida Vičkačkaitė (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2026 m. spalio mėn. 26 d. 13 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.994
https://orcid.org/0009-0004-9355-1385

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Virginija Ulevičienė

Biomass Derived Carbon Catalysts for Low-Temperature Fuel Cells

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 (mobility funding – P-DAK-25-138).

Academic Supervisor – Dr. Loreta Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė (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 – Dr. Simonas Ramanavičius (Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Chemistry, N 003).

.

Members:

Prof. Dr. Ingrida Ancutienė (Kaunas University of Technology, Natural Sciences, Chemistry, N 003),

Dr. Jolanta Rousseau (Artois University (France), Natural Sciences, Chemistry, N 003),

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

Prof. Dr. Vida Vičkačkaitė (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry, N 003).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 1pm. on 26th of October 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

SANTRUMPOS

AWC	Aktyvuotos anglies katalizatorius
AWC–M–N	Azotu ir metalu dopuotas aktyvuotos anglies katalizatorius
AWC–N	Azotu dopuotas aktyvuotos anglies katalizatorius
BET	Brunauer–Emmett–Tellerio metodas
CA	Chronoamperometrija
CV	Ciklinė voltamperometrija
DCDA	Diciandiamidas
DFT	Tankio funkcinės teorijos metodas
DMF	Dimetilformamidas
DR	Dubinin–Radushkevich metodas
GC	Stikliškosios anglies elektrodas
HzOR	Hidrazino oksidacijos reakcija
LSV	Linijinio skleidimo voltamperometrija
N_2H_4–H_2O_2	Tiesioginiai hidrazino–vandenilio peroksido kuro elementai
SEM	Skenuojanti elektronų mikroskopija
SHE	Standartinis vandenilio elektrodas
THKE	Tiesioginiai hidrazino kuro elementai
Vt	Bendras porų tūris
XPS	Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija
XRD	Rentgeno spindulių difrakcija

TURINYS

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS 8
LIST OF FIGURES 11
LENTELIŲ SĄRAŠAS 13
LIST OF TABLES 13
ĮVADAS 14
1. LITERATŪROS APŽVALGA 18
1.1. Bioatliekų panaudojimas kuro elementų gamybai 19
1.2. Kuro elementai 24
1.2.1. Tiesioginiai hidrazino kuro elementai 29
1.2.2. Netauriųjų metalų pagrindo katalizatoriai hidrazino oksidacijos reakcijai 32
2. EKSPERIMENTŲ METODIKA 35
2.1. Medžiagos, reagentai ir tirpalai 35
2.2. Katalizatorių sintezė 35
2.2.1. AWC katalizatoriaus sintezė 35
2.2.2. AWC–N katalizatoriaus sintezė 35
2.2.3. AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių sintezė 36
2.2.4. Katalizatorių paviršiaus charakterizavimas 36
2.2.5. Elektrocheminiai matavimai 37
2.2.6. N_2H_4–H_2O_2 kuro elemento testavimas 38
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS 39
3.1. Katalizatorių paviršiaus morfologijos, struktūros ir sudėties charakterizavimas 39
3.2. Katalizatorių elektrokatalizinio aktyvumo įvertinimas hidrazino oksidacijos reakcijai 58
3.3. Hidrazino oksidacijos reakcijos kinetinių parametrų tyrimas 64
3.4. AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių stabilumo tyrimai 70
3.5. AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių aktyvumo N_2H_4–H_2O_2 kuro elemente tyrimas 71

IŠVADOS 77
LITERATŪROS SĄRAŠAS 78
SUMMARY 86
1. INTRODUCTION 86
2. EXPERIMENTAL 90
3. RESULTS AND DISCUSSIONS 93
3.1 Characterization of catalysts 93
3.2. Electrochemical characterization 103
3.3. N_2H_4–H_2O_2 fuel cell test experiments 110
CONCLUSIONS 114
Information about the author 115
PADĖKA 116
PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS 117
STRAIPSNIAI 117
KONFERENCIJOS PRANEŠIMŲ TEZĖS 118

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. Tvari ir atsinaujinanti energija [1,2,3]. 18

2 pav. Skirtingos azoto konfigūracijos anglies struktūroje. 21

3 pav. Cheminio ir fizikinio aktyvavimo metodų palyginimas [9]. 22

4 pav. Laboratorinio vandenilio kuro elemento prototipo schema [26,29].. 25

5 pav. Kuro elementų pritaikymas (Generuota su DI ChatGPT-5.5 [27]). .. 27

6 pav. Skirtingų kuro elementų tipų veikimo principo schema [37]. 29

7 pav. Tiesioginio hidrazino kuro elemento veikimo schema šarminėje terpėje (Schema sudaryta autoriaus pagal [37], naudojant ChatGPT-5.5.). 31

8 pav. *Katalizatorių sintezės schema.* 36

9 pav. SEM vaizdai: AWC (a), AWC–N (b), AWC–Ni–N (c), AWC–Cu–N (d) ir AWC–Co–N (e) katalizatorių, esant skirtingiems didinimams. 40

10 pav. Katalizatorių galima struktūra. 42

11 pav. AWC–Ni–N (a), AWC–Cu–N (b) ir AWC–Co–N (c) katalizatorių EDX spektrai. 43

12 pav. Azoto (N_2) adsorbcijos-desorbcijos izotermos esant 77 K temperatūrai (a) ir porų dydžio pasiskirstymo kreivės (b), apskaičiuotos iš atitinkamų izotermų taikant tankio funkcinės teorijos (DFT) metodą. 44

13 pav. Anglies pagrindu sukurtų mėginių Ramano spektrai: AWC (a), AWC–N (b), AWC–Ni–N (c) AWC–Cu–N (d) ir AWC–Co–N (e). Intensyvumai normalizuoti G juostos intensyvumo atžvilgiu. Aiškumo dėlei spektrai pateikiami vertikaliai. Sužadinimo bangos ilgis – 532 nm. 46

14 pav. Bendros elementinės sudėties AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių spektrai. 48

15 pav. AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių aukštos skiriamosios gebos XPS C 1s spektrai. 49

16 pav. AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių aukštos skiriamosios gebos XPS O 1s spektrai. 50

17 pav. AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių aukštos skiriamosios gebos XPS N 1s spektrai. 53

18 pav. AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių aukštos skiriamosios gebos XPS Ni 2p (a), Cu 2p (b) ir Co 2p (c) spektrai. 55

19 pav. *XRD difraktogramos AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių.* 57

20 pav. Ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant AWC (a) ir AWC–N (b) katalizatorių 0,05 M N_2H_4 + 1 M KOH tirpale ir 1 M KOH tirpale, kai ν = 50 mV s^{-1}, T = 25 °C. 58

21 pav. Ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant AWC–Ni–N (a), AWC–Cu–N (b) ir AWC–Co–N (c) katalizatorių 0,05 M N_2H_4 + 1 M KOH tirpale ir 1 M KOH tirpale, kai ν = 50 mV s^{-1}, T = 25 °C. 60

22 pav. AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių anodinio skleidimo voltamperogramos 0,05 M N_2H_4 + 1 M KOH tirpale (ν = 50 mV s^{-1}, T = 25 °C). Diagramoje pažymėti hidrazino oksidacijos reakcijos pradžios ir oksidacijos smailės potencialai. 63

23 pav. AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių LSV, užrašytos skirtingų (25–100 mM) N_2H_4 koncentracijų 1 M KOH tirpale (ν = 50 mV s^{-1}, T = 25 °C). Įterptiniuose grafikuose pateiktos log(j) priklausomybės nuo log(C). (f) stulpelinė diagrama j_{100}/j_{25}. 65

24 pav. AWC (a) ir AWC–N (b) katalizatorių LSV, užrašytos 0,05 M N_2H_4 + 1 M KOH tirpale, kai ν = 10–50 mV s^{-1}, T = 25 °C). (a′, b′) pateiktos tiesinės $j_{smailė}$ priklausomybės nuo skleidimo greičio (ν), o (a″, b″) – $j_{smailė}$ priklausomybės nuo $\nu^{1/2}$, kartu su regresijos lygtimis ir koreliacijos koeficientais (R^2). 67

25 pav. AWC–Ni–N (a), AWC–Cu–N (b) ir AWC–Co–N (c) katalizatorių LSV, užrašytos 0,05 M N_2H_4 + 1 M KOH tirpale, kai ν = 10–50 mV s^{-1}, T = 25 °C). (a′, b′, c′) pateiktos tiesinės $j_{smailė}$ priklausomybės nuo skleidimo greičio (ν), o (a″, b″, c″) – $j_{smailė}$ priklausomybės nuo $\nu^{1/2}$, kartu su regresijos lygtimis ir koreliacijos koeficientais (R^2). 68

26 pav. Chronoamperogramos 0,05 M N_2H_4 + 1 M KOH tirpale, kai t = 20 h, T = 25 °C, E= –0,3 V (SCE) AWC, AWC–N, AWC–Ni–N katalizatoriams ir –0,4 V (SCE) AWC–Cu–N ir AWC–Co–N (c) katalizatoriams. 70

27 pav. *Celės poliarizacijos ir galios tankio kreivės tiesioginiame N_2H_4–H_2O_2 kuro elemente, naudojant AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorius kaip anodus/katodus. Anolitas – 1 M N_2H_4 + 1 M KOH, katolitas – 5 M H_2O_2 + 1,5 M HCl, T = 25°C.* 72

28 pav. Celės poliarizacijos ir galios tankio kreivės tiesioginio N_2H_4–H_2O_2 kuro elemento, naudojant AWC ir AWC–N katalizatorius kaip anodus / katodus. Anolitas – 1 M N_2H_4 + 1 M KOH, katolitas – 5 M H_2O_2 + 1,5 M HCl, T = 25–55ºC. 73

29 pav. Celės poliarizacijos ir galios tankio kreivės tiesioginio N_2H_4–H_2O_2 kuro elemento, naudojant AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorius kaip anodus / katodus. Anolitas – 1 M N_2H_4 + 1 M KOH, katolitas – 5 M H_2O_2 + 1,5 M HCl, T = 25–55ºC..... 74

27 pav. Celės poliarizacijos ir galios tankio kreivės tiesioginiame N_2H_4–H_2O_2 kuro elemente, naudojant AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorius kaip anodus/katodus. Anolitas – 1 M N_2H_4 + 1 M KOH, katolitas – 5 M H_2O_2 + 1,5 M HCl, T = 25ºC. 72

28 pav. Celės poliarizacijos ir galios tankio kreivės tiesioginio N_2H_4–H_2O_2 kuro elemento, naudojant AWC ir AWC–N katalizatorius kaip anodus / katodus. Anolitas – 1 M N_2H_4 + 1 M KOH, katolitas – 5 M H_2O_2 + 1,5 M HCl, T = 25–55ºC. 73

29 pav. Celės poliarizacijos ir galios tankio kreivės tiesioginio N_2H_4–H_2O_2 kuro elemento, naudojant AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorius kaip anodus / katodus. Anolitas – 1 M N_2H_4 + 1 M KOH, katolitas – 5 M H_2O_2 + 1,5 M HCl, T = 25–55ºC..... 74

LIST OF FIGURES

Fig. 1. SEM images of AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N and AWC–Co–N catalysts. 94

Fig. 2. EDX spectra of the AWC–Ni–N (a), AWC–Cu–N (b), and AWC–Co–N (c) catalysts. 95

Fig. 3. The nitrogen adsorption–desorption isotherms (**a**) and the corresponding pore-size distributions (**b**) for the investigated AWC-based samples were obtained using density functional theory analysis at 77 K. ... 96

Fig. 4 . Raman spectra of the AWC (a), AWC–N [49] (b), AWC–Ni–N (c), AWC–Cu–N (d) and AWC–Co–N (e) catalysts. Intensities are normalized to the intensity of the G band. The spectra are shifted vertically for clarity. The excitation wavelength is 532 nm (0.4 mW)..... 99

Fig. 5. The XPS survey spectra of AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts. 100

Fig. 6. The XRD survey spectra of AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts. 102

Fig. 7. LSVs of AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts recorded in 0.05 M N_2H_4 + 1 M KOH at 50 mV s^{-1}, T = 25°C. The onset potentials and oxidation peak potentials of the hydrazine oxidation reaction are indicated. 103

Fig. 8. LSVs of AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts recorded in 0.025-0.10 M N_2H_4 + 1 M KOH at 50 mV s^{-1}, T = 25°C. 105

Fig. 9. LSVs of AWC (a), and AWC–N (b) catalysts recorded in 0.05 M N_2H_4 + 1.0 M KOH at scan rates of 10–50 mV s^{-1} and 25 °C. Insets (a′, b′, c′) show the plots of j_{peak} versus scan rate (ν), while insets (a″, b″, c″) show the plots of j_{peak} versus $\nu^{1/2}$, including the corresponding regression equations and correlation coefficients (R^2). 107

Fig. 10. LSVs of AWC–Ni–N (a), AWC–Cu–N (b), and AWC–Co–N (c) catalysts recorded in 0.05 M N_2H_4 + 1.0 M KOH at scan rates of 10–50 mV s^{-1} and 25 °C. Insets (a′, b′, c′) show the plots of j_{peak} versus scan rate (ν), while insets (a″, b″, c″) show the plots of j_{peak} versus $\nu^{1/2}$, including the corresponding regression equations and correlation coefficients (R^2). 108

Fig. 11. CA curves of AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts measured in 0.05 M N_2H_4 + 1 M KOH..... 110

Fig. 12. Cell polarization and power density curves were obtained using AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts as the anode and cathode in a direct N_2H_4–H_2O_2 fuel cell with an anolyte consisting of 1 M N_2H_4 and 1 M KOH, and a catholyte consisting of 5 M H_2O_2 and 1.5 M HCl at 25 °C..... 111

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 lentelė. Pagrindinės aktyvuotos anglies savybės ir jų reikšmė elektrokatalizėje [6, 9]. 24

2 lentelė. Kuro elementų tipai ir jų pagrindinės charakteristikos [26, 30]. .. 26

3 lentelė. Pereinamųjų metalų pagrindo katalizatorių privalumai, trūkumai ir taikymas hidrazino oksidacijos reakcijoje. 34

4 lentelė. Katalizatorių poringos struktūros parametrai. 44

5 lentelė. AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių XPS C 1s, N 1s, O 1s ir Co 2p smailių priskyrimas. 51

6 lentelė. N_2H_4 oksidacijos kinetikos parametrų apibendrinimas AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatoriuose..... 69

7 lentelė. Tiesioginio N_2H_4–H_2O_2 kuro elemento parametrai, naudojant AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N anodo/katodo katalizatorius, esant 25–55°C temperatūrai. 75

LIST OF TABLES

Table 1. Porous structure parameters of the catalysts. 97

Table 2. Electrochemical parameters of the N_2H_4–H_2O_2 employing the AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N anode/cathode catalysts. 113

ĮVADAS

Didėjantis energijos išteklių poreikis ir su tuo susiję aplinkosauginiai iššūkiai skatina ieškoti naujų, tvarių ir efektyvių energijos konversijos technologijų. Tradicinės iškastinio kuro pagrindu veikiančios energijos sistemos yra vienas pagrindinių šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijų šaltinių. Vis daugiau dėmesio skiriama alternatyvių, mažiau aplinką teršiančių technologijų plėtrai. Šiame kontekste elektrocheminės energijos konversijos sistemos, ypač kuro elementai, laikomos perspektyviomis, galinčiomis užtikrinti aukštą energijos panaudojimo efektyvumą ir mažesnes emisijas.

Tarp įvairių kuro elementų tipų svarbią vietą užima tiesioginiai hidrazino kuro elementai (THKE), kuriuose hidrazinas (N_2H_4) naudojamas kaip kuras. THKE pasižymi aukšta teorine celės įtampa (apie 1,56 V), o hidrazino–vandenilio peroksido sistemose – ~2,03–2,93 V. N_2H_4 elektrocheminės oksidacijos metu susidaro tik azotas ir vanduo, todėl išvengiama anglies dioksido emisijos. Be to, naudojant vandenilio peroksidą kaip oksidatorių galima pasiekti dar didesnes teorines kuro elemento celės įtampos vertes, todėl N_2H_4–H_2O_2 kuro elementai vertinami kaip didelio efektyvumo energijos konversijos sistemos.

Nepaisant šių privalumų, praktinį hidrazino kuro elementų taikymą riboja lėta hidrazino oksidacijos reakcijos kinetika, dėl kurios mažėja sistemos efektyvumas. Todėl daug dėmesio skiriama elektrokatalizatorių, galinčių paspartinti šią reakciją, kūrimui ir tyrimams. Tradiciškai didelis katalizinis aktyvumas pasiekiamas naudojant tauriuosius metalus, tokius kaip platina ar paladis, tačiau jų didelė kaina, ribotas prieinamumas ir jautrumas reakcijos tarpinėms medžiagoms riboja platesnį jų praktinį taikymą.

Atsižvelgiant į šias problemas, aktyviai ieškoma alternatyvių, ekonomiškų ir aplinkosauginiu požiūriu patrauklių katalizinių sistemų. Viena iš perspektyvių krypčių, sparčiai plėtojamų tvarios energetikos ir žiedinės ekonomikos srityse, yra biomasės atliekų perdirbimas į didelės pridėtinės vertės funkcines medžiagas, skirtas energijos konversijos sistemoms. Siekiama žemės ūkio, miškininkystės, maisto atliekas, taip pat nuotekų dumblo ir pramonės biomasės šalutinius produktus paversti funkcinėmis medžiagomis, galinčiomis padidinti energijos gamybos, saugojimo ir konversijos efektyvumą. Tokios medžiagos pasižymi dideliu specifiniu paviršiaus plotu, išvystyta poringa struktūra ir gali būti gaunamos iš atsinaujinančių žaliavų, todėl atitinka žaliosios chemijos principus.

Anglies medžiagų modifikavimas heteroatomais, ypač azotu, leidžia keisti jų elektronines savybes ir formuoti kataliziškai aktyvius centrus. Papildomai įterpiant pereinamuosius metalus, tokius kaip nikelis, kobaltas ar

varis, gali susidaryti įvairios aktyvios struktūros, dažnai apibūdinamos kaip M–N–C tipo centrai, turintys reikšmingą įtaką elektrokataliziniam aktyvumui. Tokios medžiagos laikomos potencialiomis nebrangiomis alternatyvomis tauriesiems metalams, tačiau jų efektyvumas ir veikimo mechanizmai vis dar nėra pakankamai išsamiai ištirti.

Literatūroje pateikiami duomenys rodo, kad azotu dopuotos aktyvuotos anglies ir pereinamųjų metalų kompozitai yra perspektyvios medžiagos hidrazino oksidacijos reakcijai. Vis dėlto vis dar trūksta išsamių tyrimų, kuriuose būtų išsamiai nagrinėjamos iš biomasės gautos aktyvuotos anglies, dopuotos azotu ir pereinamaisiais metalais, elektrocheminės savybės bei jų pritaikymas tiesioginiuose hidrazino kuro elementuose. Ypač svarbu įvertinti, kaip skirtingi pereinamieji metalai veikia hidrazino oksidacijos reakcijos eigą, katalizinių sistemų aktyvumą ir kuro elementų eksploatacines charakteristikas.

Tyrimo tikslas

Šio darbo tikslas – suformuoti ir išsamiai apibūdinti iš medienos atliekų gautus anglies pagrindo katalizatorius, ištirti jų elektrochemines savybes ir įvertinti jų tinkamumą naudoti kaip anodo ir katodo elektrokatalizatorius tiesioginiuose hidrazino–vandenilio peroksido kuro elementuose.

Tyrimo uždaviniai

Siekiant įgyvendinti užsibrėžtą tikslą, formuluojami šie uždaviniai:

1. Ištirti iš medienos atliekų gautų anglies pagrindo katalizatorių struktūrą, morfologiją ir cheminę sudėtį, taikant skenuojančią elektronų mikroskopiją (SEM), Brunauerio–Emmetto–Tellerio (BET) paviršiaus ploto analizę, Rentgeno spindulių difrakciją (XRD), Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopiją (XPS), Ramano spektroskopiją.
2. Įvertinti katalizatorių elektrokatalizines savybes hidrazino oksidacijos reakcijai šarminėje terpėje, taikant elektrocheminius metodus: ciklinę voltamperometriją, linijinio skleidimo voltamperometriją ir chronoamperometriją.
3. Įvertinti aktyvuotos anglies (AWC), azotu dopuotos aktyvuotos anglies (AWC–N) bei azotu ir metalu dopuotos aktyvuotos anglies (AWC–M–N; M = Ni, Cu, Co) katalizatorių tinkamumą naudoti juos kaip anodo ir katodo elektrokatalizatorius hidrazino–vandenilio peroksido kuro elementuose, nustatant pagrindinius jų darbinius parametrus – celės įtampą ir galios tankį.

Darbo mokslinis naujumas

Didėjantis susidomėjimas tvaria ir aplinkai draugiška energetika skatina ieškoti naujų, efektyvių ir ekonomiškai patrauklių elektrokatalizatorių, galinčių būti pritaikomų alternatyvių energijos šaltinių technologijose. N_2H_4–H_2O_2 kuro elementai yra viena iš potencialių elektrocheminės energijos generavimo sistemų, nes jų veikimas gali būti grindžiamas greitomis elektrocheminėmis reakcijomis, o hidrazinas pasižymi didele teorine energine talpa. Vis dėlto praktinį šių kuro elementų pritaikymą riboja tinkamų, aktyvių, stabilių ir ekonomiškai priimtinų elektrokatalizatorių trūkumas. Šiame darbe pateikiamas biomasės kilmės anglies pagrindu sukurtų ir azotu bei pereinamaisiais metalais dopuotų elektrokatalizatorių tyrimas hidrazino oksidacijos reakcijoje ir N_2H_4–H_2O_2 kuro elementuose. Darbo mokslinį naujumą sudaro:

1. Sistemiškai įvertinta skirtingų pereinamųjų metalų (Ni, Cu, Co) ir azoto bendro dopavimo įtaka iš biomasės gautos aktyvuotos anglies elektrokatalizinėms savybėms hidrazino oksidacijos reakcijoje.
2. Parodyta, kad pereinamųjų metalų įterpimas lemia nevienodus, tačiau sistemingai pasireiškiančius hidrazino oksidacijos elektrokatalizinio aktyvumo pokyčius, leidžiančius nustatyti bendras šių metalų poveikio tendencijas.
3. Nustatyta, kad hidrazino oksidacijos reakcija tirtose sistemose vyksta mišriu kinetiniu režimu, kuriame reikšmingą vaidmenį atlieka tiek masės pernaša, tiek paviršiaus procesai.
4. Įvertintas biomasės kilmės, azotu ir metalais modifikuotų katalizatorių pritaikomumas tiesioginiuose N_2H_4–H_2O_2 kuro elementuose ir nustatyta jų sudėties įtaka eksploatacinėms charakteristikoms.

Šio darbo aktualumą taip pat lemia siekis pereiti nuo atskirų elektrokatalizatorių savybių vertinimo prie jų pritaikomumo N_2H_4–H_2O_2 kuro elementuose. Biomasės pagrindu pagamintų ir azotu bei pereinamaisiais metalais modifikuotų anglies medžiagų panaudojimas gali prisidėti prie pigesnių, tvaresnių ir efektyvesnių elektrokatalizatorių kūrimo. Todėl gauti rezultatai yra aktualūs plėtojant biomasės atliekų vertę didinančias technologijas, elektrocheminę energijos konversiją ir naujos kartos kuro elementų sistemas.

Ginami teiginiai

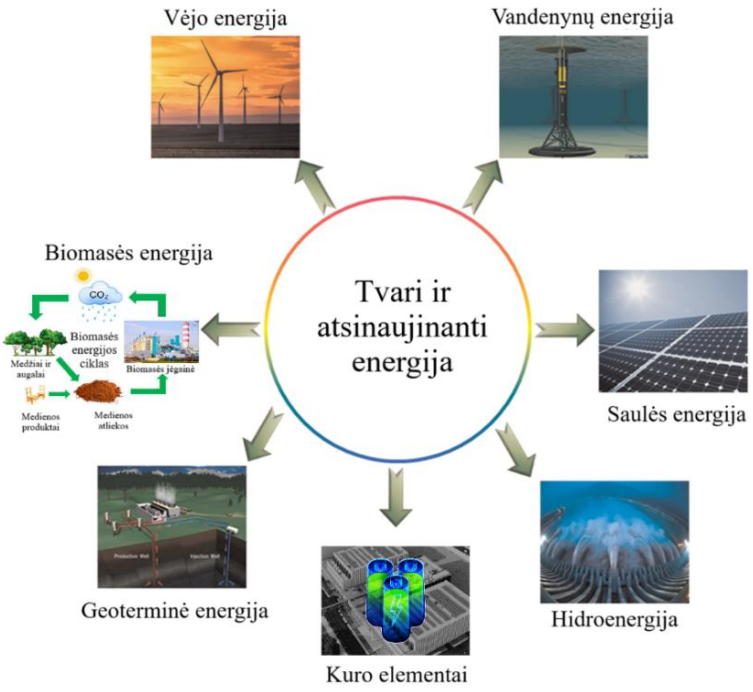
1. Azoto ir pereinamųjų metalų (Ni, Co, Cu) bendras dopavimas anglies matricoje lemia skirtingo masto hidrazino oksidacijos elektrokatalizinio aktyvumo pokyčius, priklausančius nuo metalo pobūdžio.
2. Hidrazino oksidacijos reakcija tirtose sistemose vyksta mišrios difuzinės–kinetinės kontrolės sąlygomis, kai bendrą reakcijos greitį reikšmingai lemia tiek masės pernaša (difuzija), tiek paviršiaus reakcijų kinetika.
3. Didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu hidrazino oksidacijos reakcijai pasižymi Co–N dopuotas anglies katalizatorius, palyginti su Cu–N ir Ni–N analogais.
4. Katalizatorių sudėtis ir paviršiaus savybės reikšmingai turi įtakos N_2H_4–H_2O_2 kuro elementų veikimo charakteristikoms. Nustatyta, kad iš biomasės gauti azotu ir metalais dopuoti aktyvuotos anglies katalizatoriai yra perspektyvios medžiagos, tinkamos taikyti tiesioginiuose hidrazino-vandenilio peroksido kuro elementuose.

Darbo hipotezė – iš biomasės gauta aktyvuota anglis, papildomai dopuota azotu ir pereinamaisiais metalais, gali sudaryti M–N–C centrus, kurie pasižymi elektrokataliziniu aktyvumu hidrazino oksidacijos reakcijai ir reikšmingai pagreitina jos vyksmą. Tikėtina, kad taip gauti katalizatoriai gali būti sėkmingai taikomi N_2H_4–H_2O_2 kuro elementuose.

Šiame darbe tirtos iš medienos atliekų gautos, azotu ir pereinamaisiais metalais (Ni, Co, Cu) dopuotos aktyvuotos anglies katalizatorių elektrokatalizinės savybės hidrazino oksidacijos reakcijoje. Nustatyta katalizatorių aktyvumo priklausomybė nuo jų sudėties ir paviršiaus savybių. Taip pat įvertintas susintetintų katalizatorių pritaikomumas hidrazino–vandenilio peroksido kuro elementuose, analizuojant jų veikimo charakteristikas. Gauti rezultatai rodo, kad iš biomasės gauti anglies katalizatoriai yra perspektyvūs hidrazino oksidacijos reakcijos elektrokatalizatoriai ir gali būti taikomi hidrazino–vandenilio peroksido kuro elementuose.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Didėjantis energijos poreikis ir su tuo susijusios aplinkosaugos problemos skatina ieškoti tvarių, mažai taršių ir ilgalaikių energijos sprendimų. Intensyvus iškastinio kuro naudojimas lemia didėjančias šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijas, klimato kaitą ir spartų gamtinių išteklių mažėjimą, todėl vis daugiau dėmesio skiriama atsinaujinantiems energijos šaltiniams ir jų efektyviam panaudojimui. Viena perspektyviausių krypčių laikomos elektrocheminės energijos konversijos technologijos, ypač kuro elementai, galintys tiesiogiai paversti cheminę energiją elektros energija, pasižymintys dideliu efektyvumu ir mažu aplinkos taršos lygiu [1–3].
Pagrindinės tvarios ir atsinaujinačios energetikos kryptys, apimančios saulės, vėjo, hidroenergiją, geoterminę, vandenynų ir biomasės energiją bei kuro elementus, schematiškai pateiktos 1 paveiksle.



1 pav. *Tvari ir atsinaujinanti energija [1,2,3].*

Viena svarbiausių šiuolaikinių elektrokatalizės ir kuro elementų tyrimų krypčių yra nebrangių, efektyvių ir stabilių elektrokatalizatorių kūrimas. Siekiama pakeisti brangius tauriųjų metalų katalizatorius ekonomiškesnėmis

ir aplinkai palankesnėmis alternatyvomis, tokiomis kaip pereinamųjų metalų pagrindo medžiagos.

Pastaraisiais metais vis daugiau dėmesio skiriama bioatliekų panaudojimui funkcinių anglies medžiagų ir katalizatorių sintezei. Bioatliekų pagrindu gaunamos anglies medžiagos pasižymi dideliu specifiniu paviršiaus plotu, porėta struktūra ir galimybe modifikuoti jų chemines savybes, todėl jos laikomos perspektyviomis medžiagomis energijos konversijos sistemoms, įskaitant kuro elementų elektrokatalizatorius.

1.1. Bioatliekų panaudojimas kuro elementų gamybai

Didėjantis gamtos išteklių naudojimas ir augantis atliekų kiekis skatina ieškoti tvaresnių žaliavų naudojimo bei atliekų perdirbimo sprendimų. Racionalus išteklių naudojimas leidžia mažinti neigiamą poveikį aplinkai, užtikrinti efektyvesnį žaliavų panaudojimą ir prisidėti prie žiedinės ekonomikos principų įgyvendinimo [4]. Medienos pramonėje susidaro dideli kiekiai medienos atliekų, kurios gali būti panaudotos kaip vertinga žaliava funkcinių anglies medžiagų ir elektrokatalizatorių sintezei.

Medienos atliekos gali būti panaudojamos įvairiose srityse, įskaitant inžinerinių medienos gaminių, šilumos ir elektros energijos gamybą, mulčiavimą ir gyvūnų kraiko gamybą. Šios nebrangios ir nepakankamai naudojamos žaliavos gali padidinti medienos atliekų pridėtinę vertę [5]. Biomasės kilmės anglies medžiagos pasižymi dideliu specifiniu paviršiaus plotu, išvystyta poringa struktūra, geru cheminiu stabilumu ir galimybe modifikuoti jų paviršiaus savybes, todėl jos plačiai taikomos kaip heterogeniniai katalizatoriai ir katalizatorių nešikliai. Jų unikalios fizikinės ir cheminės savybės, tokios kaip cheminis inertiškumas ir hidrofobiškumas, taip pat ekologiškumas ir ekonomiškumas, suteikia joms pranašumą prieš kitus katalizatorius. Dėl šių savybių jos naudojamos įvairiuose kataliziniuose procesuose, įskaitant organines transformacijas, elektrokatalizines ir fotokatalizines reakcijas [6].

Iš biomasės pagaminta aktyvuota anglis, dėl didelio poringumo, gero elektrinio laidumo, paviršiaus deguonies turinčių funkcinių grupių ir heteroatomų yra patrauklus katalizatorių nešiklis. Dėl šių savybių ji plačiai taikoma jutikliuose, energijos kaupimo sistemose, katalizėje ir kitose srityse, be to aktyvuota anglis yra nebrangi ir gaunama iš atsinaujinančių žaliavų, todėl laikoma aplinkai palankia medžiaga [6].

Aktyvuota anglis gali būti gaunama cheminės aktyvacijos būdu, karbonizuotą biomasę aktyvuojant tokiais reagentais kaip $ZnCl_2$, H_3PO_4, KOH arba NaOH [6]. Literatūroje aprašyta, kad biomasės pagrindu pagaminta

aktyvuota anglis sėkmingai taikoma pereinamųjų metalų pagrindo katalizatorių sintezei [6]. Shally Sharma ir bendraautoriai pranešė, kad džiovinti medžių lapai buvo karbonizuoti ir chemiškai aktyvuoti naudojant KOH, siekiant gauti poringą aktyvuotos anglies struktūrą. Gauta anglies medžiaga buvo panaudota kaip efektyvus nešiklis magnetiniams katalizatoriams [Cu@KF-C/MFe_2O_4, M = Co, Cu, Ni ir Zn] sintetinti [7].

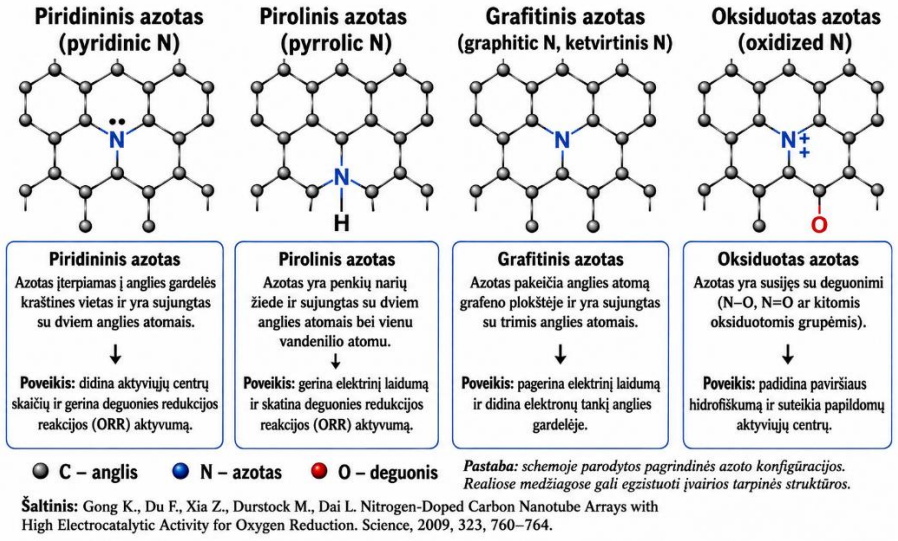
Anglies pagrindu pagaminti katalizatoriai plačiai taikomi elektrocheminėse reakcijose, vandens valymo procesuose, organinių junginių sintezėje ir kitose katalizinėse sistemose. Kadangi šie katalizatoriai gali būti gaminami iš biomasės ir kitų atliekų, jie yra ekonomiškai patraukli alternatyva tauriųjų metalų katalizatoriams, taip mažinant priklausomybę nuo brangių metalų, tokių kaip platina ar paladis. Be to biomasės atliekų panaudojimas katalizatorių sintezei taip pat prisideda prie atliekų kiekio mažinimo ir palaiko žiedinės ekonomikos plėtrą [8, 9].

Biomasė yra plačiai naudojamas anglies pirmtakas dėl savo atsinaujinamumo, gausaus paplitimo, ekologiškumo, mažos kainos, netoksiškumo, tvarumo, ir heteroatomų (N, P, S ir kt.) gausos sudėtyje. Dėl šių savybių, iš biomasės gaunama anglis laikoma perspektyvia alternatyva tradicinėms anglies medžiagoms ir plačiai tiriama kaip atsinaujinantis funkcinių anglies medžiagų šaltinis energijos kaupimo bei konversijos sistemoms. Anglies medžiagos dažnai dopuojamos heteroatomais (pvz., azotu ar siera) ir pereinamaisiais metalais arba modifikuojamos taikant cheminio aktyvavimo metodus. Tokios modifikacijos padidina elektrinį laidumą, aktyviųjų centrų skaičių ir pagerina elektrokatalizinį aktyvumą.

Dopavimas azotu yra vienas plačiausiai taikomų ir efektyviausių aktyvuotos anglies modifikavimo būdų, plačiai naudojamų elektrokatalizatorių sintezėje [10,11]. Azoto atomų įterpimas į anglies matricą keičia medžiagos elektroninę struktūrą, lemia elektroninio tankio persiskirstymą ir sudaro papildomus aktyviuosius centrus elektrocheminėms reakcijoms [10]. Priklausomai nuo azoto konfigūracijos anglies struktūroje, gali formuotis piridininio, pirolinio, grafitinio ir oksiduoto azoto funkcinės grupės, kurių įtaka katalizatoriaus elektrocheminėms savybėms skiriasi [11].

Literatūroje parodyta, kad azotu dopuota anglis pasižymi geresniu elektriniu laidumu, didesniu elektrokataliziniu aktyvumu ir efektyvesne reagentų adsorbcija, todėl laikoma perspektyvia medžiaga kuro elementų elektrokatalizatoriams [10–12]. Be to, azoto funkcinės grupės skatina tolygesnį pereinamųjų metalų nanodalelių pasiskirstymą anglies matricoje ir stiprina metalo–anglies sąveiką, taip padidindamos katalizatorių stabilumą bei aktyvumą hidrazino oksidacijos reakcijoje [13–16]. Azoto atomai anglies matricoje gali būti įterpiami skirtingomis cheminėmis formomis, kurios lemia

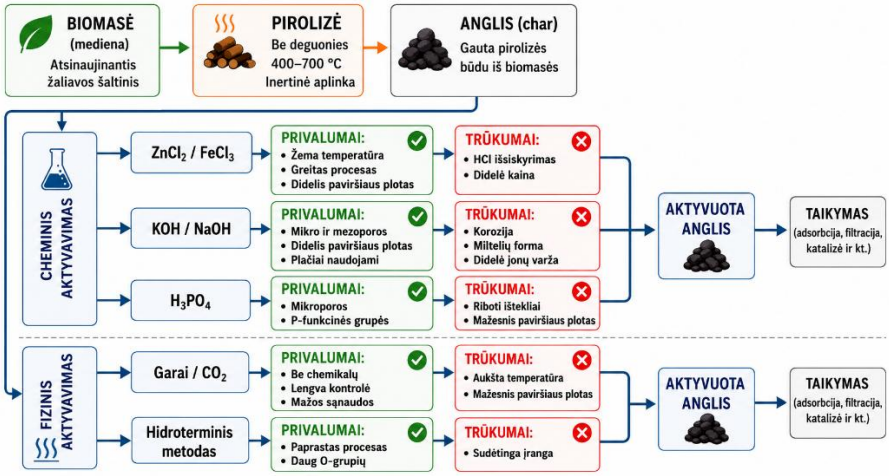
skirtingas elektrochemines savybes ir katalizinį aktyvumą (2 pav.). Nors 2 paveiksle pateikiama skirtingų azoto konfigūracijų įtaka deguonies redukcijos reakcijai (ORR), tos pačios azoto funkcinės grupės taip pat reikšmingai lemia kitų elektrocheminių reakcijų, įskaitant hidrazino oksidacijos reakciją, elektrokatalizinį aktyvumą.



2 pav. *Skirtingos azoto konfigūracijos anglies struktūroje.*

Skirtingos azoto konfigūracijos anglies matricoje lemia elektroninio tankio pasiskirstymą ir skirtingą elektrokatalizinį aktyvumą [10]. Azoto funkcinių grupių susidarymas ir jų pasiskirstymas anglies struktūroje priklauso nuo aktyvuotos anglies sintezės ir aktyvavimo sąlygų. Aktyvavimo metodas lemia ne tik porėtos struktūros formavimąsi ir specifinį paviršiaus plotą, bet ir heteroatomų įterpimo efektyvumą bei aktyviųjų katalizinių centrų susidarymą anglies matricoje. Todėl aktyvavimo procesas yra vienas svarbiausių veiksnių, lemiančių elektrochemines savybes ir taikymą elektrokatalizėje.

Kaip minėta, iš biomasės pagamintos aktyvuotos anglies savybes daugiausia lemia pasirinktas aktyvavimo metodas, kuris turi įtakos porų struktūrai, specifiniam paviršiaus plotui, paviršiaus funkcinių grupių sudėčiai ir galutinėms adsorbcinėms savybėms. Aktyvavimo metodai skirstomi į cheminius ir fizikinius, kurie pasižymi skirtingais privalumais ir trūkumais, skiriasi naudojamais reagentais, proceso sąlygomis ir gautos aktyvuotos anglies savybėmis. Šių metodų pagrindinės charakteristikos pateiktos 3 paveiksle [9].



3 pav. *Cheminio ir fizikinio aktyvavimo metodų palyginimas [9].*

Cheminė aktyvacija dažniausiai atliekama naudojant tokius aktyvatorius kaip cinko chloridas ($ZnCl_2$), geležies(III) chloridas ($FeCl_3$), kalio hidroksidas (KOH), natrio hidroksidas (NaOH) arba fosforo rūgštis (H_3PO_4) [9,17]. Šie aktyvatoriai skiriasi savo poveikiu anglies struktūrai ir poringumui, todėl jų pasirinkimas priklauso nuo norimų gauti medžiagos savybių bei aktyvavimo sąlygų. $ZnCl_2$ ir $FeCl_3$ gali skatinti gerai išvystytos porėtos struktūros formavimąsi, tačiau jų naudojimas susijęs su poreikiu pašalinti aktyvatorių likučius ir atsižvelgti į aplinkosauginius bei proceso saugos aspektus [9,17]. KOH ir NaOH yra plačiai naudojami šarminiai aktyvatoriai, lemiantys didelio specifinio paviršiaus ploto ir gerai išvystytos mikroporinės struktūros formavimą [9,18,19]. Tačiau dėl stiprių bazinių ir korozinių savybių po aktyvavimo būtini papildomi plovimo bei neutralizavimo etapai [17]. Fosforo rūgštis ne tik skatina porų formavimąsi, bet ir gali modifikuoti anglies medžiagos paviršių, sudarydama fosforo turinčias funkcines grupes [20]. Gautas savitasis paviršiaus plotas ir porų struktūra priklauso nuo naudojamos biomasės rūšies, aktyvatoriaus ir biomasės santykio, aktyvavimo temperatūros bei trukmės, todėl skirtingų aktyvatorių poveikis gali reikšmingai skirtis [9,20].

Fizikinė (terminė) aktyvacija dažniausiai atliekama naudojant vandens garus ir anglies dioksidą (CO_2) kaip aktyvinančiąsias dujas. Šio metodo privalumas yra tas, kad aktyvinimo metu nenaudojami cheminiai impregnavimo reagentai, todėl sumažėja cheminių atliekų ir aktyvatoriaus likučių susidarymas. Tačiau fizikinei aktyvacijai paprastai reikalinga aukštesnė temperatūra nei cheminės aktyvacijos metu, todėl procesas gali būti energetiškai imlesnis. Galutinės aktyvuotos anglies poringumo charakteristikos ir savitasis paviršiaus plotas priklauso nuo naudojamos žaliavos, aktyvinančiųjų dujų, temperatūros, aktyvavimo trukmės ir kitų proceso parametrų [21–23]. Hidroterminis apdorojimas nėra priskiriamas

fizikinei aktyvacijai – tai atskiras hidroterminės karbonizacijos procesas, kurio metu iš biomasės gali būti gaunama hidroanglis, vėliau naudojama kaip pirmtakas aktyvuotai angliai gauti [21,24].

Apibendrinant galima teigti, kad cheminė aktyvacija leidžia gauti aktyvuotą anglį, pasižyminčią dideliu specifiniu paviršiaus plotu ir gerai išvystyta poringa struktūra, tačiau tam reikalingi cheminiai reagentai bei papildomi poaktyvacinio apdorojimo etapai [9,21]. Tuo tarpu fizikinė aktyvacija leidžia išvengti cheminių impregnavimo reagentų naudojimo ir taip sumažinti cheminių atliekų bei aktyvatoriaus likučių susidarymą, tačiau paprastai reikalauja aukštesnės aktyvavimo temperatūros [21,22]. Abiejų metodų metu gaunamos aktyvuotos anglies savybės priklauso nuo naudojamos biomasės, aktyvavimo sąlygų ir pasirinkto metodo, todėl aktyvavimo metodo pasirinkimas turėtų būti grindžiamas numatomu aktyvuotos anglies taikymu ir pageidaujamomis jos savybėmis [9,21].

Aktyvuotos anglies katalizinės savybės tiesiogiai priklauso nuo jos tekstūrinių ir cheminių savybių, tokių kaip savitasis paviršiaus plotas, poringumas, porų struktūra, elektrinis laidumas ir paviršiaus funkcinės grupės. Didelis savitasis paviršiaus plotas ir gerai išvystyta porėta struktūra užtikrina didesnį aktyviųjų katalizinių centrų prieinamumą bei efektyvesnę reagentų difuziją į katalizatoriaus vidų. Mikroporos daugiausia lemia adsorbcinį pajėgumą, o mezoporos ir makroporos palengvina reagentų bei reakcijos produktų pernašą, kuri yra svarbi hidrazino oksidacijos reakcijos kinetikai.

Svarbų vaidmenį taip pat atlieka heteroatomai, tokie kaip azotas (N), siera (S) ir fosforas (P), kurie gali būti įterpiami į anglies struktūrą dopavimo metu [25]. Šie heteroatomai lemia elektroninio tankio persiskirstymą anglies matricoje, gerina elektrinį laidumą ir sudaro papildomus aktyviuosius centrus elektrokatalizinėms reakcijoms. Be to, heteroatomai skatina tolygesnį metalų nanodalelių pasiskirstymą anglies matricoje ir stiprina sąveiką tarp metalo nanodalelių bei anglies paviršiaus. Dėl šių savybių aktyvuota anglis plačiai naudojama kaip efektyvus katalizatorių nešiklis kuro elementuose ir kitose elektrocheminėse sistemose.

Aktyvuotos anglies elektrokatalizines savybes lemia jos tekstūrinės ir cheminės charakteristikos, kurios tiesiogiai turi įtakos reagentų adsorbcijai, elektronų pernašai ir aktyviųjų centrų susidarymui. Pagrindinės aktyvuotos anglies savybės ir jų reikšmė elektrokatalizėje pateiktos 1 lentelėje.

***1 lentelė**. Pagrindinės aktyvuotos anglies savybės ir jų reikšmė elektrokatalizėje [6, 9].*

Aktyvuotos anglies savybė	**Reikšmė katalizėje**
Didelis savitasis paviršiaus plotas (>1000 m^2 g^{-1})	Padidina aktyviųjų katalizinių centrų skaičių
Mikroporos	Gerina reagentų adsorbciją
Mezoporos ir makroporos	Palengvina reagentų ir reakcijos produktų masės pernašą
Didelis poringumas	Pagerina masės pernašą elektrocheminėse sistemose
Geras elektrinis laidumas	Užtikrina efektyvią elektronų pernašą
Heteroatomai (N, S, P)	Sudaro papildomus aktyviuosius katalizinius centrus
Paviršiaus funkcinės grupės	Stiprina metalo–anglies sąveiką
Cheminis stabilumas	Didina katalizatoriaus ilgaamžiškumą

Apibendrinant galima teigti, kad biomasės kilmės aktyvuota anglis yra perspektyvi medžiaga elektrokatalizatorių sintezei dėl palankių tekstūrinių ir cheminių savybių, tokių kaip didelis savitasis paviršiaus plotas, gerai išvystyta porėta struktūra, geras cheminis stabilumas ir galimybė modifikuoti anglies struktūrą heteroatomais. Bioatliekų panaudojimas katalizatorių gamybai ne tik prisideda prie atliekų kiekio mažinimo ir žiedinės ekonomikos principų įgyvendinimo, bet ir sudaro prielaidas kurti ekonomiškai efektyvias bei aplinkai palankias medžiagas elektrocheminėms sistemoms. Dėl šių savybių iš biomasės gaunama aktyvuota anglis laikoma perspektyvia nešiklio medžiaga, tinkama taikyti tiesioginiuose hidrazino kuro elementuose ir kitose elektrocheminės energijos konversijos technologijose.

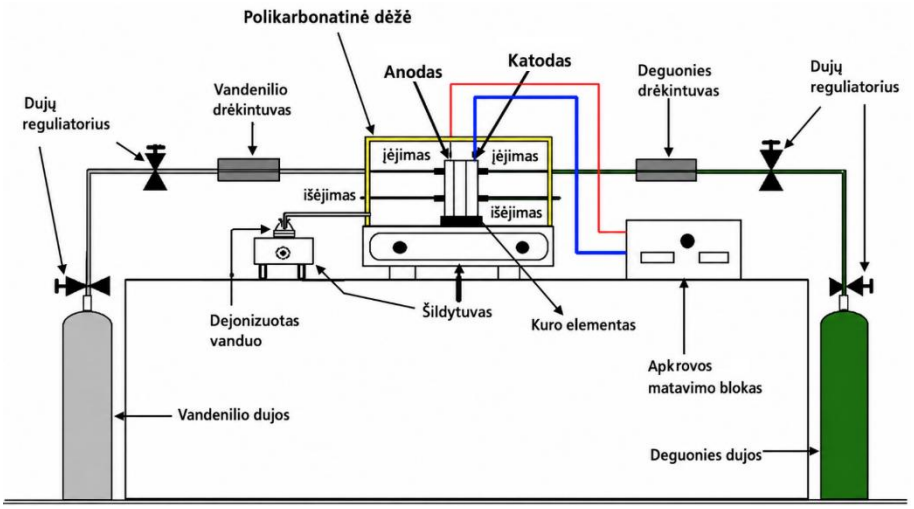
1.2. Kuro elementai

Sparčiai augant gyventojų skaičiui ir plečiantis pramonei, nuolat didėja pasaulinis energijos poreikis. Dėl šios priežasties ieškoma alternatyvių, tvarių ir aplinkai palankių energijos šaltinių, galinčių sumažinti priklausomybę nuo iškastinio kuro ir užtikrinti efektyvesnį energijos išteklių naudojimą.

Kuro elementai laikomi viena perspektyviausių alternatyvų iškastinio kuro pagrindu veikiančioms energijos konversijos technologijoms dėl didelio energijos konversijos efektyvumo ir mažo poveikio aplinkai. Reakcijos produktai priklauso nuo naudojamo kuro ir oksidarotiaus, tačiau dažniausiai susidaro vanduo, azotas arba nedideli anglies dioksido kiekiai [26]. Kuro elementas – tai elektrocheminis įrenginys, kuriame kuro (H_2, CH_3OH, N_2H_4, ir kt.) ir oksidatoriaus (dažniausiai O_2) cheminė energija tiesiogiai paverčiama

elektros energija, kartu išsiskiriant šilumai ir susidarant reakcijos produktams [27]. Skirtingai nuo baterijų, kuro elementai elektros energiją gamina tol, kol į juos nuolat tiekiamos žaliavos (kuras ir oksidatorius).

1842 m. William Robert Grove, pritaikęs atvirkštinį vandens elektrolizės procesą, sukūrė dujinę voltinę bateriją (angl. gas voltaic battery), kuri laikoma pirmuoju kuro elementu ir šiuolaikinių kuro elementų pirmtake. Šiame įrenginyje vandenilis ir deguonis buvo elektrochemiškai sujungiami į vandenį, o vykstant reakcijai buvo generuojama elektros energija [28]. Grove sukurtas įrenginys tapo svarbiu kuro elementų technologijos raidos atskaitos tašku. Vėliau kuro elementų technologijos buvo toliau tobulinamos, o XX a. jos pradėtos taikyti įvairiose energetikos ir transporto srityse [28]. Šiandien vandenilio kuro elementai yra nagrinėjami kaip perspektyvi mažo išmetamųjų teršalų kiekio energijos konversijos technologija, ypač transporto sektoriuje [29].



4 pav. *Laboratorinio vandenilio kuro elemento prototipo schema [26,29].*

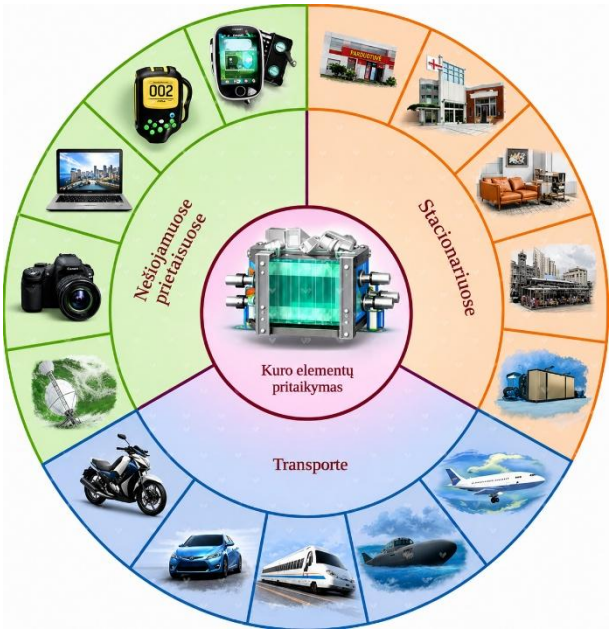
Kuro elementai (KE) gali būti klasifikuojami pagal elektrolito tipą, naudojamą kurą, darbinę temperatūrą ir taikymo sritį. Pagrindinės kuro elementų grupės pateiktos 2 lentelėje. Kuro elementai skirstomi į šias kategorijas:

- šarminiai kuro elementai (ŠKE);
- tiesioginiai metanolio kuro elementai (TMKE);
- fosforo rūgšties kuro elementai(FRKE);
- Lydyto karbonato kuro elementai(LKKE);
- polimerų elektrolito membraniniai kuro elementai (PEMKE);
- kietojo oksido kuro elementai (KOKE).

2 lentelė. *Kuro elementų tipai ir jų pagrindinės charakteristikos [26, 30].*

KE tipai	**ŠKE**	**TMKE**	**LKKE**	**FRKE**	**PEMKE**	**KOKE**
Elektrolitas	Kalio hidroksidas	Protonų mainų membrana	Išlydytas karbonatas	Fosforo rūgštis	Protonų mainų membrana	Keraminis oksidas
Kuras	Vandenilis	Metanolis	Gamtinės dujos ir biodujos, vandenilis	Vandenilis	Vandenilis	Vandenilis/ angliavandeniai
Darbinė tem-1peratūra (°C)	60–90	60–130	650	200	80	600-1000
Naudingumo koeficientas (%)	40–60	40	45–60	35–40	40–60	50–65
Galia	Iki 20 kW	Mažiau nei 10 kW	Daugiau nei 1 kW	Daugiau nei 50 kW	Iki 25 kW	Daugiau nei 200 kW
Pritaikymas	Povandeniniai laivai, kosmosas	Nešiojamos sistemos	Stacionarios elektrinės	Stacionarios elektrinės	Transportas, elektrinės	Stacionarios elektrinės ir kogeneracija

2 lentelėje pateikti duomenys rodo, kad skirtingų tipų kuro elementai skiriasi elektrolito tipu, darbine temperatūra, naudingumo koeficientu ir taikymo sritimis, todėl jų pasirinkimas priklauso nuo konkrečių techninių reikalavimų. Atsižvelgiant į šiuos skirtumus, toliau aptariamos pagrindinės kuro elementų naudojimo sritys. Kuro elementai naudojami nešiojamuosiuose įrenginiuose, pavyzdžiui, mobiliuosiuose telefonuose, nešiojamuosiuose kompiuteriuose, dujų detektoriuose ir kamerose, stacionariose sistemose, įrengtose gyvenamuosiuose, komerciniuose ir pramoniniuose pastatuose, taip pat transporte, pavyzdžiui, automobiliuose, orlaiviuose, krautuvuose, motocikluose, traukiniuose ir povandeniniuose laivuose. Pagrindinės kuro elementų naudojimo sritys pateiktos 5 paveiksle.



5 pav. *Kuro elementų pritaikymas (Generuota su DI ChatGPT-5.5 [27]).*

Dėl plataus pritaikymo ir didelio energijos konversijos efektyvumo kuro elementai laikomi viena perspektyviausių naujos kartos energijos konversijos technologijų. PEMKE plačiai taikomi transporto priemonėse ir nešiojamuosiuose elektroniniuose įrenginiuose. Jų elektrolitas yra kieta protonams laidi membrana, o šie kuro elementai pasižymi dideliu galios tankiu ir gali veikti esant palyginti žemai darbinei temperatūrai [31,32].

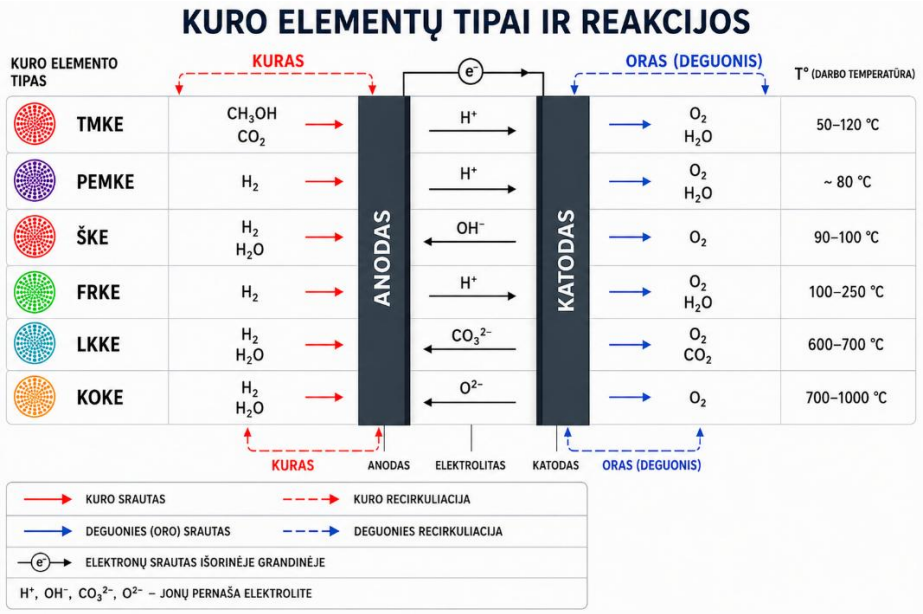
Efektyvus vandenilio saugojimas, ypač transporto priemonėse, išlieka vienu iš pagrindinių vandenilio energetikos technologinių iššūkių. Dėl to vandenilis transporto priemonėse dažniausiai saugomas suslėgtų dujų pavidalu, tačiau siekiant padidinti energijos kaupimo tankį ir supaprastinti kuro saugojimą bei transportavimą, taip pat nagrinėjami skystieji kurai [31,32]. Tiesioginiuose kuro elementuose kuras tiekiamas tiesiai į anodą, prieš tai jo nepaverčiant vandeniliu. Tokia technologija yra patraukli nešiojamųjų elektroninių įrenginių ir kitų mažos galios sistemų srityse [32,33]. Viena geriausiai ištirtų tiesioginių skystojo kuro elementų rūšių yra TMKE. Metanolis yra skystas kambario temperatūroje ir pasižymi santykinai dideliu energijos tankiu, todėl yra patrauklus kuras tiesioginiams kuro elementams [33,35]. Kita potenciali tiesioginiuose kuro elementuose naudojama medžiaga yra hidrazinas, pasižymintis palankiomis elektrocheminėmis savybėmis ir didele teorine elektrovaros jėga [31,34].

Nepaisant privalumų, TMKE vis dar susiduria su reikšmingomis technologinėmis problemomis. Viena svarbiausių jų yra lėta metanolio

oksidacijos kinetika, dėl kurios susidaro didelis anodo viršįtampis. Metanolio oksidacijos metu susidarantys tarpiniai junginiai, ypač anglies monoksidas (CO), gali adsorbuotis ant platinos katalizatoriaus paviršiaus ir užblokuoti jo aktyviuosius centrus. Dėl to mažėja katalizatoriaus aktyvumas ir kuro elemento veiksmingumas [35]. Šiai problemai spręsti kuriami įvairūs Pt pagrindo daugiakomponenčiai katalizatoriai, skirti pagerinti metanolio oksidacijos kinetiką ir sumažinti CO adsorbcijos poveikį [35]. Kita reikšminga TMKE problema yra metanolio prasiskverbimas per polimerinę elektrolito membraną iš anodo į katodą. Dėl šio proceso metanolis pasiekia katodą neįsitraukęs į naudingą elektros energijos gamybos procesą, todėl mažėja kuro elemento įtampa ir galios tankis. Metanolio prasiskverbimas priklauso nuo membranos struktūros, storio, temperatūros, slėgio ir metanolio koncentracijos [36]. Todėl praktiniam TMKE pritaikymui būtina toliau tobulinti elektrokatalizatorius, membranas ir kitus kuro elemento komponentus.

Dalis minėtų problemų gali būti sprendžiama naudojant kitus skystuosius kurus, pavyzdžiui, hidraziną. Tiesioginiai hidrazino kuro elementai yra perspektyvi tiesioginių skystojo kuro elementų technologija, kuriai būdingos palankios hidrazino elektrooksidacijos savybės ir galimybė pasiekti didelius galios tankius [31,34]. Yamada ir kt. nustatė, kad protonų mainų membraninis tiesioginis hidrazino kuro elementas pasižymi geresnėmis charakteristikomis nei metanolio kuro elementas, o mažų srovės tankių srityje hidrazino kuro elemento įtampa buvo maždaug du kartus didesnė nei metanolio kuro elemento [31]. Hidrazino privalumus taip pat lemia tai, kad jo molekulėje nėra anglies atomų, todėl jo elektrooksidacijos metu nesusidaro anglies turintys tarpiniai produktai, tokie kaip CO [34]. Vis dėlto hidrazino kuro elementams būdingos ir tam tikros problemos, susijusios su hidrazino elektrooksidacijos reakcijos mechanizmu, katalizatorių aktyvumu, membranos parinkimu ir kuro elemento konstrukcija [31,34].

Nepaisant konstrukcijos, naudojamo elektrolito ir eksploatacinių parametrų skirtumų, visų kuro elementų veikimo principas iš esmės yra vienodas. Ant anodo vyksta kuro, pavyzdžiui, vandenilio, metanolio ar hidrazino, elektrocheminė oksidacija, o ant katodo – oksidatoriaus, dažniausiai deguonies, redukcijos reakcija. Šių reakcijų metu susidarantys elektronai teka išorine elektros grandine, taip sukurdami elektros srovę, o jonai pernešami per elektrolitą. Bendras kuro elementų veikimo principas pateiktas 6 paveiksle [32].



6 pav. *Skirtingų kuro elementų tipų veikimo principo schema [37].*

Jonų pernašą tarp anodo ir katodo užtikrina elektrolitas, kuris yra viena pagrindinių kuro elemento sudedamųjų dalių.

1.2.1. Tiesioginiai hidrazino kuro elementai

Tiesioginiai hidrazino kuro elementai (THKE) priskiriami žemos temperatūros skystojo kuro elementams. Jie gali veikti tiek šarminėje, tiek rūgštinėje terpėje ir dėl savo elektrocheminių savybių laikomi perspektyvia technologija tvarios energetikos srityje [34,38]. Vienas pagrindinių šių kuro elementų privalumų yra galimybė efektyviai paversti hidrazino cheminę energiją elektros energija, kartu pasiekiant didelį energijos tankį. Reikšmingas šios technologijos vystymosi etapas buvo pasiektas pradėjus taikyti anijonų mainų membranas, leidęs padidinti hidrazino panaudojimo efektyvumą ir pagerinti kuro elementų veikimo charakteristikas [38]. N_2H_4 yra stiprus reduktorius, plačiai naudojamas cheminėje pramonėje ir organinėje sintezėje. Kaip kuras šarminiuose kuro elementuose pradėtas nagrinėti XX a. aštuntajame dešimtmetyje [34,39]. Pastaraisiais metais susidomėjimas hidrazinu dar labiau išaugo dėl jo palankių fizikinių ir elektrocheminių savybių, kurios leidžia jį laikyti perspektyviu kuru tiesioginiuose kuro elementuose.

Pagrindiniai hidrazino kaip kuro privalumai yra šie [31,34]:

- elektrooksidacijos metu neišsiskiria CO_2, todėl kuro elemento veikimo metu išvengiama tiesioginės anglies dioksido emisijos;
- hidrazino molekulėje nėra anglies atomų, todėl nesusidaro anglies monoksidas ir kiti anglies turintys tarpiniai produktai, galintys nuodyti elektrokatalizatoriaus aktyviuosius centrus;
- didelė teorinė celės įtampa (1,56 V) sudaro prielaidas pasiekti didesnį galios tankį nei daugelyje kitų tiesioginių kuro elementų sistemų. Dar didesnė teorinė celės įtampa gali būti pasiekta naudojant vandenilio peroksidą kaip oksidatorių vietoje deguonies. Dėl šios priežasties hidrazino-vandenilio peroksido kuro elementai sulaukia vis didesnio mokslininkų dėmesio.

Hidrazino oksidacijos reakcija gali būti naudojama kaip alternatyvi anodinė reakcija vandens elektrolizėje, nes jai vysktant sumažėja vandens skaidymui reikalinga įtampa. Tai leidžia efektyviau gaminti vandenilį ant katodo, sumažinant energijos sąnaudas ir išvengiant poreikio jį iš anksto laikyti ar transportuoti.

Tiesioginiuose hidrazino kuro elementuose elektros energija gaunama vykstant hidrazino elektrooksidacijai ant anodo ir deguonies redukcijai ant katodo. Šarminėje terpėje vykstančios pusinės elektrocheminės reakcijos pateiktos 1 ir 2 lygtyse:

$$\text{Anodas: } N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow N_2 + 4H_2O + 4e^-, \qquad E_0 = -1{,}16 \text{ V (SHE)} \qquad (1)$$

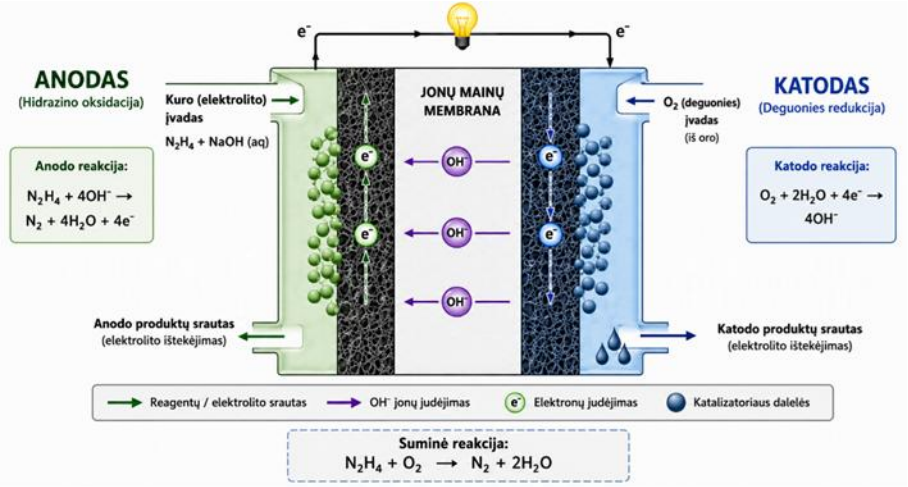
$$\text{Katodas: } O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-, \qquad E_0 = 0{,}40 \text{ V (SHE)} \qquad (2)$$

Sudėjus anodinę ir katodinę reakcijas gaunama bendroji tiesioginio hidrazino kuro elemento reakcija, pateikta 3 lygtyje:

$$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O, \qquad E_0 = 1{,}56 \text{ V} \qquad (3)$$

Pakeitus deguonį vandenilio peroksidu, katodinės reakcijos potencialas padidėja, todėl teorinė celės įtampa padidėja iki maždaug 2,93 V. Dėl šios priežasties hidrazino-vandenilio peroksido kuro elementai laikomi perspektyvia didelio energijos tankio energijos konversijos sistema.

THKE veikimo principas ir pagrindinės elektrocheminės reakcijos šarminėje terpėje schematiškai pavaizduotos 7 paveiksle.



7 pav. *Tiesioginio hidrazino kuro elemento veikimo schema šarminėje terpėje (Schema sudaryta autoriaus pagal [37], naudojant ChatGPT-5.5.).*

Šarminiuose THKE, be platinos grupės metalų, gali būti naudojami ir kiti taurieji metalai, pavyzdžiui sidabras (Ag) bei paladis (Pd), taip pat pereinamieji netaurieji metalai, tokie kaip, nikelis (Ni) [40], kobaltas (Co) [41], varis (Cu) ir kiti. Dėl mažesnės kainos, gero elektrokatalizinio aktyvumo bei galimybės kryptingai modifikuoti jų paviršiaus ir elektronines savybes, pastaraisiais metais vis daugiau dėmesio skiriama netauriųjų metalų pagrindo elektrokatalizatoriams, skirtiems hidrazino oksidacijos reakcijai. Ypač daug dėmesio skiriama azotu ir pereinamaisiais metalais modifikuotoms anglies medžiagoms, kuriose susidarantys M–N–C aktyvieji centrai gali reikšmingai pagerinti hidrazino oksidacijos reakcijos kinetiką ir katalizatorių stabilumą.

Hidrazino oksidacijos reakcija vyksta keliais nuosekliais etapais, kurių metu ant elektrokatalizatoriaus paviršiaus susidaro adsorbuoti tarpiniai produktai. Reakcijos greitį lemia elektrokatalizatoriaus paviršiaus savybės, aktyviųjų centrų pobūdis ir jų elektroninė struktūra. Nepakankamas elektrokatalizinis aktyvumas gali skatinti šalutinių reakcijų eigą, mažinti srovės tankį ir didinti energijos nuostolius. Todėl daug dėmesio skiriama katalizatorių paviršiaus modifikavimui ir nanostruktūrizavimui, siekiant padidinti hidrazino oksidacijos reakcijos efektyvumą bei elektrokatalizatorių stabilumą.

Nepaisant pastaraisiais metais pasiektos pažangos, kuriant hidrazino oksidacijos reakcijai skirtus elektrokatalizatorius, vis dar išlieka problemų, susijusių su nepakankamu ilgalaikiu katalizatorių stabilumu, ribotu aktyviųjų centrų prieinamumu, metalo nanodalelių agregacija ir didele tauriųjų metalų

kaina. Todėl aktyviai kuriamos ir tiriamos naujos elektrokatalizatorių sistemos, pagrįstos biomasės kilmės anglies medžiagomis, modifikuotomis azotu ir pereinamaisiais netauriaisiais metalais, siekiant padidinti hidrazino oksidacijos reakcijos efektyvumą bei sumažinti katalizatorių gamybos sąnaudas.

1.2.2. Netauriųjų metalų pagrindo katalizatoriai hidrazino oksidacijos reakcijai

Siekiant padidinti hidrazino oksidacijos reakcijos elektrokatalizinį aktyvumą bei sumažinti priklausomybę nuo brangių tauriųjų metalų katalizatorių, pastaraisiais metais aktyviai kuriami ir tiriami netauriųjų metalų pagrindo elektrokatalizatoriai [39–47]. Ypatingas dėmesys skiriamas azotu dopuotai angliai ir jos kompozitams su pereinamaisiais metalais, tokiais kaip Ni, Co, Cu, Mo ir Fe. Tokių kompozitų elektrocheminės savybės gali būti gerinamos kontroliuojant jų sudėtį, struktūrą, elektroninę sąveiką tarp metalo ir anglies matricos bei aktyviųjų centrų pobūdį [41–44,47]. Tokios katalizinės sistemos gali padidinti hidrazino oksidacijos reakcijos efektyvumą šarminėje terpėje, todėl laikomos perspektyvia alternatyva platinos grupės metalų elektrokatalizatoriams [39,41–44,47].

Aktyvuotos anglies dopavimas azotu kartu su pereinamaisias metalais reikšmingai pagerina jos elektrokatalizines savybes dėl sinerginio efekto. Azoto atomų įterpimas į anglies matricą keičia jos elektroninę struktūrą, padidina reagentų adsorbcijos gebą ir skatina papildomų aktyviųjų centrų susidarymą. Tuo tarpu pereinamųjų metalų centrai tiesiogiai dalyvauja hidrazino oksidacijos reakcijoje, nes gali lengvai keisti oksidacijos būseną ir taip palengvina elektronų pernašą bei reakcijos eigą. Manoma, kad sinerginis azoto ir pereinamųjų metalų poveikis susijęs su M–N–C tipo aktyviųjų centrų susidarymu, kurie laikomi pagrindiniais hidrazino oksidacijos reakcijos aktyvumo šaltiniais.

Nepaisant didelio elektrokatalizinio aktyvumo, Co, Cu ir Mo pagrindo katalizatoriai pasižymi tam tikrais trūkumais. Kobalto pagrindo katalizatorių taikymą riboja nepakankamas ilgalaikis elektrocheminis stabilumas bei galimas kai kurių kobalto junginių toksiškumas [39,41].

Variu ir azotu dopuotų anglies kompozitų aktyvumui svarbi metalo ir anglies matricos sąveika. Dong ir kt. parodė, kad Cu ir azotu dopuotos anglies sąsajoje susiformavęs Schottky barjeras reguliuoja elektronų pernašą ir gerina hidrazino oksidacijos aktyvumą [42]. Tuo tarpu Mo įterpimas į Ni pagrindo katalizatorius gali pagerinti hidrazino oksidacijos aktyvumą ir selektyvumą N_2

susidarymo kryptimi [43], o MoNi/MoO_2 aktyviųjų sąsajų modifikavimas užtikrina aukštą aktyvumą ir gerą stabilumą šarminėje terpėje [44].

3 lentelėje apibendrinti literatūroje dažniausiai nagrinėjamų pereinamųjų metalų pagrindo katalizatorių privalumai, trūkumai ir jų taikymo galimybės hidrazino oksidacijos reakcijoje.

Pateikta informacija rodo, kad skirtingi pereinamieji metalai pasižymi nevienodu elektrokataliziniu aktyvumu ir stabilumu, todėl jų efektyvumą hidrazino oksidacijos reakcijoje lemia katalizatoriaus cheminė sudėtis, struktūra ir aktyviųjų centrų sąveika su anglies matrica. Tarp pereinamųjų metalų vienais perspektyviausių laikomi Ni, Co ir Cu pagrindo elektrokatalizatoriai, kurie dėl didelio elektrokatalizinio aktyvumo, santykinai mažos kainos ir plataus paplitimo gamtoje laikomi perspektyvia alternatyva platinos grupės metalų katalizatoriams [40].

Šių metalų pagrindu sukurti elektrokatalizatoriai kai kuriose elektrocheminėse reakcijose, įskaitant hidrazino oksidacijos (HzOR), pasižymi dideliu elektrokatalitiniu aktyvumu [45]. Nikelio aktyvieji centrai arba nanodalelės katalizatoriaus paviršiuje skatina hidrazino adsorbciją, stabilizuoja tarpinius adsorbuotus junginius ir mažina reakcijos aktyvacijos barjerą, todėl hidrazino oksidacijos reakcija vyksta sparčiau.

Azotu modifikuotuose Ni, Co, Cu, Mo, Fe ir kitų pereinamųjų metalų pagrindo anglies katalizatoriuose gali susidaryti M–N–C koordinacinės struktūros, kurios gali veikti kaip aktyvūs ir stabilūs elektrokataliziniai centrai. Šios struktūros pagerina metalo aktyviųjų centrų dispersiją anglies matricoje, mažina jų agregaciją ir didina elektrochemiškai aktyvių centrų prieinamumą. Stipri elektroninė sąveika tarp metalo centrų ir azotu dopuotos anglies pagerina elektronų pernašą bei elektrocheminį stabilumą, todėl tokie katalizatoriai pasižymi didesniu atsparumu elektrocheminei degradacijai ir metalų išplovimui šarminėje terpėje.

Apibendrinant galima teigti, kad netauriųjų metalų pagrindo elektrokatalizatoriai yra perspektyvūs kandidatai pakeisti platinos grupės metalų katalizatorius hidrazino oksidacijos reakcijoje. Aktyvuotos anglies modifikavimas azotu ir pereinamaisiais metalais leidžia formuoti papildomus aktyviuosius centrus, pagerinti elektronų pernašą ir padidinti elektrokatalizinį aktyvumą. Dėl didelio elektrokatalizinio aktyvumo, santykinai mažos kainos ir galimybės kryptingai reguliuoti jų struktūrą bei elektronines savybes, Ni, Co ir Cu pagrindo katalizatoriai laikomi perspektyvia kryptimi tolesniems tiesioginių hidrazino kuro elementų tyrimams ir galimam praktiniam pritaikymui.

3 lentelė. *Pereinamųjų metalų pagrindo katalizatorių privalumai, trūkumai ir taikymas hidrazino oksidacijos reakcijoje.*

Katalizatorius	Privalumai	Trūkumai	Taikymas
Ni	Geras elektrocheminis stabilumas ir didelis elektrokatalizinis aktyvumas šarminėje terpėje, santykinai maža kaina	Kai kuriomis sąlygomis elektrokatalizinis aktyvumas gali būti mažesnis nei Pt grupės metalų katalizatorių	Plačiai tiriamas HzOR ir Ni pagrindo kompozitinėse katalizinėse sistemose [40,45]
Co	Didelis elektrokatalizinis aktyvumas, palankios redokso savybės	Ribotas ilgalaikis stabilumas, galimas kai kurių kobalto junginių toksiškumas	Perspektyvus katalizatorius HzOR ir ORR [39,41]
Cu	Geras elektrinis laidumas, santykinai maža kaina, tinkamas kompozitinėms sistemoms	Jautrumas paviršiaus oksidacijai, korozijai, metalo išplovimui	Dažniausiai naudojamas anglies pagrindo kompozituose [42]
Mo, NiMo	Gerina struktūrinį stabilumą, skatina N_2H_4 adsorbciją ir reakcijos selektyvumą, o bimetalinėse sistemose pasižymi sinerginiu poveikiu bei mažina NH_3 susidarymą.	Santykinai mažas elektrinis laidumas ir ribotas stabilumas šarminėje terpėje (gali išsiplauti ilgalaikio darbo metu)	Naudojamas bimetalinėse ir M–N–C tipo katalizinėse sistemose kaip perspektyvi DHFC anodų medžiaga. [43,44]
Fe	Gausus ir pigus metalas, gali sudaryti kataliziškai aktyvius Fe–N–C centrus, geras sinerginis poveikis su Ni ir Co sistemomis	Ribotas stabilumas dėl Fe tirpimo ir oksidacijos, vienmetalės Fe sistemos dažnai pasižymi mažesniu elektrokataliziniu aktyvumu nei bimetalės sistemos	Taikomas Fe–N–C ir Ni–Fe nitridų pagrindo katalizatoriuose HzOR bei DHFC anodams [46,47]
MnFe	Geros redokso savybės, gali veikti sinergiškai su Fe ir N-dopuota anglimi, santykinai maža kaina	Ribotas vienmetalių Mn sistemų aktyvumas; paprastai naudojamas bimetalinėse ar kompozitinėse sistemose	Taikomas MnFe/N–C katalizatoriuose HzOR ir DHFC anodams [48]
NiFe	Ryškus sinerginis efektas, didesnis aktyvumas ir selektyvumas nei grynno Ni, ilgalaikis stabilumas	Sudėtingesnė sintezė ir sudėties optimizavimas	Plačiai tiriamas kaip perspektyvus HzOR katalizatorius [47,49]

2. EKSPERIMENTŲ METODIKA

2.1. Medžiagos, reagentai ir tirpalai

Tyrimuose buvo naudotos šios cheminės medžiagos ir reagentai:

- Nikelio acetatas ($Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, 99 %, Chempur)
- Kobalto acetatas ($Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, 99 %, Chempur)
- Vario (II) acetatas ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, 98 %, Sigma–Aldrich)
- Dicianodiamidas ($C_2H_4N_4$, DCDA, ≥99 %, Sigma–Aldrich)
- Dimetilformamidas ($(CH_3)_2N–CHO$, DMF, >98.8 %, Honeywell Fluka)
- Druskos rūgštis (HCl, ρ = 1,1655 g/cm^3, 35-38 %, Chempur)
- Hidrazinas ($N_2H_4 \cdot 2H_2O$, 50-60 %, Sigma-Aldrich)
- Etanolis (C_2H_5OH, ρ = 0,805 g/cm^3, 99,8 %, Honeywell Fluka)
- Natrio hidroksidas (NaOH, 98,8 %, Chempur)
- Vandenilio peroksidas (H_2O_2, 35 %, Chempur)
- Nafion tirpalas (5 mas. %, Ion Power Inc.)

Tirpalų ruošimui naudotas dejonizuotas vanduo, kurio savitoji varža 18,2 MΩ cm bei ypatingo švarumo reagentai.

2.2. Katalizatorių sintezė

2.2.1. AWC katalizatoriaus sintezė

Alksnio medienos anglis (UAB „Fille“, Valmiera, Latvija) buvo naudojama kaip anglies pirmtakas. Aktyvuota anglis (AWC) buvo paruošta sumaišius 50 g anglies su 150 g NaOH ir aktyvuojant 800 °C temperatūroje 2 valandas argono (Ar) atmosferoje, naudojant mufelinę krosnį. Po atvėsinimo gauta AWC medžiaga buvo demineralizuota, 2 valandas apdorojant 10 % druskos rūgšties (HCl) tirpalu. Vėliau medžiaga buvo plaunama demineralizuotu vandeniu, kol pH stabilizavosi ties 5–6, ir džiovinama džiovinimo spintoje 105 ± 2 °C temperatūroje 12 valandų.

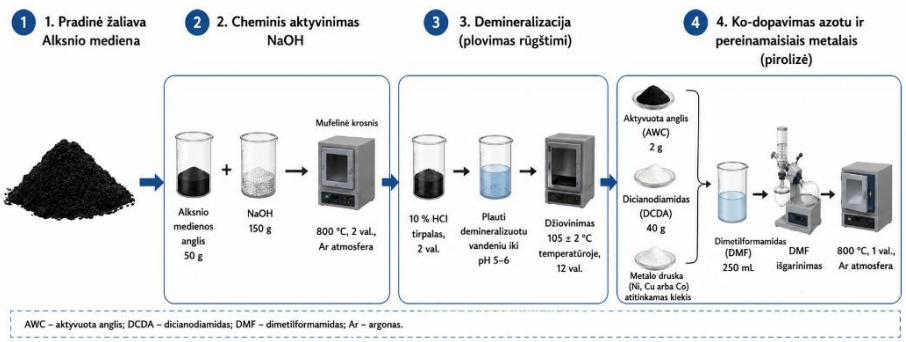
2.2.2. AWC–N katalizatoriaus sintezė

Azotu dopuota aktyvuota anglis (AWC–N) buvo susintetinta naudojant gautą AWC kaip pradinę medžiagą. AWC buvo disperguota dimetilformamido (DMF) tirpale, kuriame ištirpintas dicianodiamidas (DCDA), išlaikant anglies ir DCDA masių santykį 1:20. Suspensija buvo maišoma siekiant užtikrinti

homogenišką komponentų pasiskirstymą, po to tirpiklis pašalintas naudojant rotacinį garintuvą. Gauta kieta liekana buvo termiškai apdorota 800 °C temperatūroje 1 valandą Ar atmosferoje mufelinėje krosnyje. Atvėsinus iki kambario temperatūros, gauta medžiaga buvo pažymėta kaip AWC–N.

2.2.3. AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių sintezė

Gautos aktyvuotos anglies (AWC) dopavimas nikeliu ar kobaltu ar variu ir azotu buvo atliktas vieno etapo metu, o gautos medžiagos žymimos kaip AWC–Ni–N, AWC–Cu–N arba AWC–Co–N. Azotas ir nikelis, varis ar kobaltas buvo įterpti sumaišius 2 g aktyvuotos anglies su 40 g DCDA ir atitinkamai 0,62 g nikelio acetato ar 0,56 g vario acetato arba 0,84 g kobalto acetato, 250 mL DMF. Po tirpiklio išgarinimo susidariusi kieta medžiaga buvo kalcinuojama 800 °C temperatūroje 1 valandą Ar atmosferoje. Katalizatorių gavimo schema pateikta 8 pav.



8 pav. *Katalizatorių sintezės schema.*

2.2.4. Katalizatorių paviršiaus charakterizavimas

Katalizatorių paviršiaus morfologija, sudėtis ir struktūra buvo tiriama, naudojant skenuojantį elektronų mikroskopą FE-SEM-FIB HELIOS NanoLab 650 (FEI) su Rentgeno spindulių energijos spektrometru (Oxford Instruments).

Tekstūrą apibūdinančios savybės, įskaitant porėtą struktūrą, specifinį paviršiaus plotą, bendrą mikro- ir mezoporų tūrį bei porų dydžių pasiskirstymą, buvo nustatytos iš azoto adsorbcijos–desorbcijos izotermų esant 77 K temperatūrai. Izotermos buvo registruotos naudojant „Nova 4200e“ prietaisą (Quantachrome, Boynton Beach, FL, JAV). Prieš kiekvieną matavimą mėginiai buvo degazuoti 3 valandas 300 °C temperatūroje.

Raman spektroskopijos matavimai buvo atlikti naudojant inVia Raman spektrometrą (Renishaw, JK), aprūpintą termoelektriškai aušinama CCD kamera (–70 °C) ir mikroskopu. Spektrai buvo sužadinami 532 nm bangos ilgio spinduliuote, generuojama diodiniu kietakūniu lazeriu (DPSS) (Renishaw, JK). Spektrų registravimui buvo naudojamas 20×/0,40 NA objektyvas ir 1800 linijų/mm gardelė. Spektrų kaupimo laikas buvo 160 s, o lazerio galia ties mėginiu buvo ribojama iki 0,4 mW, siekiant išvengti mėginio pažeidimo. Raman dažnių kalibravimas buvo atliktas naudojant polistireno standartą. Juostų parametrai buvo nustatyti aproksimuojant eksperimentinius spektrus Gauso ir Lorenco funkcijomis, naudojant programinę įrangą GRAMS/AI 8.0 (Thermo Fisher Scientific).

Mėginių charakterizavimas taip pat buvo atliktas Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopijos (XPS) metodu, naudojant Kratos AXIS Supra+ spektrometrą (Kratos Analytical, Mančesteris, JK), veikiantį 225 W galia ir naudojant monochromatinę Al Kα (1486,6 eV) rentgeno spinduliuotę. Analizės kameros bazinis slėgis buvo mažesnis nei 1×10^{-8} mbar, o mėginių įkrovai kompensuoti buvo naudojamas žemo energijos elektronų srauto generatorius.

Apžvalginiai (bendros mėginio elementinės sudėties, angl. survey) spektrai kiekvienam mėginiui buvo registruojami naudojant 80 eV pralaidos energiją ir 1 eV energijos žingsnį. Didelės skiriamosios gebos spektrai buvo registruojami naudojant 10 eV pralaidos energiją, o energijos žingsnis atskirų elementų smailių srityje buvo 0,1 eV.

Ryšio energijos skalė buvo kalibruota, naudojant kalibracinę C 1s smailę ties 284,8 eV. Gauti XPS duomenys buvo konvertuoti VAMAS formatu ir apdoroti naudojant programinę įrangą Avantage (versija 5.9931.0.6755, Thermo Scientific, East Grinstead, JK).

Katalizatorių fazinė analizė atlikta naudojant Rentgeno spindulių difraktometrą SmartLab (Rigaku) su 9kW besisukančio Cu anodo Rentgeno spindulių vamzdžiu. Rentgenogramos užrašytos 2 θ - 10–80 laipsnių intervale, kai matavimų žingsnis 0,5 laipsnio, detektoriaus judėjimo greitis 1 laipsn./min.

2.2.5. Elektrocheminiai matavimai

Elektrocheminiai matavimai buvo atliekami, naudojant potenciostatą Autolab PGSTAT302 (Metrohm Autolab B.V., Utrechtas, Nyderlandai) su programine įranga Nova (2.1.4) ir trijų elektrodų celę. Šiame tyrime kaip darbiniai elektrodai buvo naudojami AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir

AWC–Co–N katalizatoriai, užnešti ant stikliškosios anglies (GC) elektrodo, kurio geometrinis plotas buvo 0,2 cm^2.

Katalizatoriaus suspensija buvo paruošta disperguojant 21,5 mg katalizatoriaus 1 mL etanolio ir vandens (C_2H_5OH : H_2O = 1:1, tūrio santykis) mišinyje, į kurį papildomai įlašinta 8 µL 5 masės % Nafion tirpalo. Vėliau 8 µL gautos suspensijos buvo užnešta ant iš anksto paruošto GC elektrodo paviršiaus, gaunant 0,8764 mg_{kat} cm^{-2} katalizatoriaus įkrovą.

Platinos lakštas (1x1,5 cm) buvo naudotas kaip pagalbinis, o kalomelio elektrodas (SCE, Hg_2Cl_2, 3.5 M KCl) – kaip palyginamasis elektrodas. Hidrazino oksidacijos reakcijos (HzOR) tyrimai buvo atlikti registruojant ciklinės voltamperometrijos (CV) kreives Ar deaeruotame 25 °C temperatūros tirpale, kuriame buvo 0,05 M N_2H_4 ir 1 M KOH, taip pat foniniame 1 M KOH tirpale.

CV kreivės buvo registruojamos, skleidžiant elektrodo potencialą nuo −1,2 iki 0,6 V (SCE atžvilgiu), esant įvairiems skenavimo greičiams nuo 10 iki 50 mV s^{-1}. Papildomi CV matavimai atlikti esant skirtingoms N_2H_4 koncentracijoms (25–100 mM), išlaikant pastovų 50 mV s^{-1} skenavimo greitį. Kiekvienas elektrocheminis matavimas buvo atliktas ne mažiau kaip tris kartus tomis pačiomis eksperimentinėmis sąlygomis, siekiant įvertinti matavimų atkuriamumą ir duomenų patikimumą.

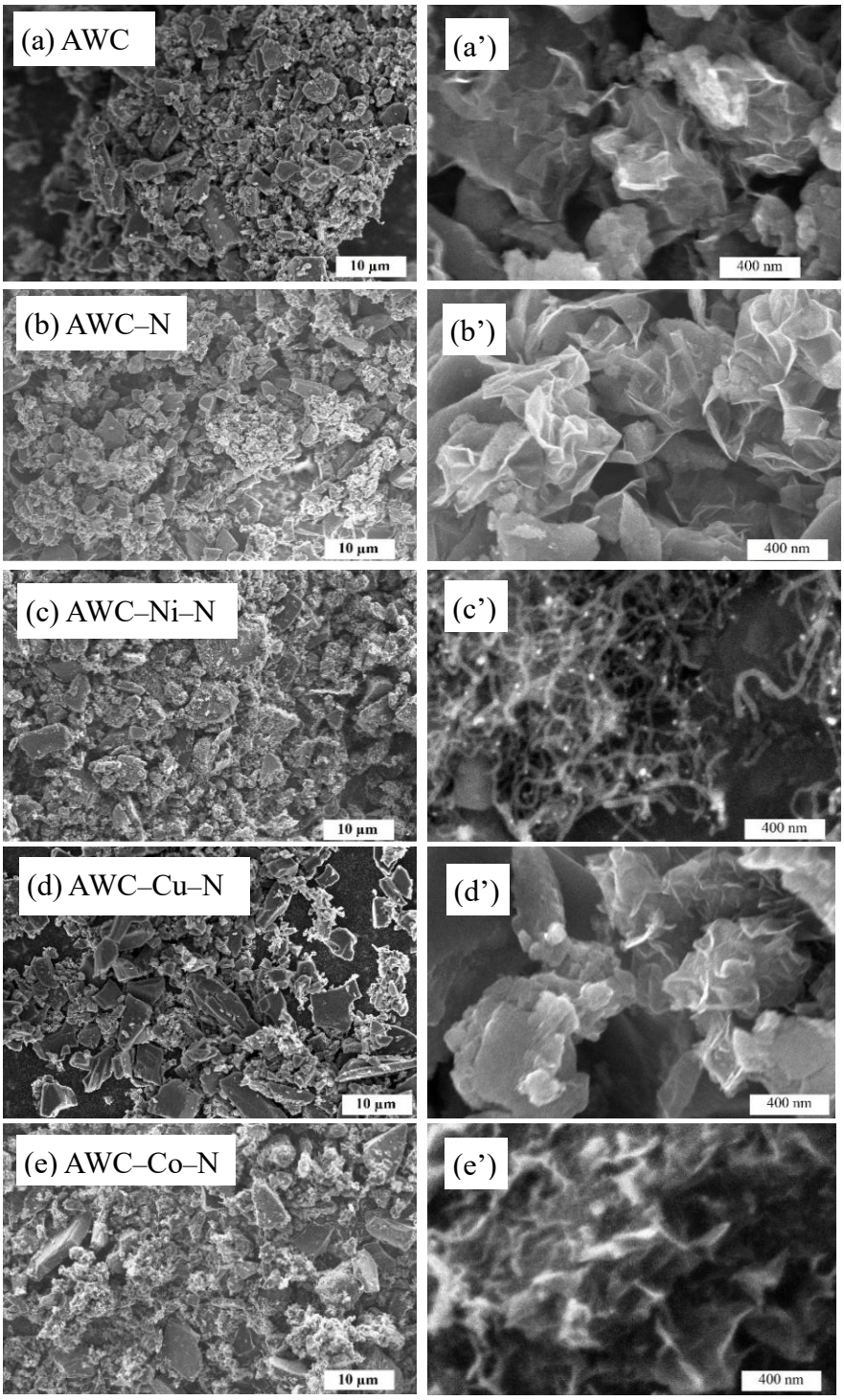
2.2.6. N_2H_4–H_2O_2 kuro elemento testavimas

Tiesioginio N_2H_4–H_2O_2 kuro elemento bandymai atlikti naudojant AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorius kaip anodą ir katodą. Kiekvieno elektrodo geometrinis plotas buvo 0,2 cm^2. Anolitu pasirinktas 1 M N_2H_4 ir 1 M KOH tirpalas, o katolitu – 5 M H_2O_2 ir 1,5 M HCl tirpalas. Nafion®117 membrana (aktyvus plotas 30 cm^2) naudota atskirti anolitą nuo katolito. Prieš naudojimą Nafion®117 membrana buvo laikoma 1 val. 1 M KOH tirpale. Pateiktos srovės tankio vertės normalizuotos pagal katalizatoriaus geometrinį paviršiaus plotą. Elektrocheminiai matavimai atlikti naudojant „Zennium“ potenciostatą (ZAHNER-Elektrik GmbH & Co. KG). Kuro elemento poliarizacijos kreivės registruotos esant 25–55 °C temperatūrai.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

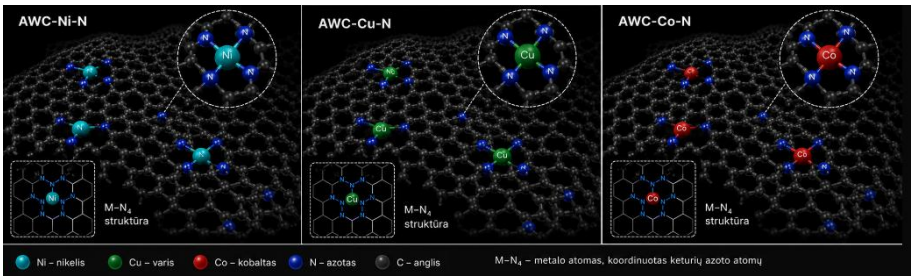
3.1. Katalizatorių paviršiaus morfologijos, struktūros ir sudėties charakterizavimas

Šiame darbe pristatoma paprasta ir efektyvi netauriųjų metalų pagrindu sukurtų anglies katalizatorių sintezės strategija, naudojant bioatliekas – alksnio medieną – kaip anglies šaltinį, taip prisidedant prie tvarių medžiagų kūrimo ir atliekų panaudojimo, kaip žaliavų. Cheminės aktyvacijos būdu iš medienos biomasės gauta didelio poringumo aktyvuota anglis (AWC) buvo dopuojama azotu (AWC–N) bei azotu ir metalų (Ni, Cu, Co) dalelėmis (AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, AWC–Co–N). Susintetintų katalizatorių paviršiaus morfologija buvo tirta, naudojant skenuojančią elektronų mikroskopiją (SEM). 9 paveiksle pateikti SEM vaizdai AWC (a, a‘), AWC–N (b, b‘), AWC–Ni–N (c, c‘), AWC–Cu–N (d, d‘) ir AWC–Co–N (e, e‘) katalizatorių, esant skirtingiems didinimams. SEM vaizdai (9 pav.) atskleidžia aktyvuotos anglies (AWC) ir jos modifikuotų darinių morfologinius skirtumus. Pradinė AWC medžiaga (9 pav. a) pasižymi aglomeruotų, netaisyklingos formos dalelių struktūra su šiurkščiu, sluoksniuotu paviršiumi. Mažesnio didinimo vaizduose matyti laisvai susitelkę, porėti agregatai, o didesnio didinimo vaizduose išryškėja plokštelinės ir fragmentuotos struktūros su aštriais kraštais bei tekstūruotu paviršiumi. Tai rodo labai heterogenišką mikrostruktūrą. Azotu dopuota aktyvuota anglis AWC–N (9 pav. b) išlaiko stipriai porėtą struktūrą su netaisyklingomis, šiurkščiomis dalelėmis. Esant didesniam didinimui, aiškiai matomos mikro- ir mezoporos, taip pat ryškūs kraštai bei sluoksniuota morfologija, rodanti efektyvią cheminę aktyvaciją. Azoto įterpimas nekeičia bendros porėtos architektūros, tačiau gali turėti įtakos paviršiaus cheminėms savybėms ir aktyviųjų centrų formavimuisi. Metalais modifikuoti mėginiai pasižymi ryškesniais morfologiniais pokyčiais. AWC–Ni–N katalizatorius (9 pav. c) rodo kompaktiškesnę ir labiau tarpusavyje susijusių dalelių struktūrą. Didelio didinimo vaizduose pastebimos vielos pavidalo arba pluoštinės nanostruktūros, kurios nėra būdingos AWC ar AWC–N mėginiams. Jų susidarymas siejamas su nikelio įterpimu sintezės metu. Nikelis plačiai aprašomas kaip katalizatorius, skatinantis anglies nanoplaušelių ir anglies nanovamzdelių augimą terminėmis sąlygomis [50–52]. Tikėtina, kad termiškai apdorojant nikelis skatina anglies turinčių pirmtakų skaidymąsi ir anglies išsiskyrimą vienmačių struktūrų pavidalu.



9 pav. *SEM vaizdai: AWC (a), AWC–N (b), AWC–Ni–N (c), AWC–Cu–N (d) ir AWC–Co–N (e) katalizatorių, esant skirtingiems didinimams.*

Nors išorinis anglies šaltinis nebuvo naudojamas, galima daryti prielaidą, kad iš biomasės gautos anglies (alksnio medienos anglies) turinčios medžiagos dalinai skyla ir, veikiant Ni, formuoja pluoštines struktūras. Papildomas dopavimas N gali dar labiau paveikti morfologiją, stabilizuodamas šias vienmates struktūras. Tokios nanostruktūros leidžia pagerinti AWC–Ni–N katalizinį veikimą vėlesniuose elektrocheminiuose procesuose. AWC–Cu–N mėginys (9 pav. d) pasižymi tarpine morfologija tarp AWC ir AWC–Co–N. Anglies dalelės yra kompaktiškesnės, tačiau išlaiko poringumą; paviršius lygesnis, o kraštai labiau suapvalinti, kas gali būti siejama su daliniu struktūros tankėjimu (sukepimu), vykstančiu dalyvaujant variui karbonizacijos metu. Tolygiai pasiskirsčiusios dalelės, tikėtina turinčios Cu, yra įterptos į anglies matricą arba nusėdusios ant jo paviršiaus. Aplinkiniuose regionuose galimai vyksta katalizinė grafitizacija. Tokia struktūra apjungia prieinamą poringumą, laidžias anglies sritis ir eksponuotus Cu pagrindu veikiančius aktyviuosius centrus. AWC–Co–N katalizatorius (9 pav. e) pasižymi kompaktiškesniu ir lygesniu paviršiumi, tačiau išlaiko porėtą struktūrą. Ant anglies lakštų paviršiaus tolygiai pasiskirsčiusios smulkios, ryškios nanodalelės, priskiriamos kobalto pagrindu susidariusioms dalelėms. Jų buvimas gali rodyti lokalių grafitinių sričių formavimąsi gretimuose anglies regionuose, kas lemia dalinę grafitizaciją ir potencialiai geresnį elektrinį laidumą. Tokia hierarchinė anglies struktūra su gerai integruotomis Co nanodalelėmis sudaro daug aktyvių sąsajų bei efektyvius krūvio pernašos kelius, palankius elektrokatalizei. Apibendrinant, visi katalizatoriai išlaiko hierarchinę porėtą anglies struktūrą, tačiau dopavimas ir ko-dopavimas iš esmės modifikuoja jų paviršiaus bei elektronines savybes. Azoto įterpimas sukuria papildomus aktyviuosius centrus, o pereinamųjų metalų buvimas skatina struktūrinę reorganizaciją ir laidžių, iš dalies grafitizuotų sričių formavimąsi. Dėl šių veiksnių tikėtina, kad ko-dopuoti katalizatoriai pasižymi geresniu elektrokataliziniu aktyvumu, ypač sistemose, kur susidaro M–N–C tipo aktyvieji centrai. Susintetintų katalizatorių galima struktūra pateikta 10 pav.



10 pav. *Katalizatorių galima struktūra.*

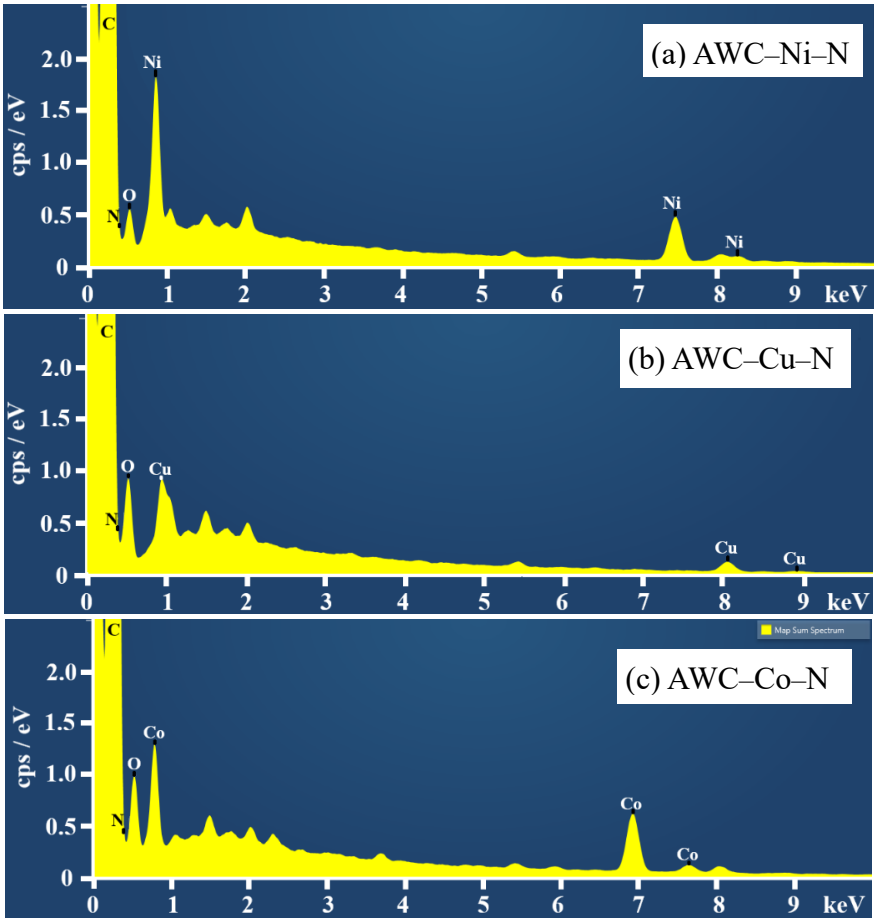
11 paveiksle pateikti EDX spektrai rodo Ni, Cu ir Co buvimą N-dopuotos aktyvuotos anglies mėginiuose. Visuose spektruose stebimi ryškūs C, N ir O signalai, būdingi anglies matricai. Metalo smailių intensyvumas leidžia daryti prielaidą apie pakankamą jų kiekį analizuojamame paviršiuje. Deguonies signalas gali būti siejamas su paviršinėmis funkcinėmis grupėmis arba daline metalų oksidacija. Šie rezultatai patvirtina sėkmingą metalų ir azotu modifikuotų anglies katalizatorių sintezę.

Azoto adsorbcijos–desorbcijos izotermų matavimai, atlikti esant 77 K temperatūrai, buvo taikomi gautų anglies medžiagų poringosios struktūros analizei, siekiant nustatyti specifinį paviršiaus plotą bei porų dydžių pasiskirstymą (12 pav.). Remiantis IUPAC klasifikacija, visų tirtų mėginių izotermos priskiriamos I tipui ir pasižymi H4 tipo histerezės kilpa, kas būdinga vyraujančiai mikroporingai struktūrai su siaurų plyšinių porų tinklu bei stipria adsorbento–adsorbato sąveika, kartu esant tam tikram mezoporų indėliui [53].

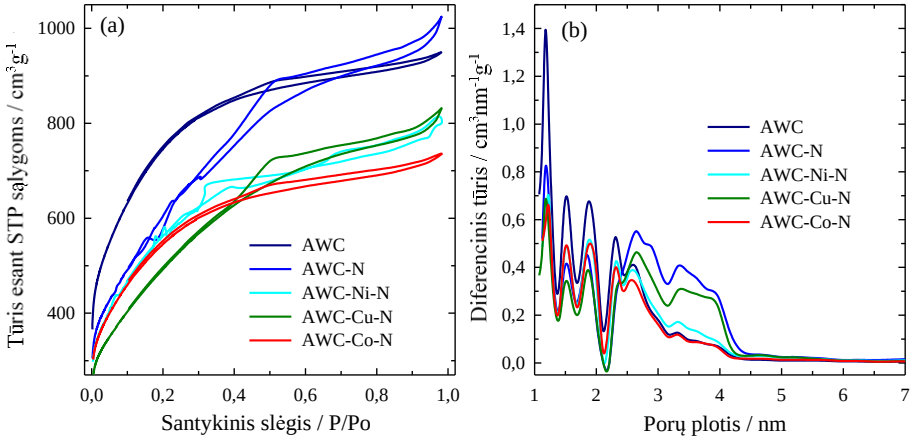
Pradinis aktyvuotos anglies mėginys (AWC) pasižymi labiausiai išvystyta porėta struktūra: BET savitasis paviršiaus plotas siekia 2722 $m^2\ g^{-1}$, o bendras porų tūris – 1,5 $cm^3\ g^{-1}$ (4 lentelė). Šie duomenys rodo gerai išvystytą mikro- ir mezoporų sistemą bei didelį adsorbcinį potencialą. AWC dopavimas azotu iš esmės nepakeičia AWC–N bendros poringos struktūros pobūdžio, tačiau stebimas nedidelis tekstūrinių parametrų pokytis: savitasis paviršiaus plotas sumažėja iki 2217 $m^2\ g^{-1}$, o bendras porų tūris padidėja iki 1,6 $cm^3\ g^{-1}$. Tuo pačiu padidėja mezoporų dalis bendrame porų tūryje (iki ~56,6 %), kas rodo, kad azoto įterpimas gali lemti tam tikrą porų struktūros persitvarkymą, didinant santykinį mezoporų indėlį, tačiau išlaikant bendrą poringumo lygį.

Ko-dopavus aktyvuotą anglį azotu ir nikeliu, stebimas AWC–Ni–N katalizatoriaus ryškesnis tekstūrinių parametrų sumažėjimas: BET paviršiaus plotas sumažėja iki 2050 $m^2\ g^{-1}$, o bendras porų tūris – iki 1,3 $cm^3\ g^{-1}$. Šis pokytis gali būti siejamas su struktūros tankėjimu dėl metalo fazių įterpimo bei galimu daliniu mikroporų užpildymu arba užblokavimu Ni turinčiomis dalelėmis. Be to, sumažėja vidutinis porų plotis (iki 2,5 nm), o mezoporų dalis

bendrame porų tūryje taip pat mažėja (iki ~49,7 %), rodydama sumažėjusį mezoporinės struktūros indėlį, palyginti su vien azotu dopuotu AWC–N mėginiu.



***11 pav**. AWC–Ni–N (a), AWC–Cu–N (b) ir AWC–Co–N (c) katalizatorių EDX spektrai.*



12 pav. *Azoto (N_2) adsorbcijos-desorbcijos izotermos esant 77 K temperatūrai (a) ir porų dydžio pasiskirstymo kreivės (b), apskaičiuotos iš atitinkamų izotermų taikant tankio funkcinės teorijos (DFT) metodą.*

4 lentelė. *Katalizatorių poringos struktūros parametrai.*

Katalizatorius	Savitasis paviršiaus plotas ($m^2\ g^{-1}$)			Porų tūris ($cm^3\ g^{-1}$)			Vidutinis porų plotis, nm	Mezoporų dalis nuo bendro porų tūrioV_t, %
	BET	DR	DFT	Bendras	Mikro	Mezo		
AWC	2722	2474	1799	1,5	0,9	0,6	2,2	40,2
AWC–N	2217	1921	1496	1,6	0,7	0,9	2,9	56,6
AWC–Ni-N	2050	1791	1387	1,3	0,6	0,6	2,5	49,7
AWC–Cu–N	1811	1570	1222	1,3	0,6	0,7	2,8	56,5
AWC–Co–N	1991	1771	1374	1,1	0,6	0,5	2,3	44,7

BET – Brunauer–Emmett–Teller metodas, naudojamas savitajam paviršiaus plotui nustatyti remiantis azoto adsorbcijos izotermomis. **DR** – Dubinin–Radushkevich metodas, taikomas mikroporų savitajam paviršiaus plotui ir tūriui įvertinti. **DFT** – Density Functional Theory (tankio funkcinė teorija), metodas, naudojamas detaliam porų dydžių pasiskirstymo ir struktūros modeliavimui. **Vt** – bendras porų tūris (total pore volume). **Mikroporos** – poros, kurių skersmuo < 2 nm. **Mezoporos** – poros, kurių skersmuo yra 2–50 nm.

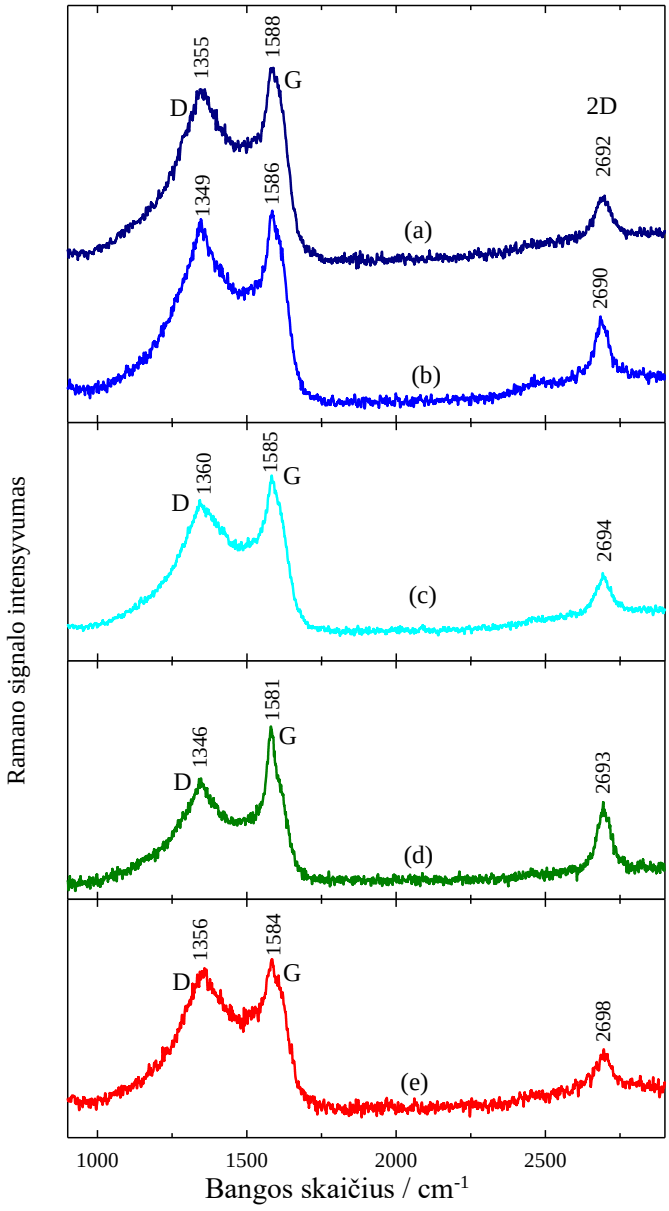
Azotu ir variu ko-dopuotas mėginys (AWC–Cu–N) pasižymi santykinai didesniu porų tūriu (1,3 $cm^3\ g^{-1}$), nors savitasis paviršiaus plotas sumažėja iki 1811 $m^2\ g^{-1}$. Tokie rezultatai rodo, kad Cu buvimas anglies matricoje, palyginti su kitais metalais, mažesniu mastu riboja porų prieinamumą. Tai gali būti siejama su mažesniu porų užblokavimo laipsniu arba skirtingu metalo dalelių pasiskirstymu anglies struktūroje. Be to, šio mėginio struktūroje išlieka didelė mezoporų dalis (~56,5 %), kas rodo santykinai atviresnę porų sistemą.

Azotu ir kobaltu ko-dopuotas mėginys (AWC–Co–N) pasižymi ryškiausiu tekstūrinių parametrų sumažėjimu tarp visų modifikuotų sistemų:

BET paviršiaus plotas sumažėja iki 1991 $m^2\ g^{-1}$, o bendras porų tūris – iki 1,1 $cm^3\ g^{-1}$. Tokie pokyčiai rodo stipresnį struktūros tankėjimo efektą, kuris tikėtina susijęs su intensyvesniu porų užpildymu bei mažesniu prieinamos porinės struktūros kiekiu, formuojantis Co turinčioms metalinėms ar oksidinėms fazėms sintezės metu.

Apibendrinant galima teigti, kad pradinis aktyvuotos anglies mėginys pasižymi geriausiai išvystyta poringa struktūra, o azoto dopavimas iš esmės išlaiko jos charakteristikas. Tuo tarpu vieno žingsnio azoto ir metalų ko-dopavimas lemia skirtingo laipsnio tekstūrinių savybių sumažėjimą, kurio intensyvumas priklauso nuo metalo pobūdžio. Vertinant pagal specifinį paviršiaus plotą, bendra tendencija mažėja tokia seka: AWC > AWC–N > AWC–Ni–N > AWC–Co–N > AWC–Cu–N, nors pagal porų tūrį AWC–Cu–N mėginys išlaiko santykinai didesnes vertes nei AWC–Co–N analogas. Šie rezultatai rodo, kad metalo įtraukimas į anglies matricą lemia porinės struktūros tankėjimą bei dalinį porų prieinamumo sumažėjimą, todėl gali turėti reikšmingos įtakos medžiagų absorbcinėms ir katalizinėms savybėms.

13 paveiksle pateikti 532 nm sužadintų Ramano spektrų rezultatai AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N mėginių. Visų tirtų mėginių Ramano spektruose stebimos plačios D (apie 1346–1360 cm^{-1}) ir G (apie 1581–1588 cm^{-1}) juostos, kurios atitinka netvarkingos anglies bei grafitinės sp^2 hibridizacijos anglies struktūras. Visų mėginių spektruose taip pat aiškiai matoma ryški juosta ties ~2690–2698 cm^{-1}, priskiriama 2D režimui, rodanti padidėjusį anglies struktūros tvarkingumą [54,55]. Anglies matricos netvarkos laipsnis vertinamas pagal D ir G juostų intensyvumų santykį I(D)/I(G) [55]. Nustatyta, kad šis santykis visiems mėginiams yra apie 0,85, kas rodo didelį struktūrinės netvarkos laipsnį visuose analizuotuose mėginiuose.



13 pav. *Anglies pagrindu sukurtų mėginių Ramano spektrai: AWC (a), AWC–N (b), AWC–Ni–N (c) AWC–Cu–N (d) ir AWC–Co–N (e). Intensyvumai normalizuoti G juostos intensyvumo atžvilgiu. Aiškumo dėlei spektrai pateikiami vertikaliai. Sužadinimo bangos ilgis – 532 nm.*

14 pav. pateikti AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos (XPS) bendros elementinės sudėties spektrai, rodantys elementinę sudėtį (at.%). Visuose mėginiuose dominuoja anglis (C 1s), o taip pat aptinkami deguonis (O 1s), azotas (N 1s) ir pereinamųjų metalų signalai (Ni 2p, Cu 2p, Co 2p).

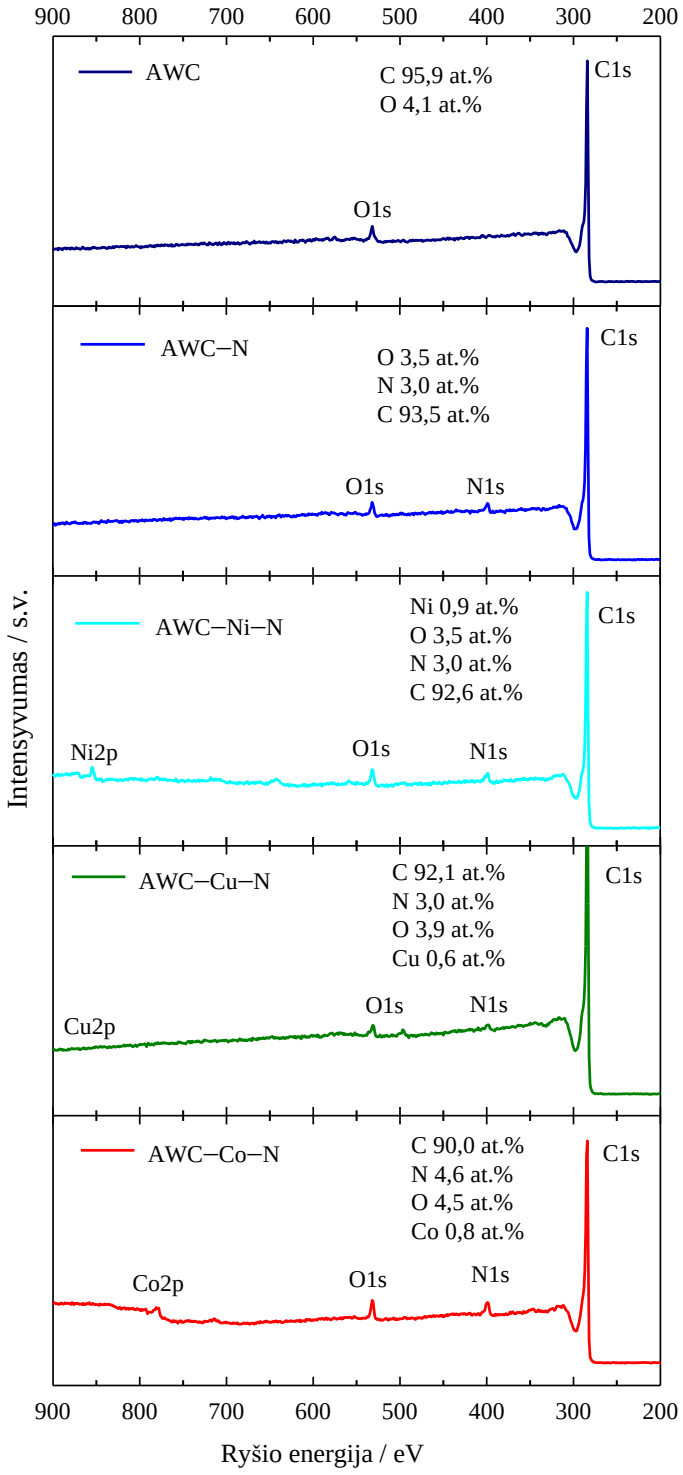
AWC mėginyje nustatyta 95,9 at.% C ir 4,1 at.% O, tuo tarpu AWC–N mėginyje aptikta 93,5 at.% C, 3,0 at.% N ir 3,5 at.% O, kas patvirtina sėkmingą azoto įterpimą. AWC–Ni–N sudėtis yra 92,6 at.% C, 3,0 at.% N, 3,5 at.% O ir 0,9 at.% Ni, patvirtinanti nikelio įterpimą į struktūrą. AWC–Cu–N mėginyje nustatyta 92,1 at.% C, 3,0 at.% N, 3,9 at.% O ir 0,6 at.% Cu, o AWC–Co–N mėginyje – 90,0 at.% C, 4,6 at.% N, 4,5 at.% O ir 0,8 at.% Co.

Didžiausia smailė ties ~284–285 eV atitinka C 1s ryšius, signalai ties ~399 eV ir ~531–532 eV priskiriami atitinkamai N 1s ir O 1s, o metalų smailės (~853–856 eV Ni 2p, ~932,9 eV Cu 2p ir ~778,6 eV Co 2p) patvirtina pereinamųjų metalų buvimą. Gauti elementų kiekiai ir spektrų charakteristikos patvirtina sėkmingą AWC modifikaciją azotu ir metalais.

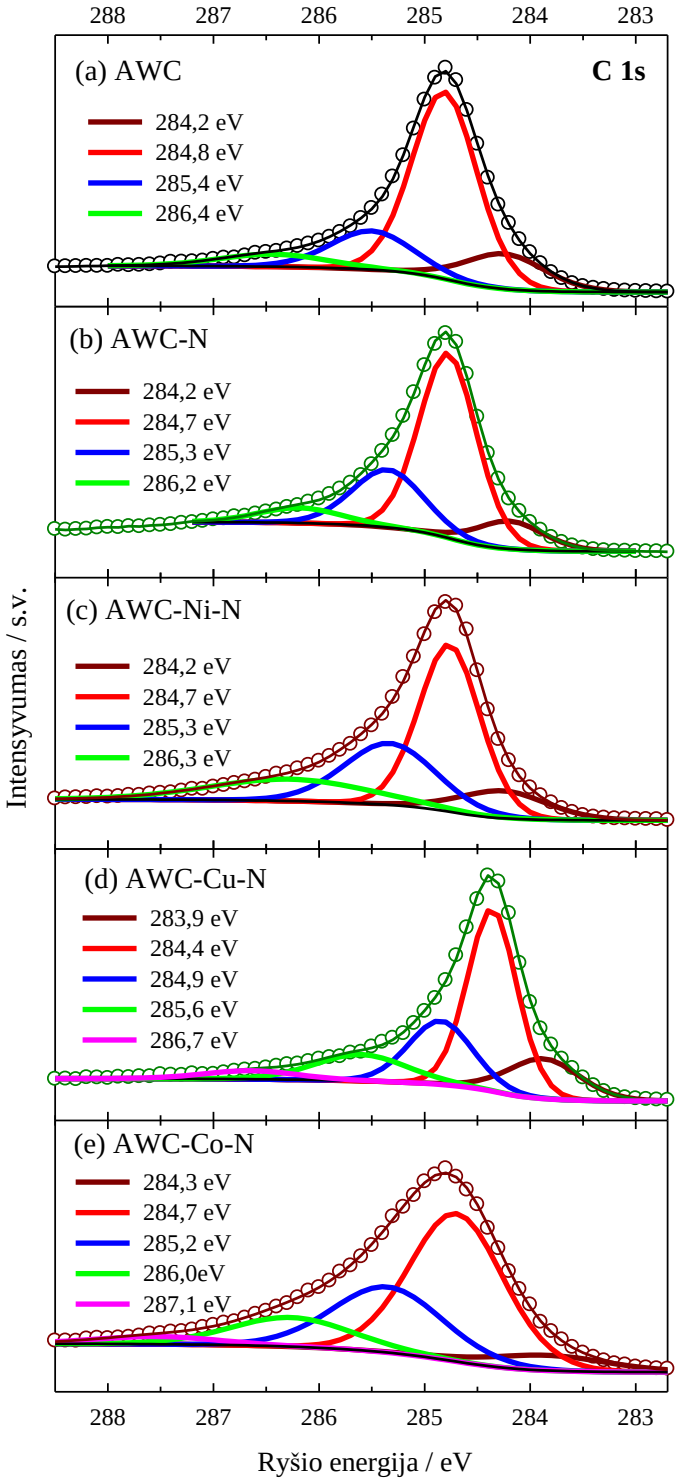
AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių aukštos skiriamosios gebos XPS C 1s spektrai (15 pav., 5 lentelė) yra panašūs ir gali būti suskaidyti į keturias pagrindines dedamąsias. Smailė ties ~284,4 eV priskiriama sp^3 hibridizuotiems C–C ryšiams, rodantiems amorfinės anglies dominavimą, o signalas ties ~284,2 eV atitinka sp^2 anglį (C=C), susijusią su grafitinėmis sritimis. Signalas ties ~285,2 eV priskiriamas C–N arba N–sp^2–C ryšiams, patvirtinantiems azoto įterpimą, o signalas ties ~286,2 eV siejamas su deguonies ir azoto funkcinėmis grupėmis (C–O, N–sp^3–C). Visuose mėginiuose dominuoja sp^3 anglis, todėl struktūra išlieka daugiausia netvarkinga [56–58]. AWC–N mėginyje padidėja C–N ryšių dalis, o metalais modifikuotuose katalizatoriuose (AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N) stebimi nežymūs pokyčiai, rodantys sąveiką tarp azoto ir metalų bei dalinę grafitinės (sp^2) anglies padidėjimą [59–61].

AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių O 1s XPS spektrai (16 pav., 5 lentelė) atskleidžia paviršinių deguonies funkcinių grupių skirtumus, priklausomai nuo modifikacijos. AWC mėginyje išskiriamos penkios dedamosios ties maždaug 530,2, 531,7, 532,5, 533,4 ir 534,7 eV, kurios priskiriamos atitinkamai C–O–C, C=O, O–C–O, deguonies vakansijoms ir adsorbuotam H_2O.

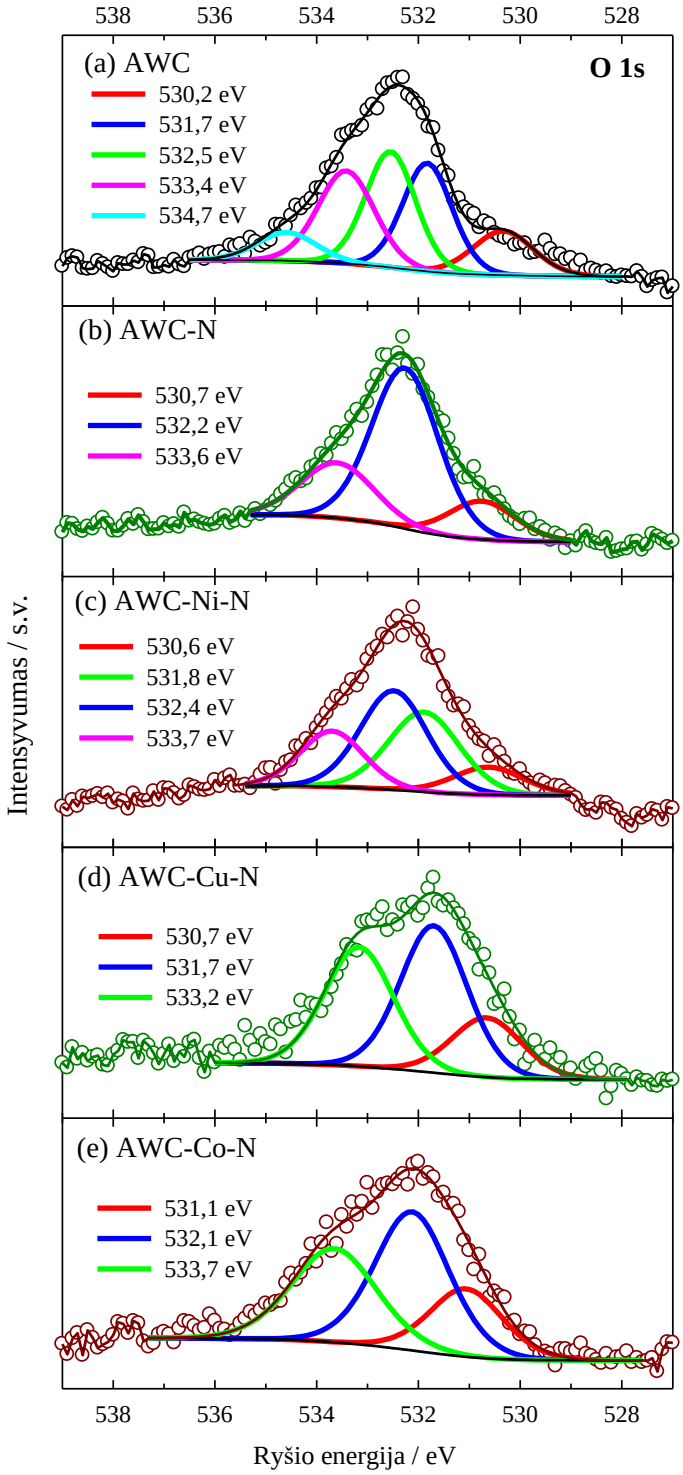
AWC–N katalizatoriuje stebimos panašios deguonies funkcinės grupės, tačiau kinta jų santykiniai intensyvumai, rodantys, kad azoto įterpimas keičia paviršinę deguonies cheminę aplinką.



14 pav. *Bendros elementinės sudėties AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių spektrai.*



15 pav. *AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių aukštos skiriamosios gebos XPS C 1s spektrai.*



16 pav. *AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių aukštos skiriamosios gebos XPS O 1s spektrai.*

***5 lentelė**. AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių XPS C 1s, N 1s, O 1s ir Co 2p smailių priskyrimas.*

Katalizatorius	**Smailė**	**Ryšio energija, eV**	**at.%**	**Assignment**
AWC	C 1s	284,2	14,39	C–C (C sp^2)
		284,8	62,35	C=C (C sp^3)
		285,4	16,40	C–O/C–N
		286,4	6,86	C–O–C
	O 1s	530,2	12,88	C–O–C
		531,7	25,95	C=O
		532,5	27,95	O–C–O
		533,4	25,15	O=C-O / O vakancijos
		534,7	8,06	adsorbuotas H_2O
AWC–N	C 1s	284,2	10,49	C–C (C sp^2)
		284,8	59,27	C=C (C sp^3)
		285,4	23,13	C–N/N–sp^2–C
		286,4	7,11	C–O/N–sp^3–C/C–N=O
	O 1s	530,7	14,89	C–O–C
		532,2	61,86	O–C–O
		533,6	23,25	O=C–O / O vakancijos
	N 1s	398,7	48,38	Piridininis-N
		400,8	42,72	Pirolo tipo-N
		403,3	8,90	Piridininis-N-O
AWC-Ni-N	C 1s	284,2	11,02	C–C (C sp^2)
		284,7	46,92	C=C (C sp^3)
		285,3	26,00	C–N/N–sp^2–C
		286,3	16,06	C–O/N–sp^3–C/C–N=O
	N 1s	399,0	64,79	Piridininis-N
		401,1	35,21	Pirolo tipo-N
	O 1s	530,6	10,91	C–O–C
		531,8	31,82	C-O-Ni
		532,4	37,26	C=O/O-Ni
		533,7	20,00	C-OH/C-O-C
	Ni $2p_{3/2}$	853,0	27,71	Ni^0 arba Ni–Nx
		854,6	41,55	Ni^{2+} (NiO / Ni–O / Ni–Nx)
		856,0	30,75	Ni^{3+}(Ni_2O_3, NiOOH) arba stipriai koordinuotas Ni–N_x
AWC–Cu–N	C 1s	283,9	15,00	Cu–C (karbidinė C) arba C–M (M = Cu)
		284,4	47,14	C–C (C sp^2)
		284,9	21,21	C=C (C sp^3)
		285,6	12,59	C-N (N–sp^2–C)
		286,6	4,07	C-O (N–sp^3–N)/C–N=O
	N 1s	398,2	32,89	Piridininis-N
		399,4	29,83	Pirolo tipo-N
		400,6	28,99	Grafitinis-N
		402,4	8,30	Oksiduotas-N

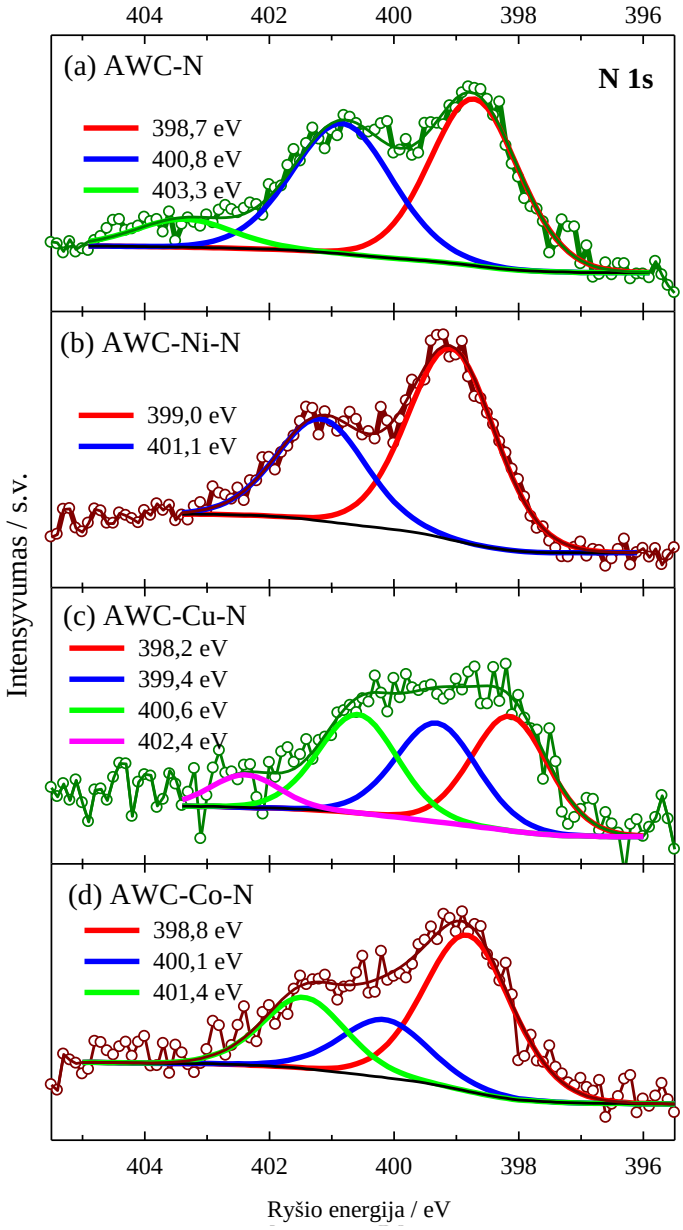
Katalizatorius	Smailė	Ryšio energija, eV	at.%	Assignment
	O 1s	530,7	18,65	C=O / Co–O–Co
		531,7	44,33	O–C–O
		533,2	37,02	O=C-O
	Cu $2p_{3/2}$	932,72	63,68	Cu^{o} Cu^{0} / Cu^{+} (Cu, Cu_2O)
		935,39	36,32	Cu^{2+} (CuO arba $Cu(OH)_2$)
	Cu $2p_{1/2}$	952,54	62,01	Cu^{o}
		955,12	37,99	Cu^{2+} (CuO arba $Cu(OH)_2$)
AWC–Co–N	C 1s	284,3	10,51	C–C (C sp^2)
		284,8	41,16	C=C (C sp^3)
		285,2	28,01	C-N (N–sp^2–C)
		286,0	16,28	C-O (N–sp^3–N)/C–N=O
		287,1	4,03	C=O
	N 1s	398,8	55,44	Piridininis-N
		400,1	20,62	Pirolo tipo-N
		401,4	23,94	Grafitinis-N
	O 1s	531,0	21,28	C=O / Co–O–Co
		532,1	44,42	O–C–O
		533,6	34,31	O=C-O
	Co $2p_{3/2}$	778,6	25,54	Co^{o}
		779,0	21,61	Co^{o}/Co_3O_4/CoO
		780,4	28,54	CoO/Co_2O_3
		782,1	24,30	CoO/Co_2O_3/$Co(OH)_2$
	Co $2p_{1/2}$	793,4	32,73	Co^{o}
		795,1	27,27	CoO/Co_3O_4
		797,0	23,00	CoO/Co_3O_4/Co_2O_3
		799,0	16,99	Co^{2+} palydovinė smailė

AWC–Ni–N katalizatoriaus O 1s spektras suskaidomas į keturias dedamąsias: 530,6 eV (C–O–C, 10,91%), 531,8 eV (C–O–Ni, 31,82%), 532,1 eV (C=O/O–Ni, 37,26%) ir 533,7 eV (C–OH/C–O–C, 20,0%). Ni–O ryšių atsiradimas rodo stiprią nikelio ir deguonies funkcinių grupių sąveiką.

AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių O 1s spektrai suskaidomi į tris pagrindines smailes ties ~530,7–531,1 eV, ~531,7–532,1 eV ir ~533,2–533,7 eV, kurios priskiriamos C–O–C/C=O, O–C–O arba deguonies defektinėms būsenoms bei paviršinėms deguonies funkcijoms.

Apibendrinant, rezultatai rodo, kad azoto įterpimas ir metalų modifikacija reikšmingai keičia deguonies funkcinių grupių pasiskirstymą anglies paviršiuje.

N 1s XPS spektrai azotą turinčiuose katalizatoriuose (17 pav., 5 lentelė) rodo skirtingas azoto formas, priklausomai nuo mėginio sudėties. AWC–N ir AWC–Ni–N katalizatoriuose spektrai daugiausia sudaryti iš dviejų smailių ties ~399 eV ir ~401 eV, kurios priskiriamos piridininiam azotui ir grafitiniam azotui.



***17 pav**. AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių aukštos skiriamosios gebos XPS N 1s spektrai.*

Abiejuose mėginiuose dominuoja piridininis azotas, siejamas su katalitiškai aktyviomis vietomis. AWC–Ni–N katalizatoriuje jo kiekis yra didesnis (~65%) nei AWC–N (~48%), kas rodo, kad kartu įterpiant Ni ir N skatinamas aktyvių azoto formų susidarymas.

AWC–Cu–N katalizatoriaus N 1s spektras suskaidomas į keturias dedamąsias ties 398,2, 399,4, 400,6 ir 402,6 eV, kurios atitinka piridininį, pirolo tipo, grafitinį ir oksiduotą piridininį azotą.

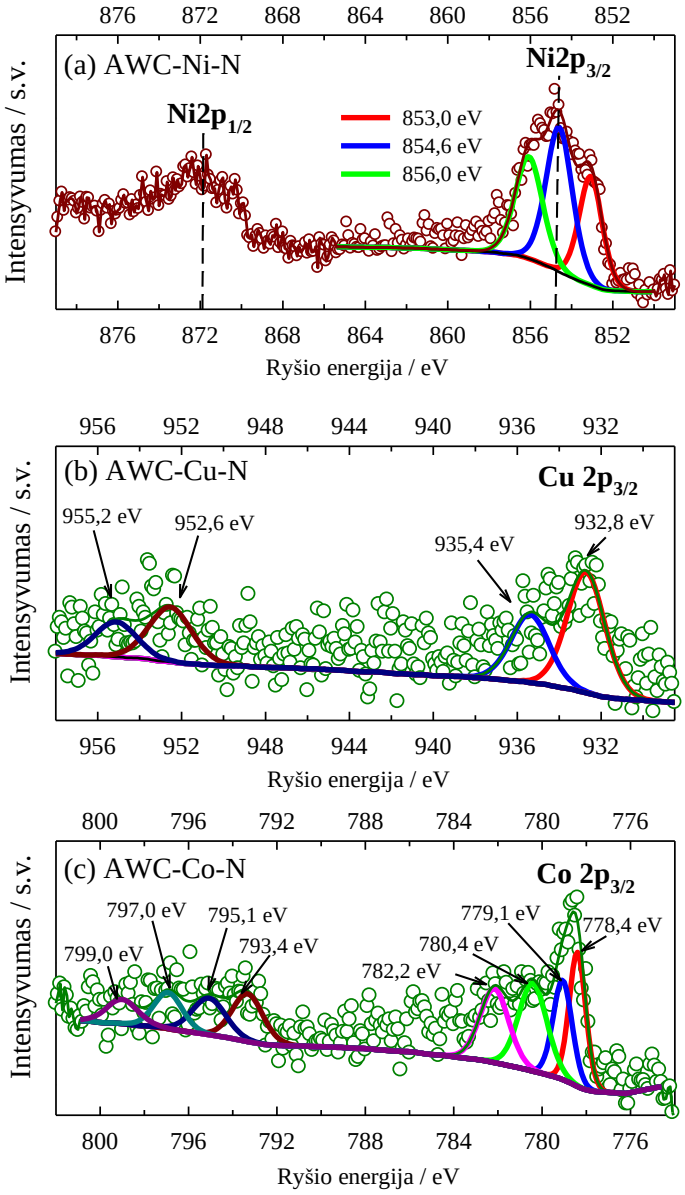
AWC–Co–N katalizatoriaus spektre stebimos trys smailės ties 398,8, 400,1 ir 401,4 eV, priskiriamos piridininiam, pirolo tipo ir grafitiniam azotui. Tiek AWC–Cu–N, tiek AWC–Co–N mėginiuose vyrauja piridininis azotas (33–55%).

Gauti rezultatai rodo, kad metalo įterpimas veikia azoto formų pasiskirstymą. Piridininis azotas siejamas su katalitiškai aktyviomis vietomis, o grafitinis azotas gerina elektrinį laidumą ir elektronų perdavimo savybes [10,59].

AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių aukštos skiriamosios gebos XPS metalų 2p spektrai pateikti 18 pav. AWC–Ni–N katalizatoriaus Ni $2p_{3/2}$ spektras gali būti suskaidytas į tris dedamąsias: smailė ties 853,0 eV priskiriama metaliniam Ni^0, o smailės ties 854,6 ir 856,0 eV – Ni^{2+} rūšims, tokioms kaip NiO [61–63]. Ni^0 smailės padėtis atitinka literatūroje pateiktas vertes (852,7 ± 0,4 eV) [64].

AWC–Cu–N katalizatoriaus Cu 2p spektras pasižymi dvejomis smailių poromis ties 932,8/952,6 eV ir 935,4/955,2 eV, kurios atitinka Cu^0 ir Cu^{2+} būsenas (atitinkamai Cu $2p_{3/2}$ ir Cu $2p_{1/2}$) [60].

AWC–Co–N katalizatoriaus Co 2p spektre stebimos dvi pagrindinės smailės ties ~778,4 eV (Co $2p_{3/2}$) ir ~793,4 eV (Co $2p_{1/2}$). Šios ryšio energijos vertės yra būdingos metaliniam kobaltui (Co^0). Papildomos dedamosios, esant aukštesnėms ryšio energijoms, patvirtina oksiduotų kobalto formų (pvz., CoO, CoOOH ir Co_3O_4) buvimą [61].



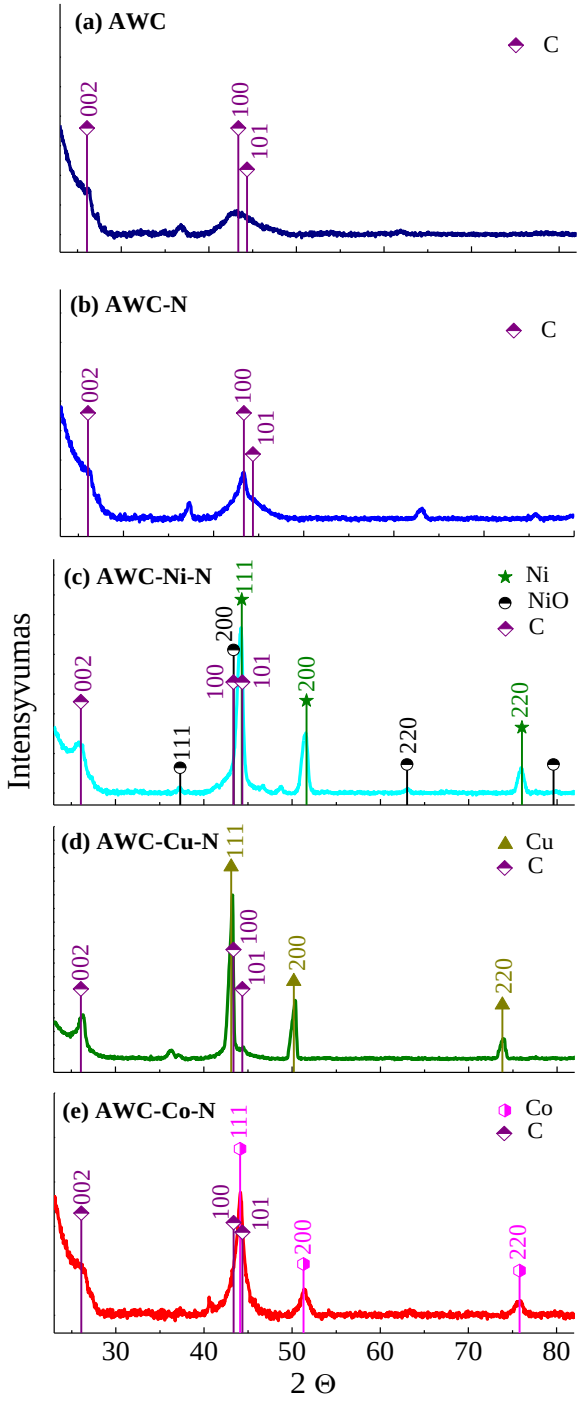
18 pav. *AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių aukštos skiriamosios gebos XPS Ni 2p (a), Cu 2p (b) ir Co 2p (c) spektrai.*

Rentgeno difrakcijos (XRD) analizė buvo taikyta nustatyti susintetintų AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių kristalinei struktūrai (19 pav.). AWC XRD difraktogramoje stebima plati smailė ties $2\theta \approx 43^{o}$, kuri priskiriama anglies (100) kristalinėms plokštumoms (COD 2101499). Tai rodo, kad medžiaga yra daugiausia amorfinė, su mažu grafitizacijos laipsniu (19 pav. a).

AWC–N ir AWC–Ni–N mėginiuose registruojamos smailės ties $2\theta \approx 26{,}0^{o}$, $43{,}3^{o}$ ir $44{,}3^{o}$, atitinkančios grafitinės anglies (002), (100) ir (101) plokštumas (JCPDS Nr. 25–0284). Šių smailių platumas ir santykinai mažas intensyvumas rodo dalinę grafitizaciją ir didelį struktūrinį netvarkingumą, būdingą porėtoms anglies medžiagoms (19 pav. b–c). AWC–Ni–N katalizatoriuje papildomai stebimos smailės ties $2\theta \approx 37{,}2^{o}$, $43{,}4^{o}$, $44{,}2^{o}$, $51{,}5^{o}$, $63{,}0^{o}$, $75{,}9^{o}$ ir $79{,}7^{o}$ (14 pav. c). Smailėms ties $44{,}2^{o}$ ir $51{,}5^{o}$ priskiriamos metalinio nikelio kubinės plokštumos (111), (200) ir (220) (JCPDS Nr. 04–0850). Tuo tarpu smailės ties $37{,}2^{o}$, $43{,}4^{o}$, $63{,}0^{o}$ ir $79{,}7^{o}$ atitinka NiO fazės (111), (200), (220) ir (222) plokštumas (JCPDS Nr. 47–1049). Tai patvirtina tiek metalinio Ni, tiek NiO susidarymą bei rodo, kad nikelio įterpimas skatina dalinę anglies grafitizaciją.

AWC–Cu–N difraktogramoje stebimos smailės ties $2\theta \approx 43{,}1^{o}$, $50{,}2^{o}$ ir $73{,}8^{o}$, kurios atitinka metalinio vario (111), (200) ir (220) plokštumas (COD 9013015) (19 pav. d). AWC–Co–N mėginyje registruojamos smailės ties $2\theta \approx 44{,}1^{o}$, $51{,}3^{o}$ ir $75{,}8^{o}$ priskiriamos metalinio kobalto (111), (200) ir (220) plokštumoms (COD 9008466) (19 pav. e).

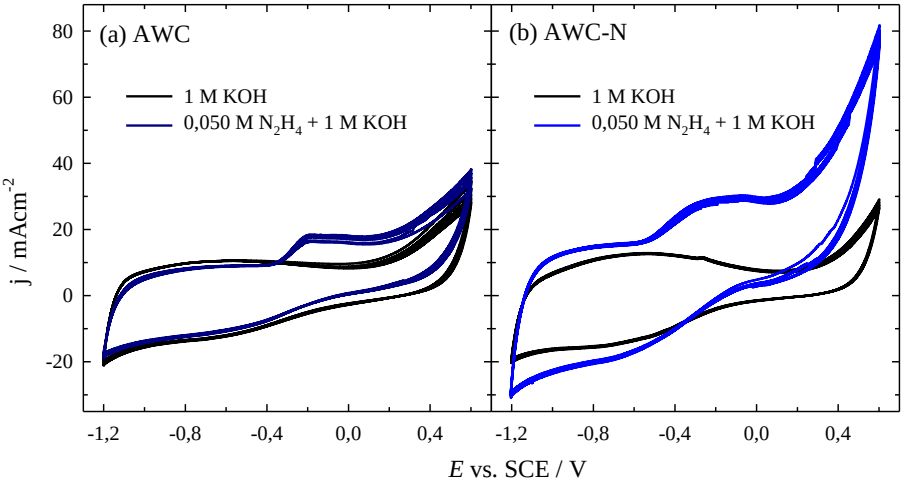
Apibendrinant, XRD rezultatai rodo, kad metalų įterpimas lemia kristalinių metalinių fazių susidarymą, tuo pačiu išlaikant daugiausia netvarkingą ir porėtą anglies struktūrą.



19 pav. *XRD difraktogramos AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių.*

3.2. Katalizatorių elektrokatalizinio aktyvumo įvertinimas hidrazino oksidacijos reakcijai

Tiriamų AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas hidrazino oksidacijos reakcijai buvo įvertintas, užrašant ciklines voltamperogramas 0,05 M N_2H_4 + 1 M KOH 25 ^oC temperatūros tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s^{-1} greičiu. Šios ciklinės voltamperogramos kreivės leidžia įvertinti bendrą katalizatorių elektrocheminį atsaką ir jų aktyvumą hidrazino oksidacijos reakcijoje. 20 pav. a pateiktos ciklinės voltamperogramos, išmatuotos ant AWC katalizatoriaus foniniame 1 M KOH tirpale ir 0,05 M N_2H_4 + 1 M KOH tirpale. Išmatuotos srovės tankio vertės ant AWC potencialų ribose nuo –1,2 iki 0,2 V foniniame 1 M KOH tirpale siekia ~10 mA cm^{-2}, o išmatuotos hidrazino oksidacijos srovės tankio vertės ant to paties katalizatoriaus yra du kartus didesnės ir siekia ~16–20 mA cm^{-2}, esant elektrodo potencialo vertei –0,18 V (20 pav. a). Tai parodo, kad pradinė aktyvuota anglis (AWC) pasižymi elektrokataliziniu aktyvumu HzOR (20 pav. a).



20 pav. *Ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant AWC (a) ir AWC–N (b) katalizatorių 0,05 M N_2H_4 + 1 M KOH tirpale ir 1 M KOH tirpale, kai v = 50 mV s^{-1}, T = 25 ^oC.*

Azotu dopuotas mėginys (AWC–N, 20 pav. b) rodo padidėjusį elektrocheminį aktyvumą HzOR, lyginant su AWC katalizatoriumi, kuris gali būti siejamas su azoto funkcinių grupių įvedimu į anglies matricą. Šios grupės formuoja papildomas aktyvias vietas ir pagerina hidrazino adsorbciją bei elektronų perdavimą. Išmatuotos hidrazino oksidacijos srovės tankio vertės siekia ~30 mA cm^{-2}, esant elektrodo potencialo vertei apie –0,07 V (20 pav.

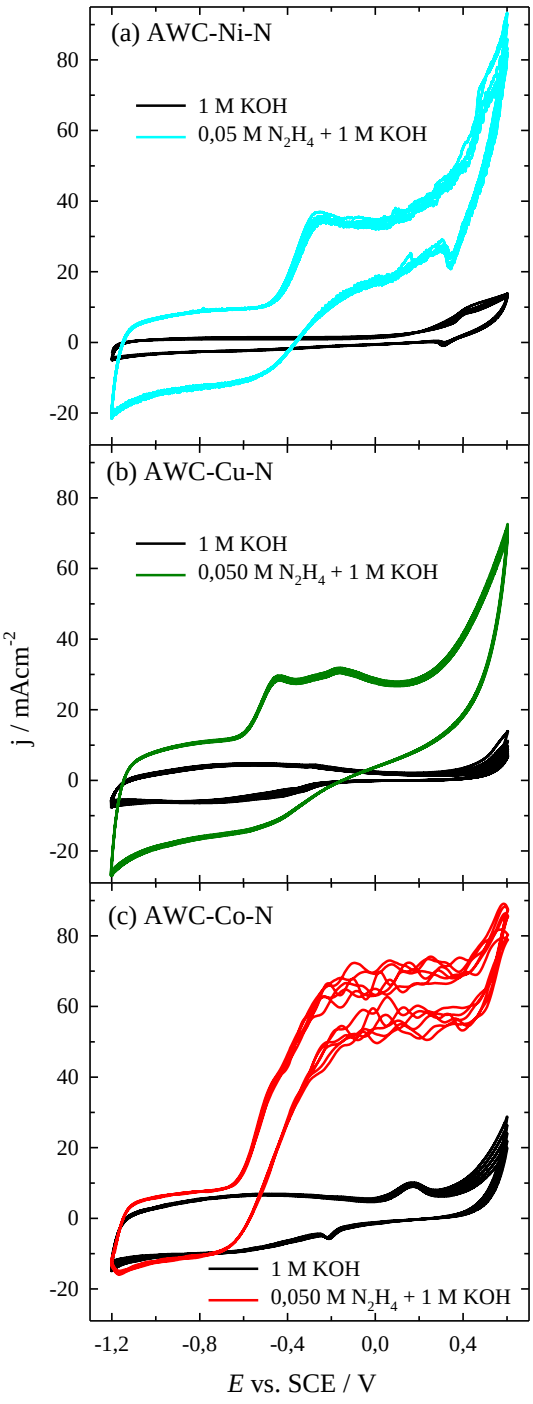
b).Vieno etapo azoto ir pereinamųjų metalų (Ni, Cu, Co) ko-dopavimas lemia reikšmingą AWC katalizatoriaus elektrokatalizinio aktyvumo padidėjimą. AWC–Ni–N (21 pav. a) pasižymi didesnėmis srovės tankio vertėmis ir ryškesniais oksidacijos signalais, rodančiais pagerėjusią hidrazino oksidacijos kinetiką. Be to, naudojant AWC–Ni–N katalizatorių, CV kreivėse stebima viena plati anodinės srovės smailė, esant neigiamesnei potencialo vertei (~–0,3 V vs. SCE) nei ant AWC–N katalizatoriaus (–0,07 V), kas rodo kad AWC–Ni–N katalizatoriaus pasižymi ženkliai didesniu elektrokataliziniu aktyvumu HzOR (palyginti 21 pav. a ir 20 pav. b). Be to, AWC–Ni–N katalizatorius, kuris buvo legiruotas tiek azotu, tiek nikeliu, pasižymėjo kompaktiškesne struktūra su tarpusavyje sujungtomis dalelėmis ir išskirtinėmis vielos pavidalo nanostruktūromis. Šių vielos pavidalo nanostruktūrų, greičiausiai susidariusių dėl nikelio katalizinio poveikio bendro dopavimo proceso metu, nebuvo AWC–N katalizatoriuje. Šie tinklo pavidalo anglies pluoštai gali įtakoti katalizatoriaus paviršiaus ploto padidėjimą ir pagerinti jo laidumą. Tuo tarpu AWC–N katalizatorius, dopuotas tik azotu, pasižymėjo labai akyta, šiurkščia ir nereguliaria morfologija. Nikelio įterpimas žymiai padidino hidrazino oksidacijos proceso efektyvumą. Padidėjusį AWC–Ni–N katalizatoriaus elektrokatalizinį aktyvumą HzOR galima priskirti nikelio pagrindu susidariusioms aktyvioms vietoms, pavyzdžiui, metaliniam Ni arba NiO, kurios gali pagerinti hidrazino adsorbciją ir aktyvaciją. Nikelio turinčiuose katalizatoriuose N_2H_4 oksidacija vyksta per NiOOH kaip aktyvią fazę, susidarančią iš paviršinės $Ni(OH)_2$/NiOOH redokso poros, kuri plačiai pripažįstama aktyvia šarminėse oksidacijos reakcijose [65–68] ir dalyvauja hidrazino elektrooksidacijos mechanizme [40]. Elektrocheminės oksidacijos metu $Ni(OH)_2$ transformuojasi į NiOOH pagal reakciją:

$$Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + H_2O + e^- \quad (4)$$

Ši grįžtama Ni^{2+}/Ni^{3+} redokso pora paprastai stebima CV kreivėse kaip anodinis signalas, esant teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms ir apibrėžia aktyvios fazės susidarymą. Susidaręs NiOOH toliau chemiškai oksiduoja hidraziną:

$$4\ NiOOH + N_2H_4 \rightarrow 4\ Ni(OH)_2 + N_2 \quad (5)$$

Tokiu būdu NiOOH redukuojamas iki $Ni(OH)_2$, o vėliau elektrodiniame procese vėl regeneruojamas, todėl reakcija vyksta pagal EC' (electrochemical–chemical) katalizinį mechanizmą.



21 pav. *Ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant AWC–Ni–N (a), AWC–Cu–N (b) ir AWC–Co–N (c) katalizatorių 0,05 M N_2H_4 + 1 M KOH tirpale ir 1 M KOH tirpale, kai ν = 50 mV s^{-1}, T = 25 °C.*

Ši nuolatinė aktyvios fazės regeneracija lemia didelius oksidacijos srovės tankius ir sumažintą reakcijos pradžios potencialą.

Papildomai, hidrazino oksidacijos metu taip pat gali susidaryti adsorbuoti tarpiniai junginiai:

$$N_2H_4 \rightarrow N_2H_3^{ads} \quad (6)$$

$$N_2H_3^{ads} \rightarrow N_2H_2^{ads} \quad (7)$$

$$N_2H_2^{ads} \rightarrow N_2 \quad (8)$$

Šių tarpinių junginių oksidaciją pagreitina NiOOH paviršius, taip prisidedant prie bendros reakcijos kinetikos gerėjimo.

CV kreivėje, užrašytoje ant AWC–Cu–N katalizatoriaus (21 pav. b), stebimos dvi aiškiai išreikštos anodinės srovės smailės, rodančios sudėtingesnį N_2H_4 oksidacijos mechanizmą, palyginti su Ni katalizatoriumi. Pirma oksidacijos smailė stebima, esant neigiamesniam elektrodo potencialui (~ −0,4 V vs. SCE), o antra – labiau teigiamo potencialo srityje (~−0,2–0 V vs. SCE). Toks dviejų smailių pobūdis rodo, kad N_2H_4 elektrooksidacija ant AWC–Cu–N vyksta per nuoseklius, tarpusavyje susijusius etapus. Pirmoji anodinės srovės smailė siejama su N_2H_4 adsorbcija ir pradine oksidacija, susidarant adsorbuotiems tarpiniams junginiams (N_2H_x, NH_x). Literatūroje parodyta, kad Cu ir jo oksidinės formos lengvai adsorbuoja N_2H_4 bei inicijuoja jo oksidaciją, esant neigiamesniems potencialams, taip pagerindamos reakcijos kinetiką [69,70]. Šiame etape gali vykti dalinė hidrazino dehidrinimo reakcija formuojant adsorbuotas rūšis [68]:

$$N_2H_4 \rightarrow N_2H_x(ads) \rightarrow NH_x(ads) \quad (9)$$

arba tiesioginė oksidacija:

$$N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (10)$$

Antroji anodinės srovės smailė priskiriama adsorbuotų tarpinių junginių oksidacijai ir paviršiaus oksidaciniams virsmams. Esant teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms vyksta tiek NH_x fragmentų oksidacija iki N_2, tiek vario paviršiaus transformacija į oksidines formas (Cu_2O, CuO), kurios veikia kaip elektroaktyvūs centrai:

$$Cu + OH^- \rightarrow Cu_2O / CuO + e^- \quad (11)$$

Eksperimentiniai tyrimai rodo, kad Cu (hydr)oksidų sluoksniai ženkliai pagerina N_2H_4 elektrooksidaciją, mažindami oksidacijos potencialą ir didindami srovės tankį [71]. Be to, šios oksidinės fazės palengvina adsorbuotų

tarpinių junginių oksidaciją, todėl antrasis anodinis signalas dažnai siejamas su paviršiaus regeneracija ir pilna N_2H_4 oksidacija iki N_2.

Apibendrinant, N_2H_4 oksidacija ant AWC–Cu–N katalizatoriaus vyksta dviejų pakopų (stepwise) mechanizmu: pradinis adsorbcijos ir dalinės oksidacijos etapas bei vėlesnė tarpinių produktų oksidacija ir aktyvaus paviršiaus regeneracija. Toks mechanizmas yra būdingas Cu pagrindo katalizatoriams, kuriuose aktyvumą lemia dinaminė metalo ir jo oksidų ($Cu/Cu_2O/CuO$) sąveika, plačiai aptariama literatūroje [72].

Kobalto turinčiuose katalizatoriuose hidrazino elektrooksidacija vyksta per analogišką paviršinį redokso mechanizmą kaip ir Ni sistemose. Anodinės poliarizacijos metu kobalto hidroksidas transformuojasi į oksihidroksidą, vykstant šiai reakcijai:

$$Co(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow CoOOH + H_2O + e^- \quad (12)$$

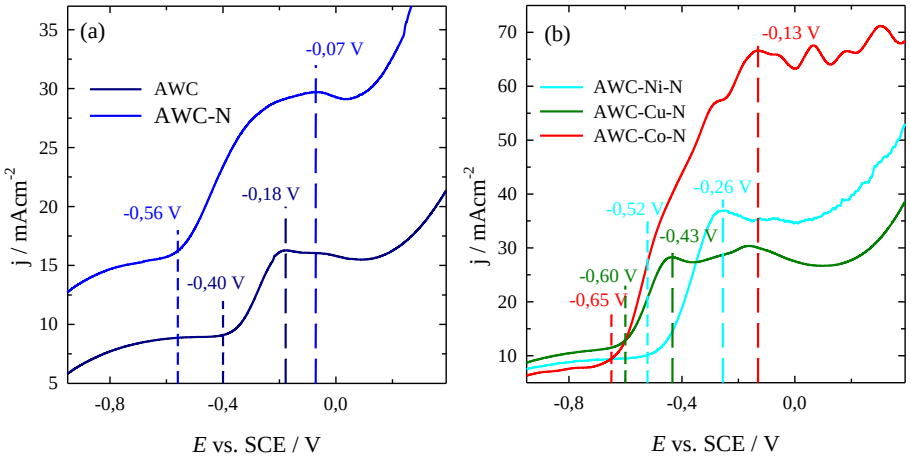
Ši reakcija atitinka grįžtamą Co^{2+}/Co^{3+} redokso porą, kuri lemia aktyviosios fazės susidarymą elektrocheminėmis sąlygomis. Literatūroje plačiai pripažįstama, kad CoOOH yra tikroji kataliziškai aktyvi fazė, susiformuojanti in situ iš $Co(OH)_2$ ir pasižyminti gera elektronų perdavimo kinetika [73].

Susidaręs CoOOH veikia kaip stiprus oksidatorius ir aktyvus centras N_2H_4 elektrooksidacijai. Toliau vyksta cheminė reakcija:

$$4\ CoOOH + N_2H_4 \rightarrow 4\ Co(OH)_2 + N_2 \quad (13)$$

Šio proceso metu CoOOH redukuojamas atgal į $Co(OH)_2$, kuris vėliau elektrochemiškai regeneruojamas anodinės poliarizacijos metu. Toks ciklas atitinka klasikinį EC′ katalizinį mechanizmą, kuriame aktyvioji fazė nuolat regeneruojama elektrode, užtikrindama dideles anodines sroves ir mažą hidrazino oksidacijos viršįtampį. Be to, CoOOH pasižymi palankia elektronine struktūra ir gebėjimu adsorbuoti OH^- jonus, kas palengvina nukleofilinių rūšių sąveiką su N_2H_4 molekule ir spartina elektronų perdavimo procesus. Didelis Co^{3+} centrų reaktyvumas bei efektyvus tarpinių junginių aktyvavimas lemia greitesnę N_2H_4 oksidacijos kinetiką [73]. Dėl šių savybių AWC–Co–N katalizatorius pasižymi didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu tarp tirtų sistemų, o tai atsispindi didžiausiu srovės tankiu ir labiausiai išreikštais anodinės oksidacijos signalais CV kreivėse.

22 pav. pateiktas anodinių srovės tankio verčių palyginimas ant visų katalizatorių, kuriame pažymėti hidrazino oksidacijos reakcijos pradžios ir labiausiai išreikšto oksidacijos signalo, smailės potencialai. Šis paveikslas leidžia išsamiau įvertinti reakcijos kinetiką ir katalizatorių efektyvumą.



22 pav. *AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių anodinio skleidimo voltamperogramos 0,05 M N_2H_4 + 1 M KOH tirpale (v = 50 mV s^{-1}, T = 25 °C). Diagramoje pažymėti hidrazino oksidacijos reakcijos pradžios ir oksidacijos smailės potencialai.*

Aiškiai matyti, kad oksidacijos pradžios potencialas sistemingai pasislenka į labiau neigiamą sritį didėjant katalizatoriaus aktyvumui – nuo ~ –0,40 V AWC atveju iki ~ –0,65 V AWC–Co–N katalizatoriui. Toks poslinkis rodo, kad N_2H_4 oksidacija vyksta lengviau ir reikalauja mažesnių energijos sąnaudų, todėl yra laikomas pagrindiniu pagerėjusios kinetikos rodikliu. Tuo pačiu metu oksidacijos smailės tampa labiau išreikštos ir pasiekia didesnes srovės tankio vertes, kas rodo spartesnę reakcijos eigą ir efektyvesnį aktyvių centrų veikimą. AWC–Co–N katalizatorius pasižymi ryškia oksidacijos smaile ties ~ −0,13 V, o smailės ant AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, AWC–N ir AWC katalizatorių stebimos atitinkamai ties ~ −0,26 V, ~ −0,43 V, ~ −0,07 V ir ~ −0,18 V.

Svarbu pažymėti, kad pagrindiniai katalizatoriaus aktyvumo rodikliai yra reakcijos pradžios potencialas ir pasiekiamas srovės tankis. Šiuo atveju labiau neigiamas pradžios potencialas bei didesnės srovės tankio vertės patvirtina žymiai pagerėjusią N_2H_4 oksidacijos kinetiką ant ko-dopuotų katalizatorių.

Pagerėjęs AWC–Ni–N katalizatoriaus aktyvumas siejamas su Ni pagrindu susiformavusiais redokso aktyviais centrais, kurie palengvina N_2H_4 adsorbciją ir elektronų perdavimą, kaip aptarta anksčiau. AWC–Cu–N katalizatoriaus atveju stebimas vidutinis aktyvumas atspindi nuoseklų (stepwise) reakcijos mechanizmą, kuriame vyksta tarpiniai oksidacijos etapai.

Tuo tarpu išskirtinis AWC–Co–N katalizatoriaus aktyvumas siejamas su CoOOH pagrindu veikiančiais aktyviais centrais ir stipria metalinių bei

oksiduotų kobalto rūšių (CoO, Co_3O_4, CoOOH ir $Co(OH)_2$) bei Co–N–C struktūrų sinergija, kuri užtikrina efektyvesnę N_2H_4 adsorbciją, greitesnį elektronų perdavimą ir spartesnę bendrą reakcijos kinetiką.

Remiantis gautais duomenimis, katalizatorių aktyvumas N_2H_4 oksidacijos reakcijoje didėja tokia tvarka:

AWC < AWC–N < AWC–Ni–N < AWC–Cu–N < AWC–Co–N.

3.3. Hidrazino oksidacijos reakcijos kinetinių parametrų tyrimas

Siekiant detaliau įvertinti N_2H_4 oksidacijos reakcijos kinetiką ir jos priklausomybę nuo reagento koncentracijos, po ciklinės voltamperometrijos analizės buvo atlikti papildomi linijinio skleidimo voltamperometrijos (LSV) tyrimai skirtingų N_2H_4 koncentracijų tirpaluose, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s^{-1} greičiu, esant 25 ^oC temperatūrai. 23 pav. pateiktos LSV, užrašytos ant AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių 1 M KOH tirpale, esant skirtingoms N_2H_4 koncentracijoms nuo 25 iki 100 mM. Visais atvejais stebimas nuoseklus anodinės srovės tankio verčių didėjimas, didėjant N_2H_4 koncentracijai, kas rodo, kad N_2H_4 oksidacijos reakcijos greitis yra tiesiogiai susijęs su reagento kiekiu tirpale.

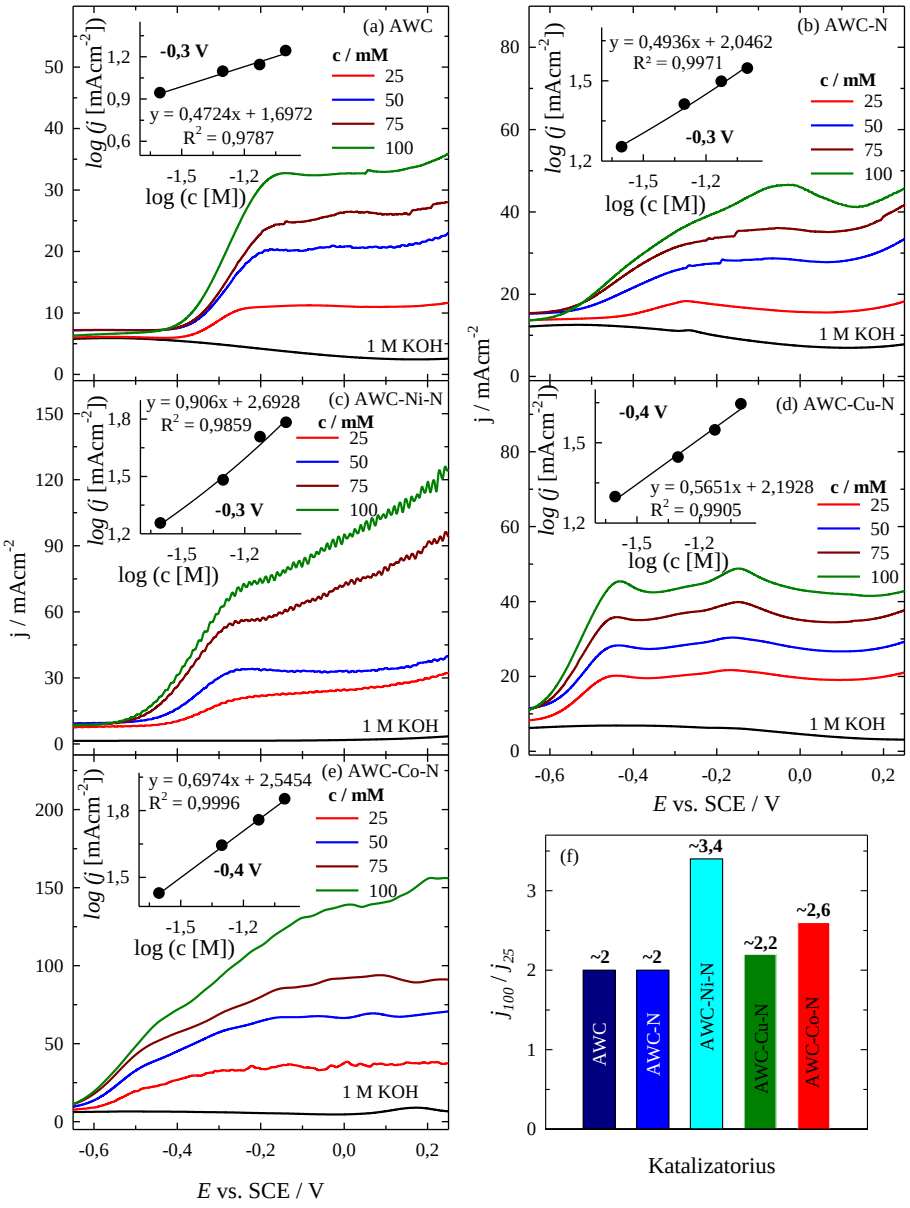
Lyginant skirtingus katalizatorius, matyti, kad labiausiai išreikštas srovės tankio padidėjimas stebimas AWC–Co–N mėginio atveju, tuo tarpu AWC ir AWC–N pasižymi žymiai mažesnėmis srovės tankio vertėmis visame potencialų intervale. AWC–Ni–N ir AWC–Cu–N katalizatoriai demonstruoja tarpinį elgesį, kas atitinka jų aktyvumo skirtumus, nustatytus CV tyrimuose.

Siekiant kiekybiškai įvertinti N_2H_4 oksidacijos reakcijos priklausomybę nuo koncentracijos, buvo analizuojamos anodinės srovės tankio (j) vertės, nustatytos esant fiksuotam potencialui. AWC, AWC–N ir AWC–Ni–N katalizatoriams analizei naudotos j vertės, išmatuotos ties –0,3 V (SCE), o AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatoriams – ties –0,4 V (SCE). Šių j verčių priklausomybė nuo N_2H_4 koncentracijos (C) buvo analizuojama, naudojant šias priklausomybes (lygtys 14 ir 15):

$$j = k\,C^n, \tag{14}$$

$$\log(j) = \log(k) + n\log(C) \tag{15}$$

kur j – anodinės smailės srovės tankio vertė, k yra kinetinė konstanta, C – koncentracija, o n – tiesės nuolydis logaritminėse koordinatėse. Logaritminė log(j) priklausomybė nuo log(C) leidžia nustatyti koncentracijos eksponentą n (tariamąją reakcijos eilę koncentracijos atžvilgiu).



23 pav. *AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių LSV, užrašytos skirtingų (25–100 mM) N_2H_4 koncentracijų 1 M KOH tirpale (v = 50 mV s^{-1}, T = 25 °C). Įterptiniuose grafikuose pateiktos log(j) priklausomybės nuo log(C). (f) stulpelinė diagrama j_{100}/j_{25}.*

Tiesės nuolydis n apibūdina srovės tankio jautrumą N_2H_4 koncentracijos pokyčiams ir parodo, kaip stipriai srovės tankis priklauso nuo koncentracijos:

n ≈ 1 – srovės tankis yra tiesiogiai proporcingas koncentracijai (j α C);

n < 1 – priklausomybė silpnesnė nei tiesinė;

n > 1 – srovė didėja greičiau nei koncentracija.

Iš 23 pav. įterptiniuose grafikuose pateiktų log(j) priklausomybių nuo log(C) nustatytos tiesių nuolydžių (n) vertės yra mažesnės už vienetą (apie 0,472–0,906), todėl srovės tankio priklausomybė nuo N_2H_4 koncentracijos yra silpnesnė nei tiesinė. Tai rodo, kad tariamoji N_2H_4 oksidacijos proceso reakcijos eilė koncentracijos atžvilgiu yra mažesnė už vienetą ir nukrypsta nuo idealios pirmos eilės priklausomybės. Tokį rezultatą galima sieti su tuo, kad elektrocheminės oksidacijos metu srovės tankį lemia ne vien N_2H_4 koncentracija, bet ir papildomi veiksniai, tokie kaip masių pernaša (difuzija), adsorbcijos reiškiniai bei paviršinės katalizinės reakcijos. Tokia priklausomybė būdinga mišraus valdymo elektrocheminėms sistemoms, kuriose reakcijos eigą lemia tiek masių pernaša (difuzija), tiek paviršinė katalizinė reakcija [74]. Didesnės n vertės, nustatytos modifikuotų katalizatorių, ypač AWC–Ni–N ir AWC–Co–N, atveju, rodo stipresnę srovės tankio priklausomybę nuo N_2H_4 koncentracijos, o tai leidžia daryti prielaidą, kad šiuose mėginiuose paviršinės reakcijos kinetikos įtaka yra didesnė nei katalizatoriuose, kurių n vertės yra mažesnės.

Koncentracijos priklausomybės analizė parodė, kad visiems katalizatoriams srovės tankis didėja, didėjant N_2H_4 koncentracijai, tačiau skirtingu mastu. Hidrazino koncentracijos padidinimas nuo 25 iki 100 mM lėmė srovės tankio padidėjimą maždaug 2 kartus, naudojant aktyvuotą anglį bei azotu dopuotą anglį, ~2,2 karto – azotu ir variu dopuotą anglį, ~2,6 karto – azotu ir kobaltu dopuotą anglį, ir ~3,4 karto – azotu ir nikeliu dopuotą anglį. Nustatytas tiesės nuolydis (n < 1) rodo, kad N_2H_4 oksidacija nukrypsta nuo idealios pirmos eilės priklausomybės nuo koncentracijos, o procesas yra ribojamas ne tik paviršinės reakcijos, bet ir masės pernašos.

Tokiu būdu galima teigti, kad N_2H_4 oksidacija vyksta pagal mišrų mechanizmą, o Co turinčiame katalizatoriuje, nors reakcijos kinetika yra pagerėjusi, difuzijos procesai vis dar išlieka svarbūs.

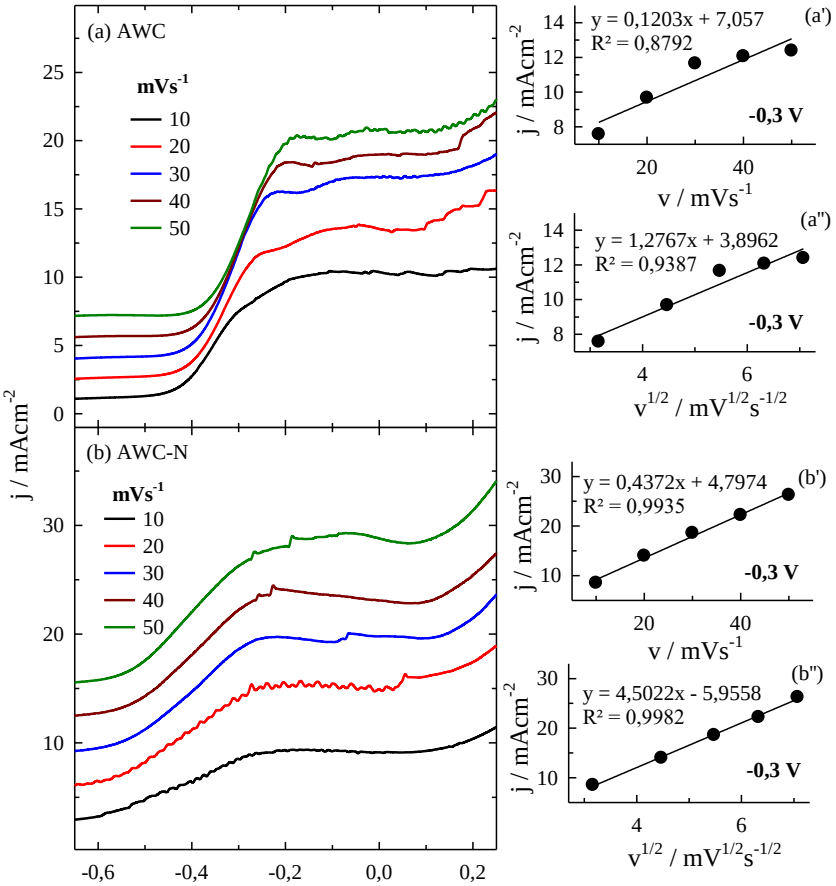
Siekiant išsamiau įvertinti N_2H_4 oksidacijos reakcijos kinetiką, buvo brėžiamos srovės tankio priklausomybės nuo skleidimo greičio (j vs ν) ir jo kvadratinės šaknies (j vs $\nu^{1/2}$), naudojant N_2H_4 oksidacijos smailės srovės tankio ($j_{smailė}$) vertes, nustatytas iš LSV, užrašytų, esant skirtingiems skleidimo

greičiams nuo 10 iki 50 mV s^{-1} (24 ir 25 pav.). Tyrimuose dažnai taikomos dvi priklausomybės:

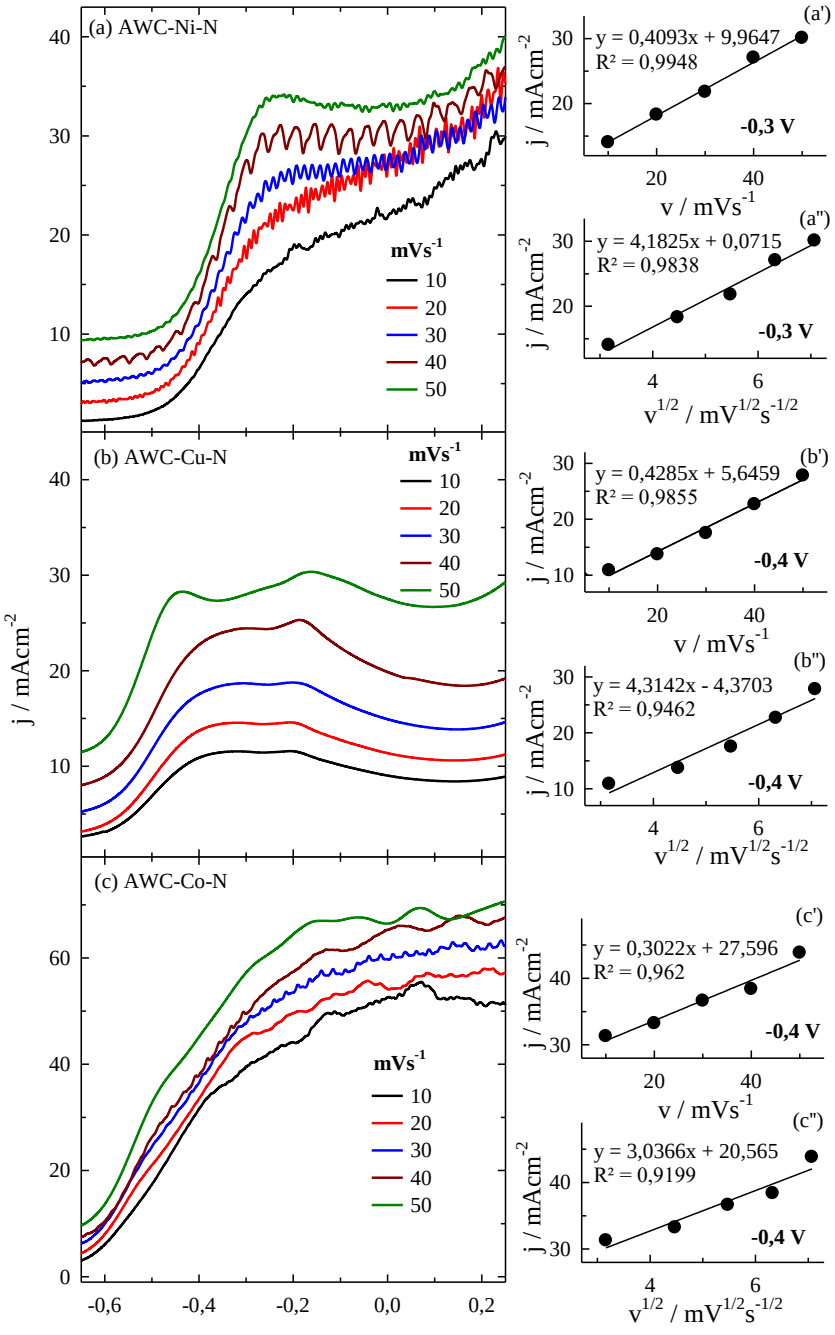
$$j=a\cdot\nu^{1/2}\,, \tag{16}$$

$$j=a\cdot\nu\,, \tag{17}$$

kur j – srovės tankis, ν – skleidimo greitis, o a – proporcingumo koeficientas.



24 pav. *AWC (a) ir AWC–N (b) katalizatorių LSV, užrašytos 0,05 M N_2H_4 + 1 M KOH tirpale, kai ν = 10–50 mV s^{-1}, T = 25 °C). (a', b') pateiktos tiesinės $j_{smailė}$ priklausomybės nuo skleidimo greičio (ν), o (a", b") – $j_{smailė}$ priklausomybės nuo $\nu^{1/2}$, kartu su regresijos lygtimis ir koreliacijos koeficientais (R^2).*



25 pav. *AWC–Ni–N (a), AWC–Cu–N (b) ir AWC–Co–N (c) katalizatorių LSV, užrašytos 0,05 M N_2H_4 + 1 M KOH tirpale, kai v = 10–50 mV s^{-1}, T = 25 °C). (a', b', c') pateiktos tiesinės $j_{smailė}$ priklausomybės nuo skleidimo greičio (v), o (a", b", c") – $j_{smailė}$ priklausomybės nuo $v^{1/2}$, kartu su regresijos lygtimis ir koreliacijos koeficientais (R^2).*

Tiesinė priklausomybė tarp j ir $\nu^{1/2}$ rodo difuzijos kontroliuojamą procesą, tuo tarpu priklausomybė nuo ν būdinga paviršiaus (adsorbcijos) kontroliuojamoms reakcijoms. Ši analizė plačiai naudojama elektrocheminių procesų mechanizmui nustatyti [74]. Nustatyta, kad srovės tankio priklausomybė nuo skleidimo greičio skiriasi priklausomai nuo katalizatoriaus pobūdžio. AWC ir AWC–N katalizatorių atveju nustatyta geresnė tiesinė koreliacija tarp srovės tankio ir $\nu^{1/2}$, kas rodo, kad šiuose mėginiuose N_2H_4 oksidacijos procesas daugiausia yra difuzijos kontroliuojamas. Tuo tarpu metalais modifikuotuose katalizatoriuose (AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N) stebima panaši arba net geresnė koreliacija tarp srovės tankio ir ν, rodanti reikšmingesnį paviršinės kinetikos indėlį. Tai leidžia teigti, kad šiuose katalizatoriuose reakcija vyksta pagal mišrų mechanizmą, kuriame difuzijos kontrolė derinama su aktyvia paviršine reakcija.

Siekiant apibendrinti gautus rezultatus, 6 lentelėje pateikti pagrindiniai kinetikos analizės rodikliai, įskaitant priklausomybes nuo skleidimo greičio ir koncentracijos bei nustatytas reakcijos tvarkos vertes.

***6 lentelė**. N_2H_4 oksidacijos kinetikos parametrų apibendrinimas AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatoriuose.*

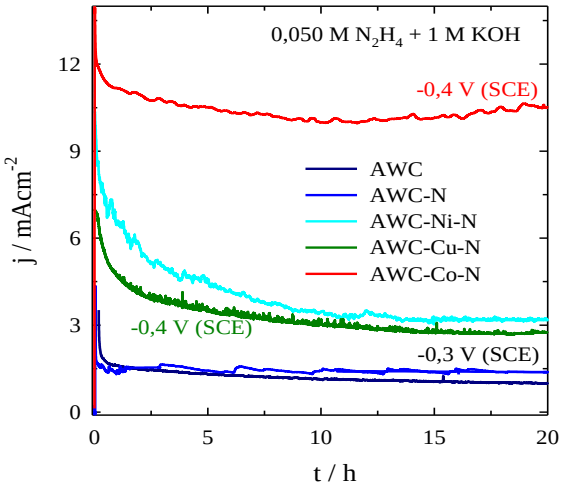
Katalizatorius	**Priklausomybė nuo**			**n**	**Interpretacija**
	ν	$\nu^{1/2}$	c		
AWC	silpna	stipri	vidutinė	~0.47	Difuzinės kontrolės režimas.
AWC–N	silpna	stipri	vidutinė	~0.49	Difuzinės kontrolės režimas.
AWC–Ni–N	stipri	gera	labai stipri	~0.90	Kinetinės kontrolės režimas.
AWC–Cu–N	stipri	panaši	vidutinė – stipri	~0.56	Mišrus kinetinės–difuzinės kontrolės režimas.
AWC–Co–N	stipri	gera	vidutinė – stipri	~0.69	Mišrus režimas su vyraujančia kinetine kontrole.

Gauti rezultatai rodo, kad nemodifikuotuose ir azotu dopuotuose katalizatoriuose N_2H_4 oksidacija daugiausia yra difuzijos kontroliuojama, tuo tarpu metalais modifikuotuose katalizatoriuose didėja paviršinės kinetikos vaidmuo. Ypač Co turinčiame katalizatoriuje pastebimas reikšmingas kinetikos sustiprėjimas, nors difuzijos procesai vis dar išlieka svarbūs.

Tokiu būdu nustatyta, kad katalizatoriaus sudėties modifikavimas leidžia keisti N_2H_4 oksidacijos mechanizmą, pereinant nuo difuzijos ribojamo proceso prie mišraus proceso, kuriame vis didesnį vaidmenį atlieka paviršinė kinetika.

3.4. AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių stabilumo tyrimai

Suformuotų AWC–M–N (M = Ni, Cu, Co) katalizatorių ilgalaikis elektrocheminis stabilumas buvo tiriamas, taikant chronoamperometrijos metodą (CA). Palyginimui CA taip pat buvo užrašytos ir ant AWC bei AWC–N katalizatorių. CA buvo užrašytos 0,05 M N_2H_4 + 1 M KOH tirpale esant 25 °C temperatūrai, skirtingiems katalizatoriams parenkant atitinkamus pastovius potencialus (26 pav.). Toks metodas leidžia tiesiogiai įvertinti katalizinės sistemos elgseną laikui bėgant bei jos tinkamumą praktiniam taikymui.



26 pav. *Chronoamperogramos 0,05 M N_2H_4 + 1 M KOH tirpale, kai t = 20 h, T = 25 °C, E= –0,3 V (SCE) AWC, AWC–N, AWC–Ni–N katalizatoriams ir –0,4 V (SCE) AWC–Cu–N ir AWC–Co–N (c) katalizatoriams.*

Iš pateiktų CA kreivių matyti, kad visiems tirtiems katalizatoriams būdingas pradinis spartus srovės tankio mažėjimas, kuris vėliau pereina į gana stabilią sritį. Toks elgesys gali būti siejamas su elektrodo paviršiaus aktyviųjų centrų persitvarkymu bei reakcijos tarpinių produktų adsorbcijos–desorbcijos procesais. Vėlesnėje eksperimento stadijoje sistema pasiekia kvazistacionarią būseną, kai aktyviųjų centrų užimtumas ir tarpinių rūšių koncentracija elektrodo paviršiuje tampa beveik nekintantys, todėl registruojamas srovės tankis kinta tik nežymiai.

Didžiausias srovės tankis viso eksperimento metu stebimas naudojant AWC–Co–N katalizatorių, kuris akivaizdžiai išsiskiria tiek aktyvumu, tiek stabilumu. Po 20 h stabilumo matavimų nustatyta, kad šio katalizatoriaus

srovės tankis yra 10,5, 7,6, 3,3 ir 3,8 karto didesnis nei naudojant atitinkamai AWC, AWC–N, AWC–Ni–N ir AWC–Cu–N katalizatorius. Tai rodo, kad Co–N aktyvieji centrai sudaro ypač efektyvią struktūrą N_2H_4 oksidacijos reakcijai šarminėje terpėje.

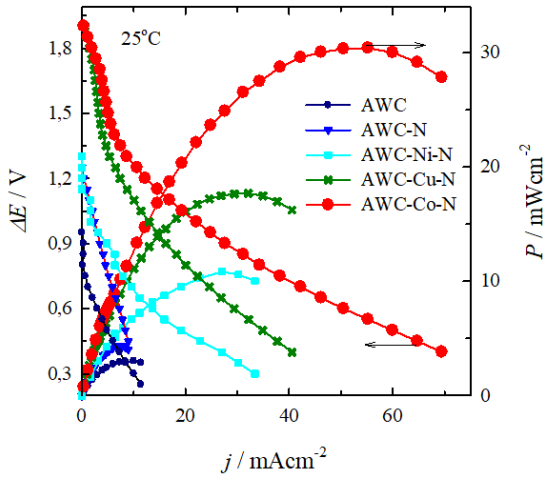
Analizuojant kitus modifikuotus katalizatorius, pastebima, kad metalo įterpimas taip pat reikšmingai pagerina aktyvumą, lyginant su azotu modifikuotu AWC–N pagrindu. Po 20 h stabilumo matavimų AWC–Ni–N ir AWC–Cu–N katalizatorių srovės tankis yra atitinkamai 2,3 ir 1,9 karto didesnis nei AWC–N, o AWC–Ni–N katalizatorius yra apie 1,2 karto aktyvesnis nei AWC–Cu–N katalizatorius. Tuo tarpu nemodifikuoti arba tik azotu modifikuoti katalizatoriai pasižymi gerokai mažesnėmis srovės tankio vertėmis, kas patvirtina ribotą jų elektrokatalitinį aktyvumą.

Apibendrinant galima teigti, kad CA matavimų rezultatai patvirtina CV ir kinetinių tyrimų metu nustatytas tendencijas: metalo–azoto (M–N) aktyviųjų centrų formavimas ženkliai pagerina elektrokatalizinį aktyvumą ir ilgalaikį stabilumą, o AWC–Co–N katalizatorius šioje serijoje pasižymi optimaliausiomis savybėmis.

3.5. AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių aktyvumo N_2H_4–H_2O_2 kuro elemente tyrimas

Susintetintų AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių elektrocheminis aktyvumas buvo įvertintas tiesioginiame hidrazino-vandenilio peroksido (N_2H_4–H_2O_2) kuro elemente. Suformuoti katalizatoriai buvo naudojami kaip anodo ir katodo medžiagos. Anolitu pasirinktas 1 M N_2H_4 + 1 M KOH tirpalas, o katolitu – 5 M H_2O_2 + 1,5 M HCl.

27 pav. pateiktos šių katalizatorių poliarizacijos (ΔE–j) ir galios tankio (P–j) kreivės, išmatuotos 25 ºC temperatūroje. Nustatyta, kad kuro elementas, naudojantis AWC, AWC–N ir AWC–M (Ni, Cu, Co)–N katalizatorius, pasiekia atitinkamai apie 0,95 V, 1,25 V ir 1,9 V pradinę celės įtampą (ΔE). Visais atvejais didėjant srovės tankiui (j), ΔE nuosekliai mažėja, kas yra būdinga kuro elementų veikimui dėl aktyvacinių, ominių ir masės perdavimo nuostolių.

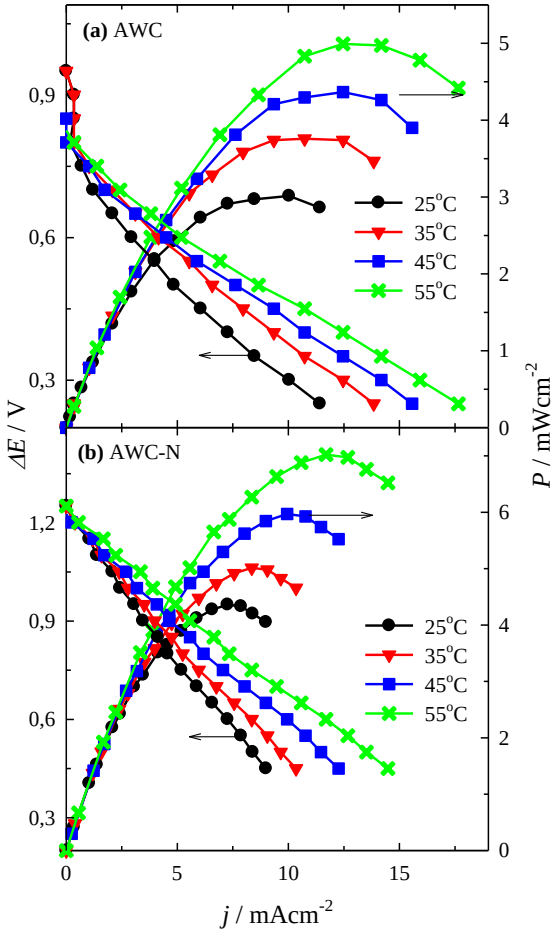


27 pav. *Celės poliarizacijos ir galios tankio kreivės tiesioginiame N_2H_4–H_2O_2 kuro elemente, naudojant AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorius kaip anodus/katodus. Anolitas – 1 M N_2H_4 + 1 M KOH, katolitas – 5 M H_2O_2 + 1,5 M HCl, T = 25°C.*

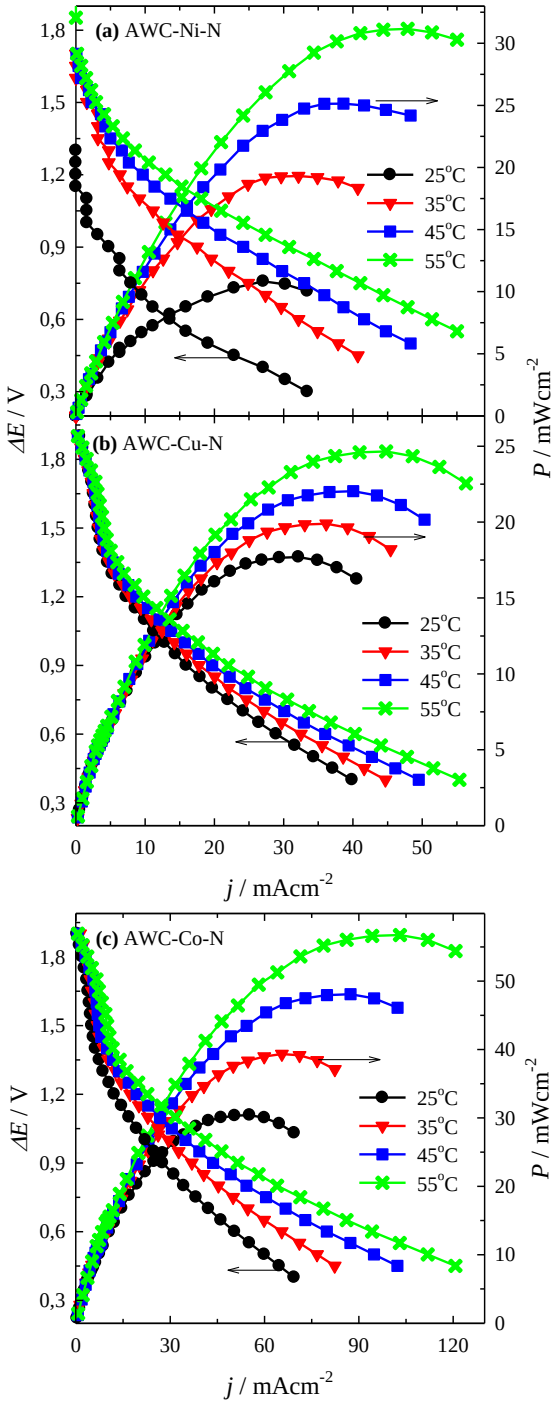
Esant 25 ºC temperatūrai, didžiausias galios tankis (30,42 $mW \cdot cm^{-2}$) pasiektas naudojant AWC–Co–N katalizatorių, kai srovės tankis siekė 55,26 $mA \cdot cm^{-2}$, o celės įtampa buvo 0,55 V. Ši vertė yra atitinkamai 2,8 ir 1,7 karto didesnė nei naudojant AWC–Ni–N ir AWC–Cu–N katalizatorius tomis pačiomis sąlygomis. Poliarizacijos ir galios tankio rezultatai aiškiai rodo, kad elektrokatalitinis aktyvumas didėja tokia seka:

AWC–Co–N > AWC–Cu–N > AWC–Ni–N > AWC–N > AWC, patvirtinant, kad kobalto įterpimas (dopavimas) labiausiai pagerina tiesioginio N_2H_4–H_2O_2 kuro elemento veikimą.

28 ir 29 pav. pateiktos AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorių poliarizacijos ir galios tankio kreivės, esant skirtingoms temperatūroms (25–55 ºC), o apibendrinti rezultatai pateikti 7 lentelėje. Visais atvejais, didėjant temperatūrai, stebimas nuoseklus kuro elemento eksploatacinių charakteristikų gerėjimas: didėja tiek pasiekiamas didžiausias galios tankis, tiek srovės tankis, kuriam esant ši vertė pasiekiama, o elemento įtampa aukštesnių srovių srityje mažėja lėčiau. Tai rodo pagerėjusią reakcijų kinetiką ir efektyvesnius masės pernašos procesus.



28 pav. *Celės poliarizacijos ir galios tankio kreivės tiesioginio N_2H_4–H_2O_2 kuro elemento, naudojant AWC ir AWC–N katalizatorius kaip anodus / katodus. Anolitas – 1 M N_2H_4 + 1 M KOH, katolitas – 5 M H_2O_2 + 1,5 M HCl, T = 25–55°C.*



29 pav. *Celės poliarizacijos ir galios tankio kreivės tiesioginio N_2H_4–H_2O_2 kuro elemento, naudojant AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N katalizatorius kaip anodus / katodus. Anolitas – 1 M N_2H_4 + 1 M KOH, katolitas – 5 M H_2O_2 + 1,5 M HCl, T = 25–55°C.*

Nemodifikuoto AWC katalizatoriaus atveju didžiausias galios tankis, didinant temperatūrą nuo 25 iki 55 ºC, padidėja nuo 3,01 mW cm^{-2} iki 4,99 mW cm^{-2} (~1,7 karto), tačiau išlieka mažiausias iš visų tirtų medžiagų. Azotu modifikuotam AWC–N katalizatoriui stebimas vidutinis aktyvumo padidėjimas – galios tankis padidėja nuo 4,36 iki 7,02 mW cm^{-2} (~1,6 karto), o srovės tankis, atitinkantis didžiausią galios tankį, padidėja nuo 7,26 iki 11,70 mA cm^{-2} (28 pav., 7 lentelė).

***7 lentelė**. Tiesioginio N_2H_4–H_2O_2 kuro elemento parametrai, naudojant AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N ir AWC–Co–N anodo/katodo katalizatorius, esant 25–55ºC temperatūrai.*

Katalizatorius	**T (ºC)**	**Galios tankis (mW cm^{-2})**	**Srovės tankis (mA cm^{-2})**	**Celės įtampa (V)**
AWC	25	3,01	10,04	0,30
	35	3,76	10,73	0,35
	45	4,37	12,46	0,35
	55	4,99	12,46	0,40
AWC–N	25	4,36	7,26	0,60
	35	5,01	8,35	0,60
	45	5,97	9,94	0,60
	55	7,02	11,70	0,60
AWC–Ni–N	25	10,83	27,05	0,40
	35	19,31	32,15	0,60
	45	25,13	38,64	0,65
	55	31,16	47,91	0,65
AWC–Cu–N	25	17,69	32,15	0,55
	35	19,89	36,14	0,55
	45	22,04	40,05	0,55
	55	24,66	44,80	0,55
AWC–Co–N	25	30,42	55,26	0,55
	35	39,35	65,53	0,60
	45	48,09	87,37	0,55
	55	56,75	103,10	0,55

Žymiai ryškesnis temperatūros poveikis stebimas pereinamųjų metalų turinčių katalizatorių atveju. Padidinus temperatūrą nuo 25 iki 55 ºC, AWC–Co–N katalizatoriui didžiausias galios tankis padidėja apie 1,9 karto, tuo tarpu AWC–Ni–N katalizatoriaus atveju stebimas dar ryškesnis – apie 2,9 karto

padidėjimas (29 pav., 7 lentelė). Vis dėlto, nepaisant didesnio santykinio prieaugio, AWC–Ni–N katalizatoriaus pasiektos galios tankio vertės išlieka mažesnės nei AWC–Co–N, kuris visame temperatūrų intervale pasižymi didžiausiu absoliučiu galios tankiu. Tai rodo, kad AWC–Ni–N katalizatoriaus veikimas yra labiau priklausomas nuo temperatūros, tuo tarpu AWC–Co–N katalizatorius pasižymi didesniu aktyvumu jau žemesnėje temperatūroje.

Didžiausias galios tankis visame temperatūrų intervale gaunamas, naudojant AWC–Co–N katalizatorių – nuo 30,42 mW cm^{-2} (25 ºC) iki 56,75 mW cm^{-2} (55 ºC). Tai rodo itin efektyvų reikšmingą kobalto ir azoto sinerginį poveikį aktyviųjų centrų formavimuisi bei elektrocheminių reakcijų kinetikai.

Apibendrinant galima teigti, kad temperatūros didinimas teigiamai veikia visų tirtų katalizatorių veikimą, tačiau modifikavimas azotu ir pereinamaisiais metalais lemia žymiai didesnį efektyvumo prieaugį. AWC–Co–N katalizatorius pasižymi geriausiomis eksploatacinėmis charakteristikomis visame tirtame temperatūrų intervale, todėl gali būti laikomas perspektyviausia medžiaga tiesioginiam N_2H_4–H_2O_2 kuro elementui.

IŠVADOS

1. Struktūrinė, morfologinė ir cheminė analizė parodė, kad visi tirti katalizatoriai išlaiko porėtą anglies struktūrą (savitasis paviršiaus plotas >1800 $m^2\ g^{-1}$), o modifikavimas azotu ir pereinamaisiais metalais keičia jų paviršiaus cheminę sudėtį, morfologiją ir tekstūrines savybes. XPS ir EDX rezultatai patvirtino sėkmingą azoto bei metalų įterpimą į anglies struktūrą, o XRD analizė – metalinių fazių susidarymą. BET ir Raman tyrimai atskleidė didelio poringumo bei daugiausia netvarkingos, iš dalies grafitizuotos anglies struktūros išsaugojimą.
2. Didėjant N_2H_4 koncentracijai nuo 25 iki 100 mM, N_2H_4 oksidacijos srovės tankio vertės padidėjo atitinkamai apie 2 kartus naudojant aktyvuota anglį bei azotu dopuotą anglį, ~2,2 karto – azotu ir variu dopuotą anglį, ~2,6 karto – azotu ir kobaltu dopuotą anglį, ir ~3,4 karto – azotu ir nikeliu dopuotą anglį.
3. Didėjant potencialo skleidimo greičiui nuo 10 iki 50 mV s^{-1}, N_2H_4 oksidacijos srovės tankio vertės didėjo nevienodai skirtingiems katalizatoriams: ~1,6 karto AWC, ~3,1 karto AWC–N, ~2,1 karto AWC–Ni–N, ~2,6 karto AWC–Cu–N ir ~1,4 karto AWC–Co–N atveju.
4. Kuro elementai, kuriuose anodo ir katodo medžiagomis naudojami AWC, AWC–N ir AWC–M(Ni,Cu,Co)–N katalizatoriai, pasiekė, atitinkamai, apie 0,95 V, 1,25 V ir 1,9 V celės įtampą.
5. Kuro elementai, kuriuose kaip anodas ir katodas buvo naudojami AWC–Co–N, AWC–Ni–N arba AWC–Cu–N, pasiekė žymiai didesnį galios tankį nei kuro elementas, naudojantis AWC ar AWC–N.
6. AWC–Co–N, AWC–Ni–N ir AWC–Cu–N katalizatoriai pasižymėjo geromis eksploatacinėmis savybėmis ir gali būti naudojami kaip anodo ir katodo elektrokatalizatoriai N_2H_4–H_2O_2 kuro elemente.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Wang, L.; Wen, L.; Tong, Y. et al. Photo-rechargeable batteries and supercapacitors: Critical roles of carbon-based functional materials. Carbon Energy. 3(2), 2021, 225–252. doi: 10.1002/cey2.105.
2. Kalak, T. Potential Use of Industrial Biomass Waste as a Sustainable Energy Source in the Future. Energies. 16(4), 2023, 1783. doi:10.3390/en16041783.
3. Tozzi, C.; Fuel cells: the next big thing in on-site energy for data centers? Data Center Knowledge. 2025. Prieiga per internetą: https://www.datacenterknowledge.com/energy-power-supply/fuel-cells-the-next-big-thing-in-on-site-energy-for-data-centers.
4. Agyemang, E.; Ofori-Dua, K.; Boulard Forkuor, J. Towards responsible resource utilization: A review of sustainable vs. unsustainable reuse of wood waste. Plos One. 19(12), 2024, 1–30. doi: 10.1371/journal.pone.0312527.
5. Pandey, S. Wood waste utilization and associated product development from under-utilized low-quality wood and its prospects in Nepal. SN Appl. Sciences. 4, 2022, 168. doi: 10.1007/s42452-022-05061-5.
6. Shetty, A.; Molahalli, V.; Sharma, A.; Hegde, G. Biomass-Derived Carbon Materials in Heterogeneous Catalysis: A Step towards Sustainable Future Catalysts. 13(1), 2023, 20. doi: 10.3390/catal13010020.
7. Sharma, S.; Kaur, M.; Sharma, C.; Choudhary, A.; Paul, S. Biomass-Derived Activated Carbon-Supported Copper Catalyst: An Efficient Heterogeneous Magnetic Catalyst for Base-Free Chan–Lam Coupling and Oxidations. ACS Omega 6, 2021, 19529–19545. doi: 10.1021/acsomega.1c01830.
8. Zhang, X.; Li, S.; Zhao, G.; Zhao, H.; Zhou, M. Single-atom catalysts toward electrochemical water treatment. Appl. Catal. B Environ. Energy 363, 2025, 124783. doi: 10.1016/j.apcatb.2024.124783.
9. Zhu, Z.; Men, Y.; Zhang, W.; Yang, W.; Wang, F.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Zeng, X.; Xiao, J.; Tang, C. Versatile carbon-based materials from biomass for advanced electrochemical energy storage systems. Escience 4(5), 2024, 100249. doi: 10.1016/j.esci.2024.100249.
10. Gong, K.; Du, F.; Xia, Z; Durstock, M.; Dai, L. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. Science. 323(5915), 2009, 760–764. doi: 10.1126/science.1168049.

11. Shui, J.; Wang, M.; Du, F.; Dai, L. N-doped carbon nanomaterials are durable catalysts for oxygen reduction reaction in acidic fuel cells. Science Advances 1(1), 2015, 1400129. doi: 10.1126/sciadv.1400129.
12. Sevilla, M.; Mokaya, R. Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage. Energy & Environmental Science, 7(4), 2014, 1250–1280. doi:10.1039/c3ee43525c.
13. Xia, W. Interactions between metal species and nitrogen-functionalized carbon nanotubes. Catal. Sci. Technol. 6(3), 2016, 630–644. doi:10.1039/c5cy01694k.
14. Fiorio, J. L.; Garcia, M. A. S.; Gothe, M. L.; Galvan, D.; Troise, P. C.; Conte-Junior, C. A.; Vidinha, P.; Camargo, P. H. C.; Rossi. L. M. Recent advances in the use of nitrogen-doped carbon materials for the design of noble metal catalysts. Coord. Chem. Reviews, 481, 2023, 215053. doi: 10.1016/j.ccr.2023.215053.
15. Guilherme M. Pereira, Thelma S.P. Cellet, Manuel E.G. Winkler, Adley F. Rubira, Rafael Silva. Printing specific active sites for ORR and hydrazine oxidation on N-doped carbon. Mat. Chem. Phys. 307, 2023, 128102. doi: 10.1016/j.matchemphys.2023.128102.
16. Zheng, Y.; He, F.; Chen, M.; Zhang, J.; Hu, G.; Ma, D.; Guo, J.; Fan, H.; Li, W.; Hu, X. Mimicking Hydrazine Dehydrogenase for efficient electrocatalytic oxidation of N_2H_4 by Fe–NC. ACS Appl. Mater. Interf. 12(34), 2020, 38183–38191. doi: 10.1021/acsami.0c10637.
17. Bedia, J.; Peñas-Garzón, M.; Gómez-Avilés, A.; Rodriguez, J. J.; Belver, C. Review on Activated Carbons by Chemical Activation with $FeCl_3$. C 6(2), 2020, 21. doi: 10.3390/c6020021.
18. Liu, P.; Sun, S.; Huang, S.; et al. KOH Activation Mechanism in the Preparation of Brewer's Spent Grain-Based Activated Carbons. Catalysts 14, 2024, 814. doi: 10.3390/catal14110814.
19. Hafizuddin, M. S.; Lee, C. L.; Chin, K. L.; et al. Fabrication of Highly Microporous Structure Activated Carbon via Surface Modification with Sodium Hydroxide. Polymers 13, 2021, 3954. doi: 10.3390/polym13223954.
20. Wang, Y.; Zuo, S.; Yang, J.; Yoon, S.-H. Evolution of Phosphorus-Containing Groups on Activated Carbons during Heat Treatment. Langmuir 33(12), 2017, 3112–3122. doi: 10.1021/acs.langmuir.7b00095.
21. Jain, A.; Balasubramanian, R.; Srinivasan, M. P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. Chemical Engineering Journal 283, 2016, 789–805. doi: 10.1016/j.cej.2015.08.014.

22. Pallarés, J.; González-Cencerrado, A.; Arauzo, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. Biomass and Bioenergy 115, 2018, 64–73. doi: 10.1016/j.biombioe.2018.04.015.
23. Wang, B.; Lan, J.; Bo, C.; Gong, B.; Ou, J. Adsorption of heavy metal onto biomass-derived activated carbon: review. RSC Adv. 13(7), 2023, 4275–4302. doi: 10.1039/D2RA07911A.
24. Nicolae, S. A.; Au, H.; Modugno, P.; et al. Recent advances in hydrothermal carbonisation: from tailored carbon materials and biochemicals to applications and bioenergy. Green Chemistry 22, 2020, 4747–4800. doi: 10.1039/D0GC00998A.
25. Paraknowitsch, J. P.; Thomas, A. Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications. Energy Environ. Sci. 6(10), 2013, 2839–2855. doi: 10.1039/c3ee41444b.
26. Ali, B. M. A.; Nemah, A. K.; Al Bahadli, Y. A. A.; Kianfar, E. Principles and performance and types, advantages and disadvantages of fuel cells: A review. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 10, 2024, 100920. doi: 10.1016/j.cscee.2024.100920.
27. Khan, M. M. R.; Amin, M. K.; Chakraborty, N. Advances and prospects of biodegradable polymer nanocomposites for fuel cell applications. Biodegradable and Biocompatible Polymer Nanocomposites. 2023, 599–637. doi: 10.1016/B978-0-323-91696-7.00018-0.
28. Katz, E. Electrochemical contributions: Sir William Robert Grove. Electrochemical Science Advances, 3, 2023, 1811–1896. doi: 10.1002/elsa.202300023.
29. Aminudin, M.A.; Kamarudin, S. K.; Lim, B. H.; Majilan, E. H.; Masdar, M. S.; Shaari, N. An overview: Current progress on hydrogen fuel cell vehicles. Int. J. Hydrogen Energy. 48(11), 2023, 4371–4388. doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.10.156.
30. Palanisamy, R.; Muruganantham, B.; Rajasekaran, S.; Babu, B. D.; Ramkumar, R.; Marthanda, A. V. A.; Mohan, S. A comprehensive review on different types of fuel cell and its applications. Bull. Electr. Eng. Inform. 13(2), 2024, 774–780. doi:10.11591/eei.v13i2.6348.
31. Yamada, K.; Asazawa, K.; Yasuda, K.; Ioroi, T.; Tanaka, H.; Miyazaki, Y.; Kobayashi, T. Investigation of PEM type direct hydrazine fuel cell. J. Power Sources. 115(2), 2003, 236–242. doi:10.1016/S0378-7753(03)00008-9.
32. O'Hayre, R.; Cha, S.-W.; Colella, W.; Prinz, F. B. Fuel Cell Fundamentals. 3rd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016.

doi: 10.1002/9781119191766.
33. Kamarudin, S. K.; Daud, W. R. W.; Ho, S. L.; Hasran, U. A. Overview on the challenges and developments of micro-direct methanol fuel cells (DMFC). Journal of Power Sources. 163(2), 2007, 743–754. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.081.
34. Serov, A.; Kwak, C. Direct hydrazine fuel cells: A review. Applied Catalysis B: Environmental. 98(1–2), 2010, 1–9. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.05.005.
35. Wasmus, S.; Küver, A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review. Journal of Electroanalytical Chemistry. 461(1–2), 1999, 14–31. doi: 10.1016/S0022-0728(98)00197-1.
36. Ahmed, M.; Dincer, I. A review on methanol crossover in direct methanol fuel cells: challenges and achievements. International Journal of Energy Research. 35(14), 2011, 1213–1228. doi: 10.1002/er.1889.
37. Ghouse, M. Fuel cells and their applications. June 2012 Conference: LectureAt: RiyadhAffiliation: King Abdulaziz City for Science and Technology. 2012. doi:10.13140/RG.2.1.2579.0482.
38. Artyushkova, K.; Serov, A.; Doan, H.; Danilovic, N.; Capuano, C. B.; Sakamoto, T.; Kishi H.; Yamaguchi, S.; Mukerjee, S.; Atanassov, P. Application of X-ray photoelectron spectroscopy to studies of electrodes in fuel cells and electrolyzers. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 231, 2019, 127–139. doi: 10.1016/j.elspec.2017.12.006.
39. Burshtein, T. Y.; Yasman, Y.; Muñoz-Moene, L.; Zagal, J. H.; Eisenberg, D. Hydrazine Oxidation Electrocatalysis. ACS Catalysis. 14(4), 2024, 2264–2283. doi: 10.1021/acscatal.3c05657.
40. Vorms, E. A.; Papaefthymiou, V.; Faverge, T.; Bonnefont, A.; Chatenet, M.; Savinova, E. R.; Oshchepkov, A. G. Mechanism of the hydrazine hydrate electrooxidation reaction on metallic Ni electrodes in alkaline media as revealed by electrochemical methods, online DEMS and ex situ XPS. Electrochimica Acta. 507, 2024, 145056. doi: 10.1016/j.electacta.2024.145056.
41. Chen, S.; Wang, C.; Liu, S.; Huang, M.; Lu, J.; Xu, P.; Tong, H.; Hu, L.; Chen, Q. Boosting hydrazine oxidation reaction on CoP/CoMott-Schottky electrocatalyst through engineering active sites. J. Phys. Chem. Lett. 12 (20), 2021, 4849–4856. doi: 10.1021/acs.jpclett.1c00963.
42. Dong, Q.; Li, Y.; Ji, S.; Wang, H.; Kan, Z.; Linkov, V.; Wang, R. Directional manipulation of electron transfer in copper/nitrogendoped carbon by Schottky barrier for efficient anodic hydrazine oxidation and

cathodic oxygen reduction. J. Colloid Interf. Sci. 652 (Part A), 2023, 57–68. doi: 10.1016/j.jcis.2023.08.068.

43. Asset, T. ; Roy, A.; Sakamoto, T.; Padilla, M.; Matanovic, I.; Artyushkova, K.; Serov, A.; Maillard, F.; Chatenet, M.; Asazawa, K.; Tanaka, H.; Atanassov, P. Highly active and selective nickel molybdenum catalysts for direct hydrazine fuel cell. Electrochim. Acta. 215, 2016, 420–426. doi: 10.1016/j.electacta.2016.08.106.
44. Zhang, C.M.; Zhou, B.; Gong, Y.; Shang, M.; Xiao, W.; Wang, J.; Dai, C.; Zhang, H.; Wu, Z.; Wang, L. Regulating Mo-basedalloy-oxide active interfaces for efficient alkaline hydrogen evolution assisted by hydrazine oxidation. J. Colloid Interf. Sci. 667, 2024, 73–81. doi: 10.1016/j.jcis.2024.04.063.
45. Asazawa, K.; Yamada, K.; Tanaka, H.; Taniguchi, M.; Oguro, K. Electrochemical Oxidation of Hydrazine and Its Derivatives on the Surface of Metal Electrodes in Alkaline Media. J. Power Sources. 191(2), 2009, 362–365. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.02.009.
46. ecio, F.J.; Cañete, P.; Tasca, F.; Linares-Flores, C.; Zagal, J. H. Tuning the Fe(II)/(I) formal potential of the FeN_4 catalysts adsorbed on graphite electrodes to the reversible potential of the reaction for maximum activity: Hydrazine oxidation. Electrochem. Commun. 30, 2013, 34–37. doi: 10.1016/j.elecom.2013.01.024.
47. Tang, P.; Wen, H.; Wang, P. Hierarchically nanostructured Ni_2Fe_2N as an efficient electrocatalyst for hydrazine oxidation reaction. Chem. Eng. J. 431(2), 2022, 134123. doi: 10.1016/j.cej.2021.134123.
48. Vjūnova, K.; Amber, H.; Šimkūnaitė, D.; Mockus, Z.; Volperts, A.; Plavniece, A.; Dobele, G.; Zhurinsh, A.; Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, L.; Norkus. E. Manganese–Iron-Supported Biomass-Derived Carbon Catalyst for Efficient Hydrazine Oxidation. Molecules. 31(2), 2026, 354. doi: 10.3390/molecules31020354.
49. Askari, M. B.; Salarizadeh, P.; Beitollahi, H.; Tajik, S.; Eshghi, A.; Azizi, S. Electro-oxidation of hydrazine on $NiFe_2O_4$-rGO as a high-performance nano-electrocatalyst in alkaline media. Mat. Chem. Phys. 275, 2022, 125313. doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.125313.
50. Li, M.; Li, N.; Shao, W.; Zhou, C. Synthesis of carbon nanofibers by CVD as a catalyst support material using atomically ordered Ni_3C nanoparticles. Nanotechnology. 27(50), 2016, 505706. doi: 10.1088/0957-4484/27/50/505706.
51. Saconsint, S.; Sae-tang, N.; Srifa, A.; Koo-Amornpattana, W.; Assabumrungrat, S.; Fukuhara, C.; Ratchahat, S. Develop-ment of high-

performance nickel-based catalysts for production of hydrogen and carbon nanotubes from biogas. Sci. Rep. 12, 2022, 15195. doi: 10.1038/s41598-022-19638-y.
52. Yu, B.; Zhang, Q.; Hou, L.; Wang, S.; Song, M.; He, Y.; Huang, H.; Zou, J. Temperature-dependent chemical state of the nickel catalyst for the growth of carbon nanofibers. Carbon. 96, 2016, 904–910. doi: 10.1016/j.carbon.2015.10.048.
53. Bansal, R.C., Goyal, M. Activated carbon adsorption. CRC Press. 2005. doi: 10.1201/9781420028812.
54. Cançado, L.G.; Jorio, A.; Fereira, E.H.M.; Stavale, F.; Achete, C.A.; Capaz, R.B.; Moutinho, M.V.O.; Lombardo, A.; Kulmala, T.S.; Ferrari, A.C. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. Nano Lett. 11, 2011, 3190–3196. doi: 10.1021/nl201432g.
55. Demir, M.; Farghaly, A.A.; Decuir, M.J.; Collinsone, M.M.; Gupta, R.B. Supercapacitance and oxygen reduction characteristics of sulfur self-doped micro/mesoporous bio-carbon derived from lignin. Mater. Chem. Phys. 216, 2018, 508–516. doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.06.008.
56. Baccile, N.; Laurent, G.; Babonneau, F.; Fayon, F.; Titirici, M.M.; Antonietti, M. Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS 13C NMR investigations. J. Phys. Chem. C 113(22), 2009, 9644–9654. doi:10.1021/JP901582X.
57. Xue, Y.; Gao, B.; Yao, Y.; Inyang, M.; Zhang, M.; Zimmerman, A.R.; Ro, K.S. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests. Chem. Eng. J. 200–202, 2012, 673–680. doi: 10.1016/J.CEJ.2012.06.116.
58. Zeng, L.; Cui, X.; Shi, J. Engineering crystalline CoOOH anchored on an N-doped carbon support as a durable electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. Dalt. Trans. 47(17), 2018, 6069–6074. doi: 10.1039/C8DT00826D.
59. Zhao, K.; Quan, X. Carbon-based materials for electrochemical reduction of CO_2 to C^{2+} oxygenates: Recent progress and remaining challenges. ACS Catal. 11(4), 2021, 2076–2097. doi: 10.1021/acscatal.0c04714.
60. Biesinger, M.C. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. Surf. Interface Anal. 49(13), 2017, 1325–1334. doi: 10.1002/sia.6239.
61. Biesinger, M.C.; Payne, B.P.; Grosvenor, A.P.; Lau, L.W.M.; Gerson, A.R.; Smart, R.S.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis

of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. Appl. Surf. Sci. 257(7), 2011, 2717–2730. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051.
62. Gonçalves, L.P.L.; Serov, A.; McCool, G.; Dicome, M.; Sousa, J.P.S.; Soares, O.S.G.P.; Bondarchuk, O.; Petrovykh, D.Y.; Lebedev, O.I.; Pereira, M.F.R.; Kolen'ko, Y.V. New opportunity for carbon-supported Ni-based electrocatalysts: gas-phase CO_2 methanation. ChemCatChem 13(22), 2021, 4770–4779. doi: 10.1002/cctc.202101284.
63. Biesinger, M.C.; Payne, B.P.; Lau, L.W.M.; Gerson, A.; Smart, R.S.C. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide system. Surf. Interf. Anal. 41, 2009, 324–332. Doi: 10.1002/sia.3026.
64. Naumkin, A.V.; Kraut-Vass, A.; Gaarenstroom, S.W.; Powel, C.J. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (SRD 20), Version 5.0 (Web Version), 2023. http:/srdata.nist.gov/xps/.
65. Sakamoto, T.; Kishi, H.; Yamaguchi, S.; Matsumura, D.; Tamura, K.; Hori, A.; Horiuchi, Y.; Serov, A. Mechanism Study of Hydrazine Electrooxidation Reaction on Nickel Oxide Surface in Alkaline Electrolyte by In Situ XAFS. J. Electrochem. Soc. 163(10), 2016, H951–H957. doi:10.1149/2.0571610jes.
66. Huang, J-J.; Hwang, W-S.; Weng, Y-C.; Chou, T-C. Transformation Characterization of $Ni(OH)_2$/NiOOH in Ni-Pt Films Using an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance for Ethanol Sensors. Materials Transactions. 51(12), 2010, 2294–2303. doi:10.2320/matertrans.M2010079.
67. Trafela, Š.; Zavašnik, J.; Šturm, S.; Rožman, K. Ž.. Formation of a $Ni(OH)_2$/NiOOH active redox couple on nickel nanowires for formaldehyde detection in alkaline media. Electrochimica Acta. 309, 2019, 346–353. doi: 10.1016/j.electacta.2019.04.060.
68. Gamal, S.; Kospa, D.A.; Ibrahim, A. A., Ahmed A. I.; Ouf, A. M. A.. A comparative study of α-$Ni(OH)_2$ and Ni nanoparticle supported ZIF-8@reduced graphene oxide-derived nitrogen doped carbon for electrocatalytic ethanol oxidation. RSC Adv. 14(8), 2024, 5524–5541. doi: 10.1039/D3RA08208C.
69. Almutairi, E. M.; Ghanem, M. A.; Al-Warthan, A.; Kuniyil, M.; Adil, S.F. Hydrazine high-performance oxidation and sensing using a copper oxide nanosheet electrocatalyst prepared via a foam-surfactant dual template. Nanomaterials. 13(1), 2023, 129. doi: 10.3390/nano13010129.

70. Liu, R.; Luan, Y.; Sheng, S.; Lin, B.; Yin, J. Cu nanorod arrays on Cu foam as an effective and low-priced electrode for hydrazine oxidation. Chemistry Letters. 53(10), 2024, upae188. doi:10.1093/chemle/upae188.
71. Nezhad K. H.; Jafarloo, R.; Dorraji, P.S. Copper (hydr)oxide modified copper electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine in alkaline media. Electrochimica Acta. 54(24), 2009, 5721–5726. doi: 10.1016/j.electacta.2009.05.019.
72. Łuczak, J.; Sumbal, S.; Hassan, A.; Lieder, M. Copper-enhanced non-noble metal electrocatalysts for ammonia, urea, and hydrazine oxidation: Mechanistic and structural insights. Coordination Chemistry Reviews. 549(3), 2026, 217370. doi: 10.1016/j.ccr.2025.217370.
73. Zhang, X.; Zhong, H.; Zhang, Q.; Zhang, Q.; Wu, C.; Yu, J.; Ma, Y.; An, H.; Wang, H.; Zou, Y.; Diao, C.; Chen, J.; Yu, Z. G.; Xi, S.; Wang, X.; Xue, J. High-spin Co^{3+} in cobalt oxyhydroxide for efficient water oxidation. Nat. Commun. 15, 2024, 1383. doi: 10.1038/s41467-024-45702-4.
74. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed.; Wiley: New York, 2011. https://www.wiley.com/en-ie/shop/general-chemistry/electrochemical-methods-fundamentals-and-applications-2nd-edition-p-9781118312803.

SUMMARY

1. INTRODUCTION

The increasing demand for energy resources and the associated environmental challenges have stimulated the search for new, sustainable, and efficient energy conversion technologies. Conventional fossil fuel-based energy systems are among the major source of greenhouse gas emissions; therefore, considerable attention is being devoted to the development of alternative, environmentally benign energy sources and conversion technologies. In this context, electrochemical energy conversion systems, particularly fuel cells, are regarded as one of the most promising technologies capable of providing high energy conversion efficiency and low emissions.

Among the various types of fuel cells, direct hydrazine fuel cells occupy an important position, in which hydrazine is employed as the fuel. Hydrazine (N_2H_4) offers a high theoretical cell voltage of approximately 1.56 V, and up to ~2.03–2.93 V in hydrazine–hydrogen peroxide systems. Its electrochemical oxidation produces only nitrogen and water, thereby eliminating carbon dioxide emissions. Furthermore, the use of hydrogen peroxide as the oxidizing agent enables even higher theoretical cell voltages to be achieved, making N_2H_4–H_2O_2 fuel cells attractive as high-efficiency energy conversion systems.

Despite these advantages, the practical application of hydrazine fuel cells is limited by the sluggish kinetics of the hydrazine oxidation reaction, which reduces the overall efficiency of the system. Consequently, considerable research efforts have been directed toward the development and investigation of electrocatalysts capable of accelerating this reaction. Traditionally, the highest catalytic activity has been achieved using noble metals such as platinum and palladium. However, their high cost, limited availability, and susceptibility to poisoning by reaction intermediates significantly restrict their practical application.

In response to these challenges, intensive research has focused on the development of alternative catalytic systems that are both cost-effective and environmentally sustainable. One of the most promising research directions, which has rapidly expanded within the fields of sustainable energy and the circular economy, is the valorization of biomass waste into high-value materials for energy- conversion systems. Agricultural, forestry, and food wastes, as well as sewage sludge and industrial biomass by-products, are increasingly being converted into functional materials capable of enhancing the efficiency of energy generation, storage, and conversion. Such materials typically possess a high specific surface area and a well-developed porous

structure and can be produced from renewable feedstocks, thereby complying with the principles of green chemistry.

The modification of carbon materials with heteroatoms, particularly nitrogen, enables the tuning of their electronic properties and the formation of catalytically active sites. Furthermore, the incorporation of transition metals such as nickel, cobalt, or copper can lead to the formation of various active structures, commonly referred to as M–N–C type active sites, which significantly influence electrocatalytic activity. Such materials are considered promising low-cost alternatives to noble metal catalysts; however, their catalytic performance and reaction mechanisms have not yet been comprehensively elucidated.

The available literature indicates that nitrogen-doped activated carbon composites containing transition metals are promising electrocatalytic materials for the hydrazine oxidation reaction. Nevertheless, comprehensive studies investigating the electrochemical properties of biomass-derived activated carbon doped with nitrogen and transition metals, as well as its application in direct hydrazine fuel cells, remain limited. In particular, it is important to evaluate how different transition metals influence the hydrazine oxidation reaction, the catalytic activity of these systems, and the performance characteristics of direct hydrazine fuel cells.

The aim of the work was to comprehensively characterize carbon-based catalysts derived from wood waste, investigate their electrochemical properties, and evaluate their suitability for use as anode and cathode electrocatalysts in hydrazine–hydrogen peroxide fuel cells.

The main tasks of the work were as follows:

1. To investigate the structural, morphological, and chemical characteristics of carbon-based catalysts derived from wood waste using scanning electron microscopy (SEM), Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area analysis, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Raman spectroscopy.
2. To evaluate the electrocatalytic performance of the catalysts toward the hydrazine oxidation reaction in alkaline media using electrochemical techniques, including cyclic voltammetry (CV), linear sweep voltammetry (LSV), and chronoamperometry (CA).
3. To assess the suitability of activated carbon (AWC), nitrogen-doped activated carbon (AWC–N), and nitrogen- and transition metal-doped activated carbon (AWC–M–N) catalysts for application as anode and cathode electrocatalysts in hydrazine–hydrogen peroxide fuel cells by

determining their key performance parameters, namely cell voltage and power density.

Novelty of the work

The growing interest in sustainable and environmentally friendly energy is driving the search for new, efficient and economically viable electrocatalysts that can be applied in alternative energy source technologies. N_2H_4–H_2O_2 fuel cells are one of the potential electrochemical energy generation systems, as their operation can be based on rapid electrochemical reactions, whilst hydrazine has a high theoretical energy density. However, the practical application of these fuel cells is limited by a lack of suitable, active, stable and economically viable electrocatalysts. This study presents a comprehensive investigation of nitrogen- and transition metal-doped biomass-derived carbon-based electrocatalysts for the hydrazine oxidation reaction and their application in direct N_2H_4–H_2O_2 fuel cells. The scientific novelty of this work is demonstrated by the following contributions:

1. A systematic investigation of the influence of nitrogen co-doping with different transition metals (Ni, Cu, and Co) on the electrocatalytic performance of biomass-derived activated carbon toward the hydrazine oxidation reaction.
2. Demonstration that the incorporation of transition metals induces distinct yet systematic variations in the electrocatalytic activity toward hydrazine oxidation, enabling the identification of general trends in the catalytic effects of different transition metals.
3. Establishment that the hydrazine oxidation reaction in the investigated systems proceeds under mixed kinetic control, with both mass transport and surface-controlled processes contributing significantly to the overall reaction kinetics.
4. Evaluation of the applicability of biomass-derived nitrogen- and transition metal-modified carbon catalysts as electrocatalysts in direct N_2H_4–H_2O_2 fuel cells, together with determination of the influence of catalyst composition on the operational performance of direct N_2H_4–H_2O_2 fuel cells.

The relevance of this work is also driven by the aim to move from evaluating the properties of individual electrocatalysts to assessing their suitability for use in N_2H_4–H_2O_2 fuel cells. The use of biomass-derived carbon materials modified with nitrogen and transition metals can contribute to the development of cheaper, more sustainable and more efficient electrocatalysts. The results obtained are therefore relevant to the

development of technologies that enhance the value of biomass waste, electrochemical energy conversion and next-generation fuel cell systems.

Thesis Statements:

1. The co-doping of a carbon matrix with nitrogen and transition metals (Ni, Co, or Cu) leads to different levels of electrocatalytic activity toward hydrazine oxidation, depending on the type of incorporated transition metal.
2. The hydrazine oxidation reaction in the investigated systems proceeds under mixed diffusion–kinetic control, with both mass transport and surface reaction kinetics contributing significantly to the overall reaction rate.
3. Among the investigated catalysts, the Co–N-doped carbon catalyst exhibits the highest electrocatalytic activity toward hydrazine oxidation, outperforming the Cu–N- and Ni–N-doped carbon catalysts.
4. The composition and surface properties of the catalysts have a significant influence on the performance characteristics of N_2H_4–H_2O_2 fuel cells. It has been established that biomass-derived nitrogen- and metal-doped carbon catalysts are promising electrocatalytic materials for application in direct hydrazine–hydrogen peroxide fuel cells.

Research Hypothesis

Activated carbon derived from biomass, further doped with nitrogen and transition metals, can generate M–N–C sites which exhibit electrocatalytic activity toward the hydrazine oxidation reaction and significantly accelerate its progress. It is likely that catalysts obtained in this way can be successfully applied in N_2H_4–H_2O_2 fuel cells.

This study investigates the electrocatalytic properties of activated carbon catalysts derived from wood waste and co-doped with nitrogen and transition metals (Ni, Co, and Cu) for the hydrazine oxidation reaction. The catalytic activity of these materials was evaluated, and its dependence on catalyst composition and surface characteristics was determined. In addition, the applicability of the synthesized catalysts in hydrazine–hydrogen peroxide fuel cells was assessed by analyzing their performance characteristics. The obtained results demonstrate that biomass-derived carbon catalysts are highly promising electrocatalysts for the hydrazine oxidation reaction and can be successfully applied in hydrazine–hydrogen peroxide fuel cells.

2. EXPERIMENTAL

Chemicals. Alder wood char was supplied by “Fille” Ltd. (Valmiera, Latvia). Hydrochloric acid (HCl, 35%–38%), nickel acetate tetrahydrate ($Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, 99%) cobalt(II) acetate tetrahydrate ($Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, 99%), sodium hydroxide (NaOH, 98%), and hydrogen peroxide (H2O2, 35%) were purchased from Chempur (Piekary Śląskie, Poland), while , hydrazine ($N_2H_4 \cdot 2H_2O$, 50–60%), dicyandiamide (DCDA) and anhydrous copper acetate ($Cu(CH_3COO)_2$, 98%) were purchased from Sigma–Aldrich (St. Louis, MO, USA). Dimethylformamide (DMF, >98.8%, ACS reagent grade) and ethanol (C_2H_5OH, 99.8%) were supplied by Honeywell Fluka (Loughborough Leicestershire, UK). Nafion solution (5 wt%) was supplied by Ion Power Inc. (Washington, DC, USA). Analytical-grade chemicals were used as received, with no additional purification. A Nafion N117 membrane was purchased from DuPont (Wilmington, DE). Deionized (Elix 3 Millipore) water was used to prepare the electrolyte solutions.

Fabrication of catalysts. Alder wood char (Ltd. “Fille”, Valmiera district, Latvia) was used as a carbon precursor. Activated carbon material (AWC) was synthesized by mixing 50 g of char with 150 g of NaOH, following an activation procedure at a temperature of 800°C for 2 hours in an ar-gon (Ar) atmosphere using a muffle furnace. After cooling, the AWC material was demineralized by treatment with a 10% hydrochloric acid (HCl) solution for 2 hours. The material was washed with demineralized water until the pH stabilized at 5–6 and then dried in an oven at 105 ± 2°C for 12 hours.

Subsequently, the obtained AWC material was utilized as a substrate for the co-doping process, which involved the simultaneous introduction of nitrogen and nickel, cobalt or copper nanoparticles in a single step using a rotary evaporation technique. A mixture of 2 g of AWC and 40 g of DCDA was prepared, along with either 0.62 g nickel acetate ($Ni(CH_3COO)_2$) or 0.56 g of $Cu(CH_3COO)_2$ or 0.84 g of $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, all in 250 mL of DMF. Mixtures were then treated in a rotary evaporator (Hei-VAP Industrial, Heidolph, Schwabach, Germany) at 150 mbar for 3 h, after which they were left to soak for a further 16 h. The DMF was then evaporated, and the resulting solid mixtures were tempered at 800 °C for 1 h in an Ar atmosphere. The resulting materials were designated as AWC–Ni–N, AWC–Cu–N and AWC–Co–N.

Nitrogen-doped activated carbon (AWC–N) was synthesized for comparison purposes using the similar approach. AWC was doped with

nitrogen by dispersing it in a solution of DCDA and DMF, with the same mass ratio of carbon to DCDA of 1:20. After solvent removal with a rotary evaporator, the resulting mixture was treated at 800ºC for 1 hour in an Ar atmosphere in a muffle oven.

Characterization of catalysts. The structural and surface morphology of the synthesized materials was examined using a Helios NanoLab 650 SEM/FIB workstation, equiped with an INCA Energy 350 X-Max 20 energy dispersive X-ray (EDX) spectrometer (Oxford Instruments, Abingdon, UK).

The textural properties, including porous structure, including specific surface area, total volumes of micro- and mesopores and pore size distribution, were determined from isotherms of low-temperature adsorption–desorption of nitrogen at 77 K. Isotherms were recorded using Nova 4200e device (Quantachrome, Boynton Beach, FL, USA). Samples were degassed for 3 hours at 300 ºC before each test.

An inVia Raman spectrometer (Renishaw, New Mills, UK), equipped with a thermo-electrically cooled (−70 ºC) CCD camera and microscope, was used for Raman spectra re-cording. The Raman signal was excited with 532 nm radiation from a pumped solid state (DPSS) laser (Renishaw, UK). The Raman spectra were recorded using The the 20×/0.40 NA objective lens and 1800 lines/mm grating were used to record the Raman spectra. The accumulation time was 40 s. The laser power at the sample was limited to 0.4 mW To to prevent avoid sample degradation, the laser power at the sample was restricted to 0.4 mW. Calibration of the Raman frequencies was done using the polystyrene standard. The parameters of the bands were determined by fitting the experimental spectra with Gauss-ian and Lorentzian shape components using GRAMS/A1 8.0 software (Thermo Scientific, East Grinstead, UK).

The chemical composition of the samples was analyzed using the Kratos AXIS Su-pra+ spectrometer (Kratos Analytical, UK, Manchester, 2019) with monochromatic Al Kα (1486.6 eV) X-ray radiation powered at 225 W. Binding energies were referenced to the adventitious C 1s peak at 284.8 eV. The XPS data were converted to the VAMAS format and processed using the Avantage software (Thermo Scientific, East Grinstead, UK). The base pressure in the analysis chamber was less than 1 x 10^{-8} mbar, and a low electron flood gun was used as a charge neutralizer. Survey scans were recorded at a pass energy of 80 eV with an energy step of 1 eV energy step, while high-resolution spectra (pass energy—10 eV, in 0.1 eV steps) were recorded over individual element peaks.

X-ray diffraction (XRD) analysis was performed using a D2 PHASER diffractometer (Bruker, Karlsruhe, Germany), employed with Cu-K-alpha as the X-ray source. Measure-ments were conducted in the 2θ range from 10◦ to 90◦ at a step scan mode with the step size of 0.02o and counting time of 1s per step.

Electrochemical measurements. Electrochemical characterization was carried out in a conventional three-electrode setup of 100 mL connected to a PGSTAT302 potentiostat (Metrohm Autolab B.V., Utrecht, The Netherlands), controlled via the Nova 2.1.4 software. The working electrodes utilized in this study were the AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts, which were coated on the glassy carbon (GC) electrode with a geometric area of 0.2 cm^2. The ink was prepared by dispersing 21.5 mg of the catalysts in 1 ml of a C_2H_5OH : H_2O (vol 1:1) solution and mixed with 8 µl of a 5wt.% Nafion solution. Then, 8 µl of the obtained ink was deposited on a pretreated GC electrode surface, resulting in a catalyst loading of 0.8764 mg_{cat} cm^{-2}. A Pt sheet served as the counter electrode, and a saturated calomel electrode (SCE) was used as the reference electrode. The HzOR studies were performed by recording cyclic voltammograms (CVs) in an Ar-deaerated solution of 0.05 M N_2H_4 and 1 M KOH, as well as in the background solution of 1 M KOH at room temperature. The potential was cycled in the range of −1.2 to 0.6 V (versus SCE) at various scan rates from 10 to 50 mV s^{-1}. Additional linear scan voltammograms (LSV) measurements were conducted with different concentrations of N_2H_4 in the range from 25 to 100 mM at a fixed scan rate of 50 mV s^{-1}.

Chronoamperometric (CA) curves of investigated catalysts were recorded at a constant potential of−0.3 V and −0.4 V (vs. SCE) in 0.05 M N_2H_4 + 1 M KOH.

Fuel cell test experiments. Direct N_2H_4–H_2O_2 fuel cell experiments were done by employing the the AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts with a geometric area of 0.2 cm^2 as the anode and as the cathode. An alkaline solution containing 1 M N_2H_4 and 1 M KOH was used as the anolyte, whereas the catholyte contained 5 M H_2O_2 and 1.5 M HCl. Each compartment of the cell was filled with 100 mL of the freshly prepared electrolytes. A Nafion N117 membrane was used for separation of the anodic and cathodic compartments of the single direct N_2H_4–H_2O_2 fuel cell. The current densities shown are normalized to the geometric area of the catalysts. Electrochemical measurements were assessed using a Zennium workstation (ZAHNER-Elektrik GmbH & Co. KG). Cell polarization curves were recorded at temperatures between 25 and 55 °C.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Characterization of catalysts

In this study, we propose a simple strategy for synthesizing an efficient non-noble metal-based carbon catalysts. The SEM images in Figure 1 illustrate the morphological differences between AWC (a), AWC–N (b), AWC–Ni–N (c), AWC–Cu–N (d), and AWC–Co–N (e) catalysts. The AWC sample reveals agglomerated particles with irregular shapes and a rough, layered surface morphology. The AWC sample reveals agglomerated particles with irregular shapes and a rough, layered surface morphology. The material appears as loosely packed clusters with a porous structure. Plate-like and fragmented features with sharp edges and textured surfaces can be observed, indicating a heterogeneous microstructure that may contribute to a high surface area (Fig. 1a). AWC–N (Fig. 1b) exhibits a highly porous structure composed of irregular and rough particles. Visible micro- and mesopores, together with sharp edges and a layered morphology, suggest that the chemical activation process was effective. In contrast to AWC–N, the metal- and nitrogen-doped samples exhibit more compact and interconnected morphologies while retaining the porous carbon framework derived from activated alder wood char. The incorporation of different metal species introduces distinct surface features and modifies the texture of the carbon matrix.

The AWC–Ni–N catalyst (Fig. 1b) exhibits interconnected particles decorated with wire-like or fibrous nanostructures that are absent in the AWC-N sample. Their formation is likely associated with the catalytic role of nickel during thermal treatment, as Ni is known to promote the growth of one-dimensional carbon structures such as carbon nanofibers and carbon nanotubes. These fibrous features may enhance electron transport and increase the accessibility of active sites [50,51].

The AWC–Cu–N sample (Fig. 1d) displays larger plate-like and crystalline particles distributed across the carbon surface. The particles exhibit well-defined faceted morphologies and are partially embedded within the carbon matrix. Some degree of aggregation is observed, contributing to increased surface heterogeneity and partial coverage of the porous structure.

The AWC–Co–N catalyst (Fig. 1e) shows a relatively smoother and more compact surface decorated with fine, bright particles attributed to Co-containing species. These particles appear more uniformly dispersed than those observed in the Cu-doped sample, although localized agglomeration is still present. The homogeneous distribution of Co species suggests effective anchoring on the carbon surface.

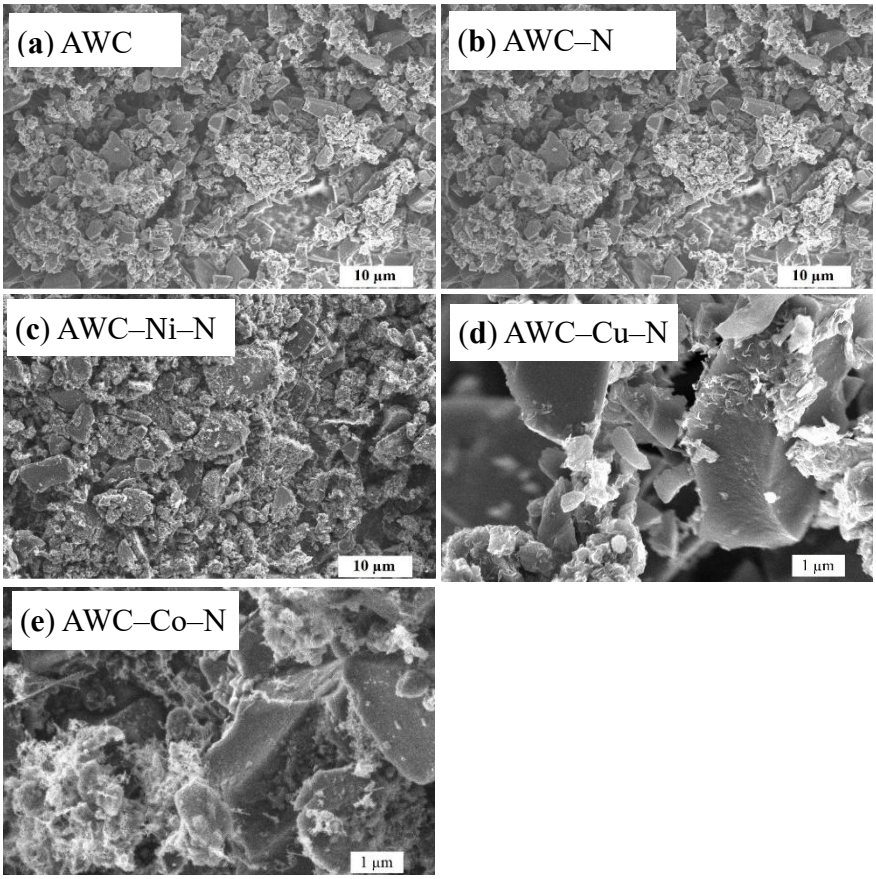


Fig. 1. *SEM images of AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N and AWC–Co–N catalysts.*

Overall, metal incorporation significantly alters the surface morphology of the activated carbon support. Nickel promotes the formation of fibrous carbon structures, whereas copper and cobalt mainly generate surface-bound particulate species with different sizes and distributions. These morphological differences may influence the electrocatalytic behavior of the materials by modifying the density and accessibility of active sites as well as charge-transfer pathways.

Figure 2 presents the EDX spectra, confirming the presence of Ni, Cu, and Co in the N-doped activated carbon samples. All spectra exhibit pronounced C, N, and O signals, characteristic of the carbon matrix. The intensity of the metal peaks suggests a sufficient metal content on the analyzed surface. The oxygen signal may be attributed to surface functional groups or partial oxidation of the metals. These results confirm the successful synthesis of metal- and nitrogen-modified carbon catalysts.

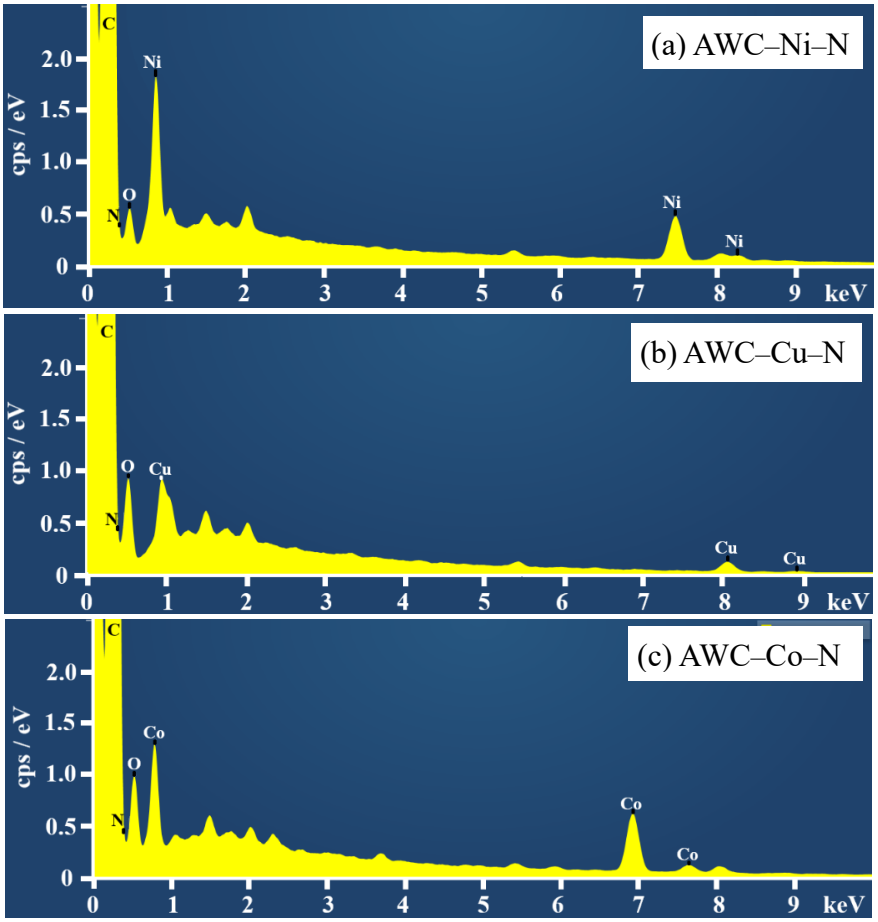


Fig. 2. *EDX spectra of the AWC–Ni–N (a), AWC–Cu–N (b), and AWC–Co–N (c) catalysts.*

The porous structure of the synthesized doped carbon materials was characterized by nitrogen adsorption–desorption measurements at 77 K, from which the specific surface area and pore size distribution were determined (Figure 3). According to the IUPAC classification, the obtained adsorption–desorption isotherms can be assigned to type I, accompanied by an H4 hysteresis loop, indicating a predominantly microporous structure with a contribution from mesoporosity [53]. These characteristics suggest the presence of a hierarchical pore system and strong adsorbent–adsorbate interactions within the carbon matrix.

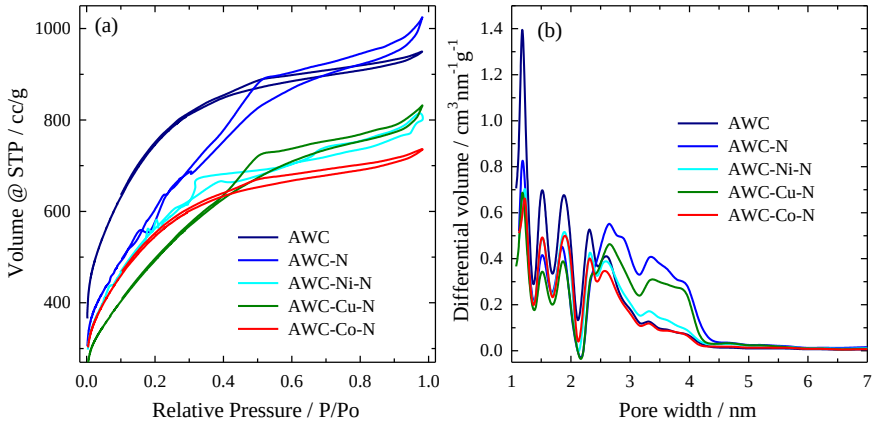


Fig. 3. *The nitrogen adsorption–desorption isotherms (a) and the corresponding pore-size distributions (b) for the investigated AWC-based samples were obtained using density functional theory (DFT) analysis at 77 K.*

The textural parameters of AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts are summarized in Table 1. Pristine AWC exhibited the highest BET surface area (2722 $m^2\ g^{-1}$) and a total pore volume of 1.5 $cm^3\ g^{-1}$, confirming its highly developed porous structure. Following nitrogen incorporation, the resulting AWC–N sample retained a high specific surface area (2217 $m^2\ g^{-1}$) while showing a slight increase in total pore volume (1.6 $cm^3\ g^{-1}$), indicating that nitrogen doping did not substantially alter the porous architecture of the activated carbon. The introduction of transition metals led to a decrease in both surface area and pore volume compared with the metal-free samples. For AWC–Ni–N, the BET surface area decreased to 2050 $m^2\ g^{-1}$ and the pore volume to 1.3 $cm^3\ g^{-1}$. This reduction can be attributed to the increased density of the carbon matrix due to the presence of nickel species as well as the partial blockage of micropores by metal-containing particles. A further decrease in surface area was observed for AWC–Cu–N (1811 $m^2\ g^{-1}$), although the catalyst retained a relatively high pore volume (1.3 $cm^3\ g^{-1}$), suggesting that copper incorporation may favor the preservation of a more open pore network. Among the investigated materials, AWC–Co–N exhibited the most pronounced reduction in textural parameters, with a surface area of 1991 $m^2\ g^{-1}$ and a pore volume of 1.1 $cm^3\ g^{-1}$, indicating a stronger densifying effect of cobalt-containing species on the carbon framework.

The average pore width of all samples remained within the mesoporous range (2.2–2.8 nm). The mesopore fraction increased from 40.2% for pristine

AWC to 56.6% for AWC–N, indicating that nitrogen doping promoted the development of mesoporous domains while largely preserving the porous structure of the activated carbon. Following nickel incorporation, the mesopore fraction decreased slightly to 49.7% for AWC–Ni–N but remained markedly higher than that of the parent AWC sample. AWC–Cu–N exhibited a mesopore contribution of 56.5%, comparable to that of AWC–N, suggesting effective preservation of the mesoporous network despite the reduction in surface area. In contrast, AWC–Co–N showed a lower mesopore fraction of 44.7%, although it still exceeded that of pristine AWC. These results indicate that nitrogen doping as well as transition metal–nitrogen co-doping influence the pore structure, promoting the formation or preservation of mesoporous domains to varying extents. Overall, the textural properties followed the order AWC > AWC–N > AWC–Ni–N > AWC–Co–N > AWC–Cu–N in terms of BET surface area, while all modified catalysts retained substantial porosity that may facilitate mass transport and provide accessible active sites for catalytic reactions.

Table 1. *Porous structure parameters of the catalysts.*

Catalyst	Specific surface area (m^2 g^{-1})			Pore volume (cm^3 g^{-1})			Average pore width, nm	Mesopores from V_t, %
	BET	DR	DFT	total	micro	meso		
AWC	2722	2474	1799	1.5	0.9	0.6	2.2	40.2
AWC-N	2217	1921	1496	1.6	0.7	0.9	2.9	56.6
AWC-Ni-N	2050	1791	1387	1.3	0.6	0.6	2.5	49.7
AWC-Cu-N	1811	1570	1222	1.3	0.6	0.7	2.8	56.5
AWC-Co-N	1991	1771	1374	1.1	0.6	0.5	2.3	44.7

BET – Brunauer–Emmett–Teller method. **DR** – Dubinin–Radushkevich method. **DFT** – Density Functional Theory method. **Vt** –total pore volume. **Micropores** – pores with a diameter of < 2 nm. **Mesopores** – pores with a diameter of 2–50 nm.

Figure 4 compares the 532-nm excited Raman spectra of AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts. All spectra display broad D (≈1346–1360 cm^{-1}) and G (≈1581–1588 cm^{-1}) bands, attributed to defect-induced disordered carbon and graphitic sp^2 carbon domains, respectively. Furthermore, a well-defined band observed at 2690–2698 cm^{-1} is assigned to the 2D vibrational mode, suggesting the presence of ordered graphitic domains within the carbon structure [54,55]. The structural disorder of the carbon matrix was assessed from the I(D)/I(G) intensity ratio [55]. An I(D)/I(G) value of approximately 0.85 was obtained for all samples, indicating a highly defective carbon structure and suggesting that neither

nitrogen doping nor transition metal–nitrogen co-doping significantly altered the graphitic order of the activated carbon support.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was employed to investigate the elemental composition and bonding configurations of AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N samples. The XPS survey spectra are presented in Figure 5. Pristine AWC contained 95.9 at.% C and 4.1 at.% O. Following nitrogen doping, the AWC–N sample exhibited 93.5 at.% C, 3.0 at.% N, and 3.5 at.% O, confirming the successful incorporation of nitrogen into the carbon matrix. The AWC–Ni–N catalyst consisted of 92.6 at.% C, 3.0 at.% N, 3.5 at.% O, and 0.9 at.% Ni, demonstrating successful nickel incorporation. Similarly, AWC–Cu–N contained 92.1 at.% C, 3.0 at.% N, 3.9 at.% O, and 0.6 at.% Cu, while AWC–Co–N exhibited 90.0 at.% C, 4.6 at.% N, 4.5 at.% O, and 0.8 at.% Co.

The dominant peak located at approximately 284–285 eV corresponds to C 1s photoelectrons, whereas the peaks observed at around 399 eV and 531–532 eV are assigned to N 1s and O 1s species, respectively. In the metal-containing samples, additional signals corresponding to Ni 2p (~853–856 eV), Cu 2p (~932.9 eV), and Co 2p (~778.6 eV) were detected, confirming the presence of the respective transition metals on the catalyst surface. The elemental compositions and characteristic spectral features collectively verify the successful modification of activated carbon through nitrogen doping and transition metal–nitrogen co-doping.

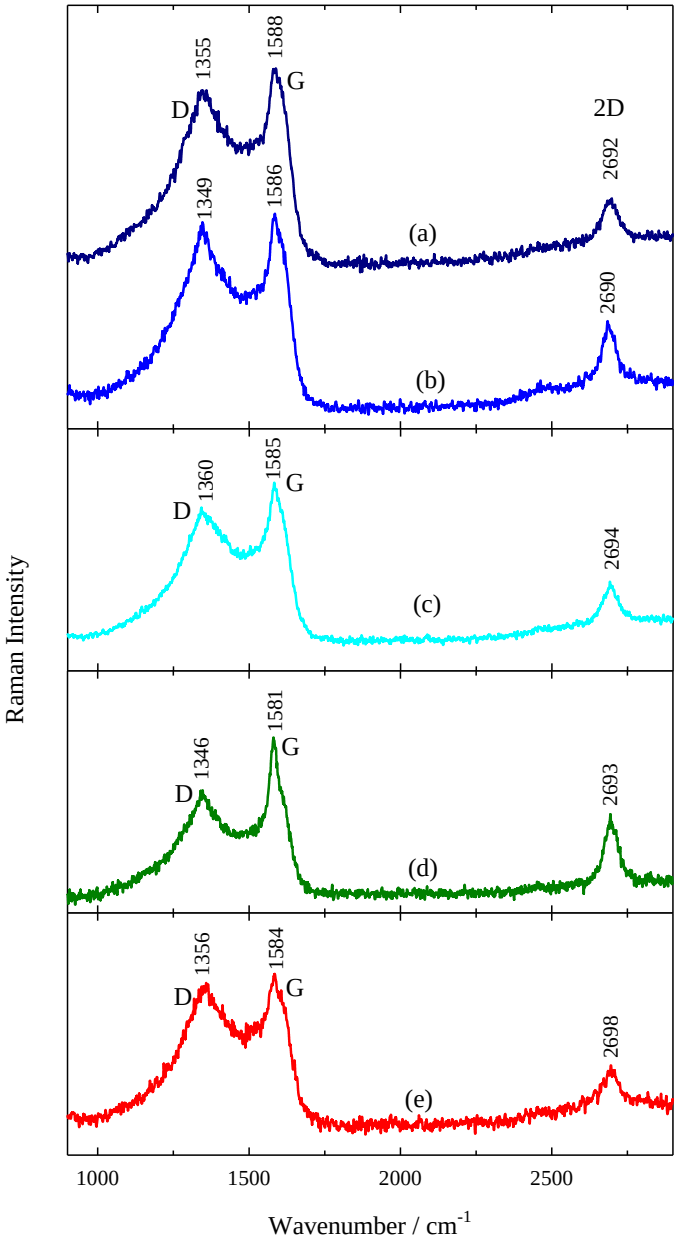


Fig. 4 *. Raman spectra of the AWC (a), AWC–N [49] (b), AWC–Ni–N (c), AWC–Cu–N (d) and AWC–Co–N (e) catalysts. Intensities are normalized to the intensity of the G band. The spectra are shifted vertically for clarity. The excitation wavelength is 532 nm (0.4 mW).*

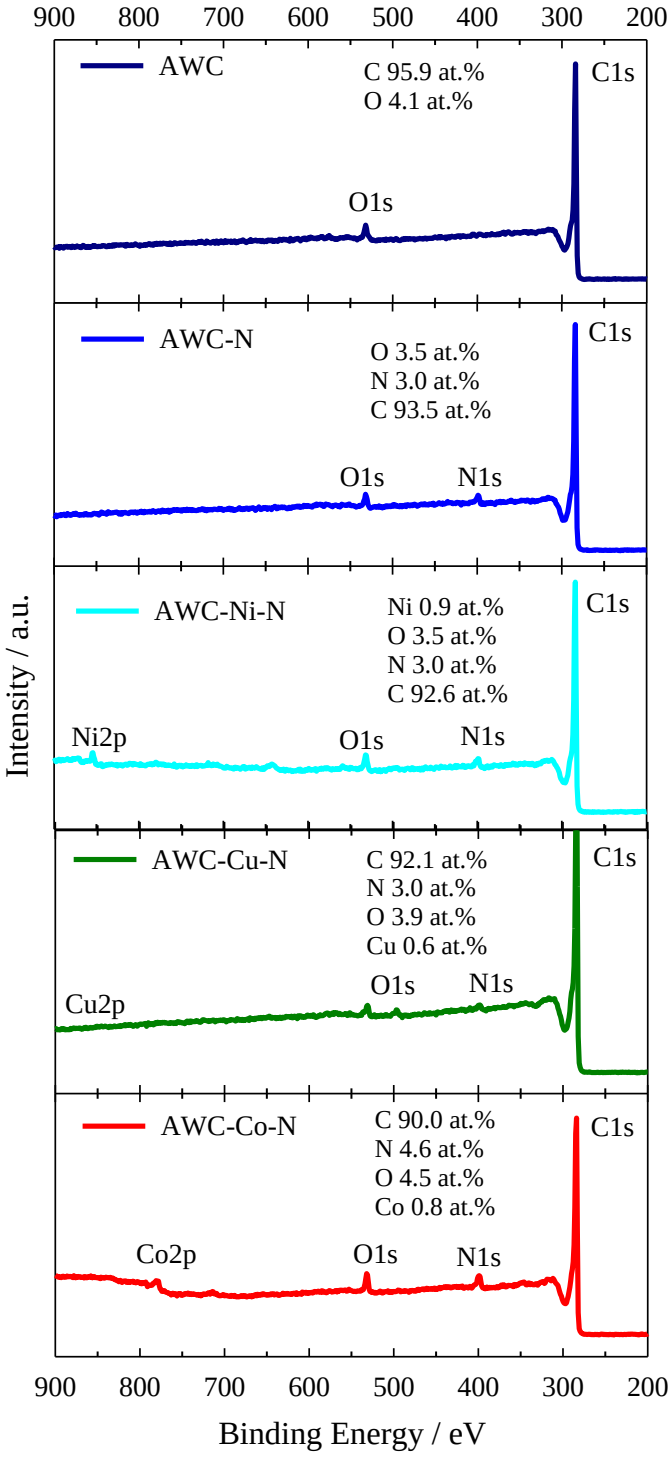


Fig. 5. *The XPS survey spectra of AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts.*

The crystalline structure of the synthesized AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts was investigated by X-ray diffraction (XRD), and the corresponding diffraction patterns are presented in Figure 6. The XRD pattern of pristine AWC exhibits a broad diffraction peak centered at approximately $2\theta = 43°$, which can be assigned to the (100) plane of carbon (COD 2101499). The broad nature of this reflection indicates that the material is predominantly amorphous with a low degree of graphitization (Fig. 6a).

The XRD patterns of AWC–N and AWC–Ni–N display diffraction peaks at approximately $2\theta = 43.3°$, and 44.3°, corresponding to the (100), and (101) planes of graphitic carbon (JCPDS No. 25–0284). The relatively broad and low-intensity reflections suggest partial graphitization and a high degree of structural disorder, which are characteristic of porous carbon materials (Fig. 6b,c).

In addition to the graphitic carbon reflections, the XRD pattern of AWC–Ni–N (Fig. 6c) exhibits diffraction peaks at $2\theta \approx 37.2°$, 43.4°, 44.2°, 51.5°, 63.0°, 75.9°, and 79.7°. The reflections at 44.2°, 51.5°, and 75.9° are assigned to the (111), (200), and (220) planes of face-centered cubic metallic Ni (JCPDS No. 04–0850). Meanwhile, the peaks observed at 37.2°, 43.4°, 63.0°, and 79.7° correspond to the (111), (200), (220), and (222) planes of the NiO phase (JCPDS No. 47–1049). These results confirm the formation of both metallic Ni and NiO and indicate that nickel incorporation promotes the partial graphitization of the carbon matrix.

For the AWC–Cu–N catalyst (Fig. 6d), diffraction peaks located at $2\theta \approx 43.1°$, 50.2°, and 73.8° are attributed to the (111), (200), and (220) planes of metallic Cu (COD 9013015), confirming the presence of crystalline copper species. Similarly, the XRD pattern of AWC–Co–N shows reflections at $2\theta \approx 44.1°$, 51.3°, and 75.8°, corresponding to the (111), (200), and (220) planes of metallic Co (COD 9008466), indicating the formation of crystalline cobalt phases (Fig. 6e).

Overall, the XRD results demonstrate that nitrogen doping and transition metal–nitrogen co-doping preserve the largely disordered and porous carbon structure while promoting the formation of crystalline metal-containing phases. The presence of graphitic carbon reflections in the doped samples further suggests partial graphitization of the carbon framework during catalyst synthesis.

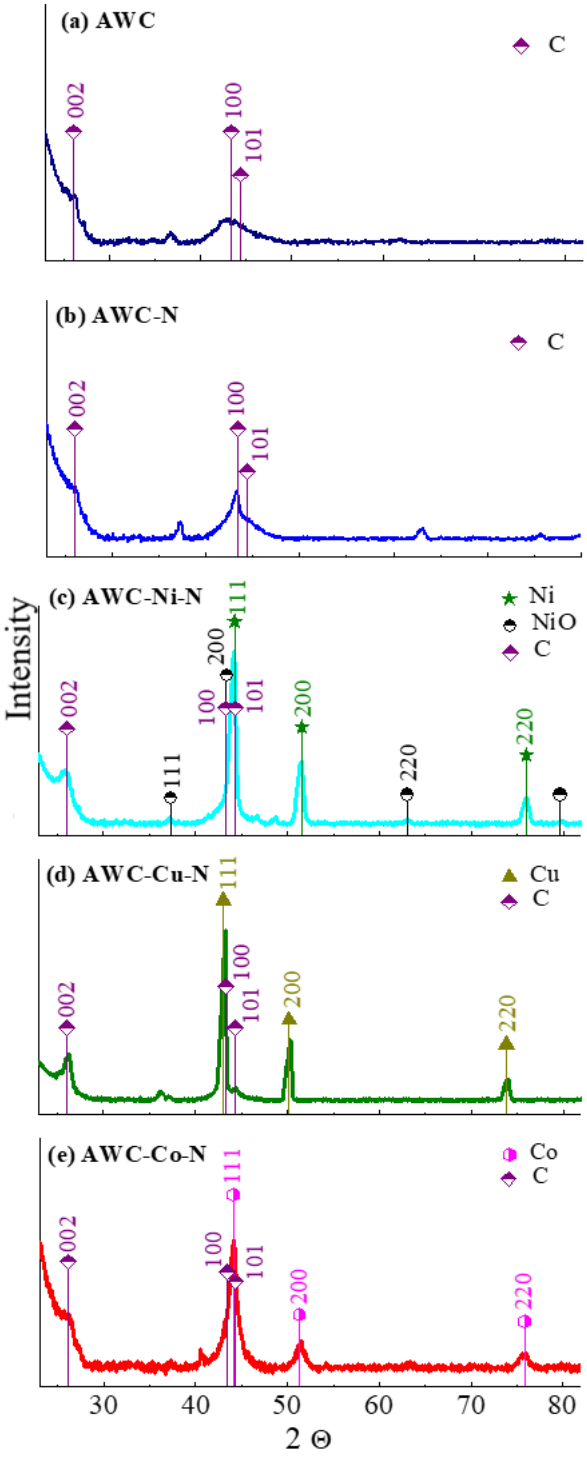


Fig. 6. *The XRD survey spectra of AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts.*

3.2. Electrochemical characterization

The electrocatalytic activity of the AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts toward the HzOR was evaluated in 1.0 M KOH containing 0.05 M N_2H_4 at a scan rate of 50 mV s^{-1}, T = 25°C. The Figure 7 compares the anodic current densities of all investigated catalysts and highlights both the onset potential of the hydrazine oxidation reaction and the potential corresponding to the most pronounced oxidation peak. This comparison provides a more comprehensive assessment of the reaction kinetics and catalytic performance of the prepared materials. It can be clearly observed that the onset potential shifts progressively toward more negative values with increasing catalytic activity, from approximately −0.40 V for AWC to approximately −0.65 V for AWC–Co–N. Such a shift indicates that N_2H_4 oxidation proceeds more readily and requires a lower energy input, making it a key indicator of enhanced electrocatalytic kinetics. Simultaneously, the oxidation peaks become more pronounced and reach higher current densities, suggesting faster reaction rates and more efficient utilization of the active sites. The AWC–Co–N catalyst exhibits a distinct oxidation peak at approximately −0.13 V, whereas the oxidation peaks for AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, AWC–N, and AWC are observed at approximately −0.26 V, −0.43 V, −0.07 V, and −0.18 V, respectively.

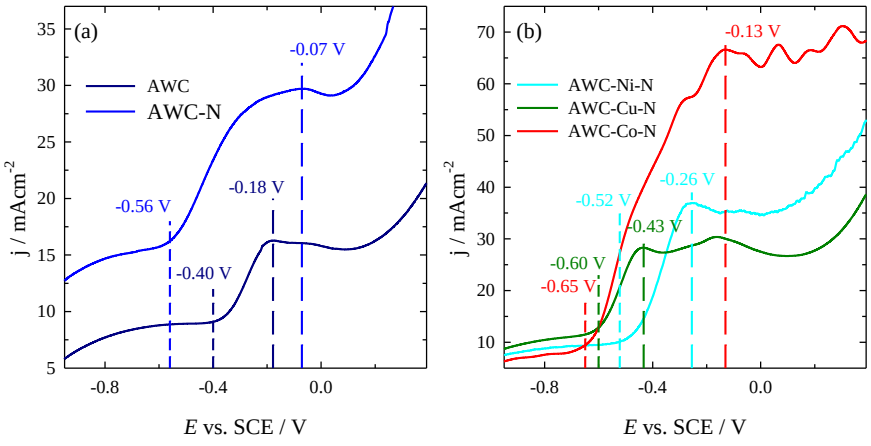


Fig. 7. *LSVs of AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts recorded in 0.05 M N_2H_4 + 1 M KOH at 50 mV s^{-1}, T = 25°C. The onset potentials and oxidation peak potentials of the hydrazine oxidation reaction are indicated.*

It should be emphasized that the onset potential and the achievable current density are among the most important indicators of catalytic activity. In the present case, the more negative onset potentials and higher current densities obtained for the co-doped catalysts confirm a substantially improved kinetics of the HzOR.

The enhanced activity of the AWC–Ni–N catalyst can be attributed to the formation of Ni-based redox-active sites, which facilitate N_2H_4 adsorption and electron transfer. For the AWC–Cu–N catalyst, the observed intermediate activity is consistent with a stepwise reaction mechanism involving intermediate oxidation stages. In contrast, the superior performance of the AWC–Co–N catalyst is associated with CoOOH-based active sites and the strong synergistic effect between metallic and oxidized cobalt species (CoO, Co_3O_4, CoOOH, and $Co(OH)_2$) as well as Co–N–C moieties. This synergy promotes more efficient N_2H_4 adsorption, accelerated electron transfer, and faster overall reaction kinetics.

Based on the obtained results, the catalytic activity toward the hydrazine oxidation reaction increases in the following order:

AWC < AWC–N < AWC–Ni–N < AWC–Cu–N < AWC–Co–N.

The influence of N_2H_4 concentration on the hydrazine oxidation reaction (HzOR) was investigated for AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts (Fig. 8.). Linear sweep voltammograms were recorded in 1.0 M KOH containing various concentrations of N_2H_4 (0.025–0.10 M) at 25 °C and a scan rate of 50 mV s^{-1}. For all catalysts, the anodic current density increased progressively with increasing N_2H_4 concentration, indicating that the HzOR rate is strongly dependent on reactant availability. However, the magnitude of the response varied considerably among the catalysts. AWC and AWC–N exhibited the lowest current densities throughout the investigated concentration range, whereas substantially higher values were obtained for the transition metal–nitrogen co-doped catalysts. Increasing the N_2H_4 concentration from 25 to 100 mM resulted in approximately twofold increases in current density for AWC and AWC–N, a 2.2-fold increase for AWC–Cu–N, a 2.6-fold increase for AWC–Co–N, and a 3.4-fold increase for AWC–Ni–N. In addition, AWC–Co–N exhibited the highest current densities over the entire concentration range, while AWC–Ni–N and AWC–Cu–N showed intermediate behavior. These results demonstrate the beneficial effect of transition metal–nitrogen co-doping on the electrocatalytic oxidation of hydrazine.

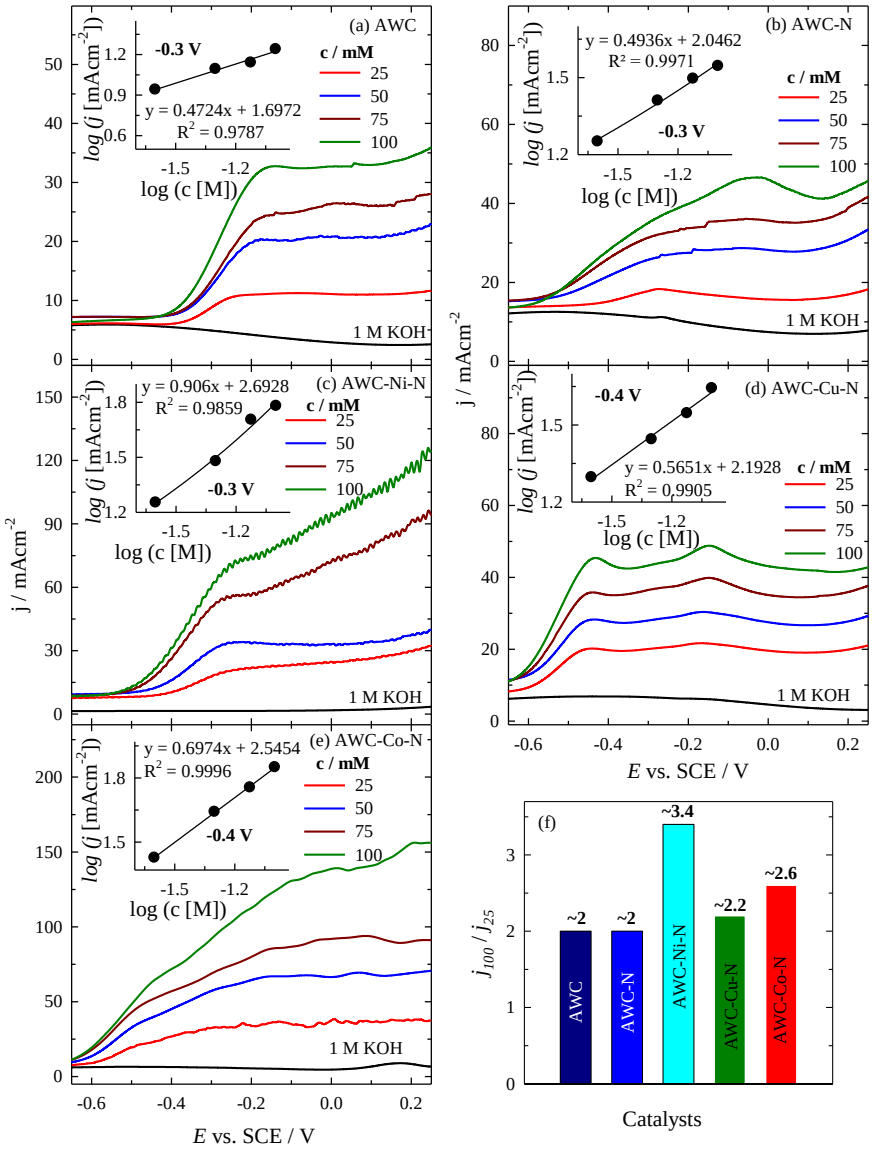


Fig. 8. *LSVs of AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts recorded in 0.025-0.10 M N_2H_4 + 1 M KOH at 50 mV s^{-1}, T = 25°C.*

To quantify the concentration dependence of the HzOR, anodic current densities measured at fixed potentials were analyzed according to the power-law relationship $j = k\,C^n$. For AWC, AWC–N, and AWC–Ni–N, current densities measured at −0.3 V (vs. SCE) were used, whereas values obtained at −0.4 V (vs. SCE) were analyzed for AWC–Cu–N and AWC–Co–N. The corresponding log(j) versus log(C) plots exhibited good linearity, yielding

apparent reaction orders in the range of approximately 0.47–0.91. Since all reaction-order values were lower than unity, the current density dependence on N_2H_4 concentration was weaker than linear, indicating that the HzOR deviates from ideal first-order kinetics.

These results suggest that the overall reaction rate is influenced not only by the concentration of N_2H_4 but also by additional factors, including mass transport, adsorption phenomena, and surface catalytic processes. The higher apparent reaction-order values observed for the metal–nitrogen co-doped catalysts, particularly AWC–Ni–N and AWC–Co–N, indicate a stronger dependence of the current response on hydrazine concentration and imply a more significant contribution of surface reaction kinetics in these materials.

To gain further insight into the mechanism of the HzOR, the effect of scan rate was investigated (Fig. 9, Fig. 10). The dependence of the peak current density on both the scan rate (ν) and the square root of the scan rate ($\nu^{1/2}$) was analyzed using LSV measurements recorded at scan rates between 10 and 50 mV s^{-1}. For AWC and AWC–N, a stronger linear correlation was obtained between current density and $\nu^{1/2}$, indicating that the reaction is predominantly diffusion-controlled. In contrast, the metal–nitrogen co-doped catalysts (AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N) exhibited comparable or even stronger correlations between current density and ν, suggesting a more pronounced contribution of surface reaction kinetics. These observations indicate that the HzOR on the metal-containing catalysts proceeds through a mixed kinetic–diffusion-controlled mechanism, in which mass transport is coupled with rapid surface electrochemical processes occurring at the metal–nitrogen active sites.

Overall, the concentration- and scan-rate-dependent studies demonstrate that hydrazine oxidation on all investigated catalysts follows a mixed control mechanism involving both diffusion and surface reaction kinetics. However, the contribution of surface-controlled processes becomes increasingly important upon nitrogen and transition metal co-doping, leading to enhanced electrocatalytic activity. Among the investigated materials, AWC–Co–N exhibited the highest overall activity, indicating that Co–N active sites provide the most favorable environment for hydrazine adsorption, charge transfer, and electrooxidation in alkaline media.

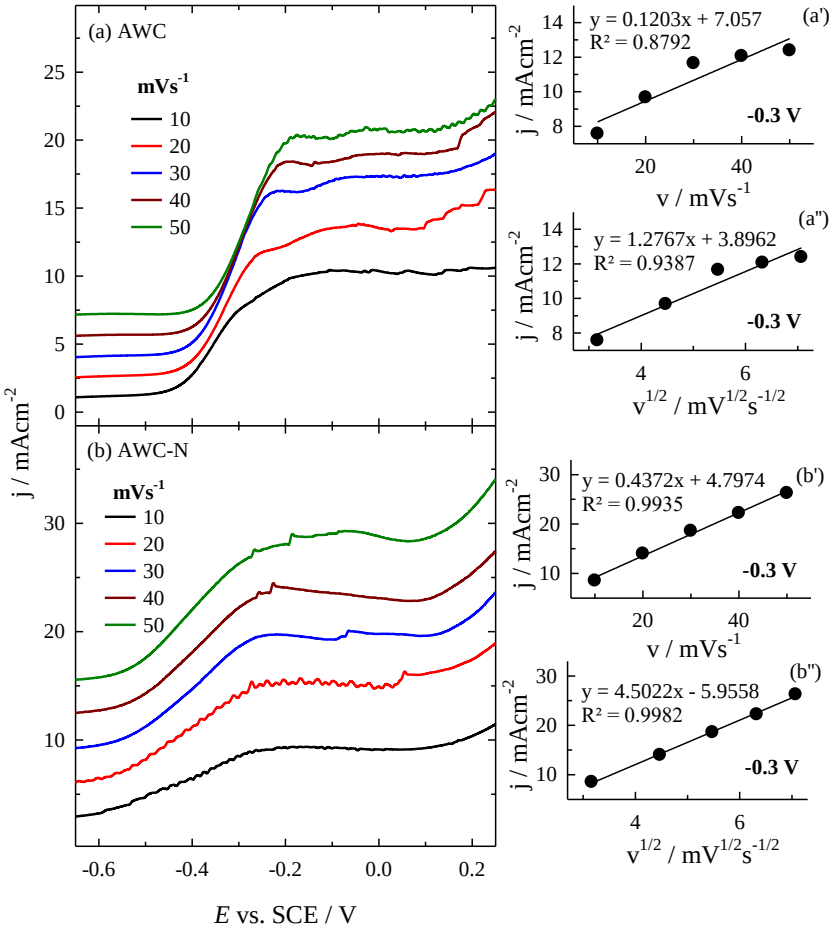


Fig. 9. *LSVs of AWC (a), and AWC–N (b) catalysts recorded in 0.05 M N_2H_4 + 1.0 M KOH at scan rates of 10–50 mV s^{-1} and 25 °C. Insets (a', b', c') show the plots of j_{peak} versus scan rate (v), while insets (a", b", c") show the plots of j_{peak} versus $v^{1/2}$, including the corresponding regression equations and correlation coefficients (R^2).*

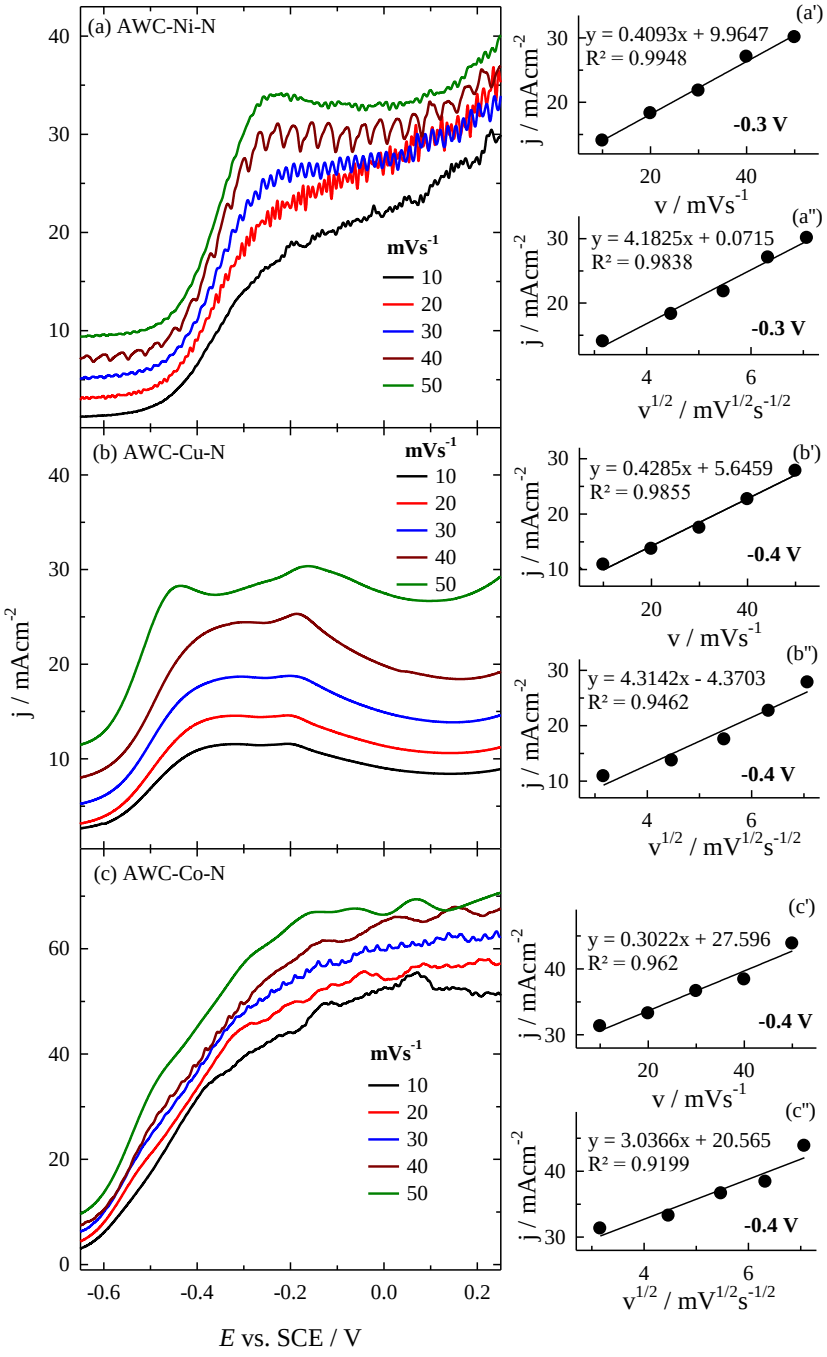


Fig. 10. *LSVs of AWC–Ni–N (a), AWC–Cu–N (b), and AWC–Co–N (c) catalysts recorded in 0.05 M N_2H_4 + 1.0 M KOH at scan rates of 10–50 mV s^{-1} and 25 °C. Insets (a', b', c') show the plots of j_{peak} versus scan rate (v), while insets (a", b", c") show the plots of j_{peak} versus $v^{1/2}$, including the corresponding regression equations and correlation coefficients (R^2).*

The long-term electrochemical stability of the synthesized AWC–M–N (M = Ni, Cu, Co) catalysts was evaluated by chronoamperometry (CA). For comparison, CA measurements were also performed using AWC and AWC–N catalysts. The chronoamperometric curves (Fig. 11) were recorded in a solution containing 0.05 N_2H_4 and 1.0 M KOH at 25 °C, using constant potentials selected individually for each catalyst. This technique enables a direct evaluation of the catalyst behavior over time and provides insight into its suitability for practical applications. As shown in the CA curves, all investigated catalysts exhibit an initial rapid decrease in current density, followed by a relatively stable region. This behavior can be attributed to the restructuring of active sites on the electrode surface as well as adsorption–desorption processes involving reaction intermediates. At longer reaction times, the system approaches a quasi-steady-state condition, where the surface coverage of active sites and the concentration of intermediate species remain nearly constant, resulting in only minor changes in the measured current density.

Among all investigated catalysts, AWC–Co–N exhibited the highest current density throughout the entire experiment, clearly demonstrating superior electrocatalytic activity and stability. After 20 h of continuous operation, the current density obtained with AWC–Co–N was 10.5, 7.6, 3.3, and 3.8 times higher than those recorded for AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, and AWC–Cu–N, respectively. These results indicate that Co–N active sites provide a highly efficient catalytic environment for the hydrazine oxidation reaction in alkaline media.

Analysis of the other modified catalysts further demonstrates the beneficial effect of metal incorporation compared with the nitrogen-doped AWC–N material. After 20 h of stability testing, the current densities of AWC–Ni–N and AWC–Cu–N were 2.3 and 1.9 times higher, respectively, than that of AWC–N. Moreover, the AWC–Ni–N catalyst exhibited approximately 1.2 times higher current density than AWC–Cu–N. In contrast, the pristine AWC and solely nitrogen-doped AWC–N catalysts showed substantially lower current densities, confirming their relatively limited electrocatalytic performance toward hydrazine oxidation.

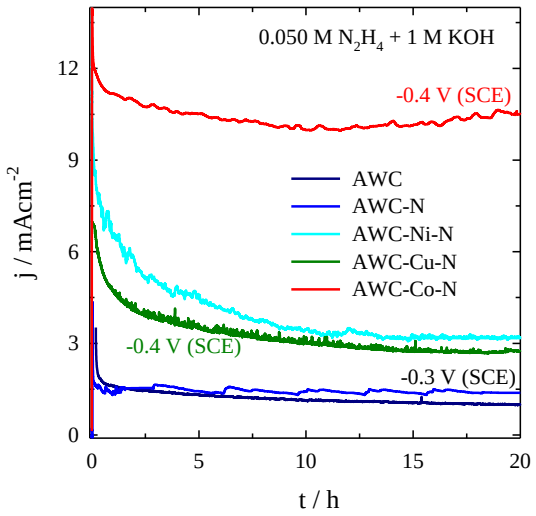


Fig. 11. *CA curves of AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts measured in 0.05 M N_2H_4 + 1 M KOH.*

Overall, the CA results are consistent with the electrochemical performance trends observed for the investigated catalysts. The formation of metal–nitrogen (M–N) active sites significantly enhances both the electrocatalytic activity and long-term stability of the catalysts, with AWC–Co–N exhibiting the best overall performance among the investigated materials.

3.3. N_2H_4–H_2O_2 fuel cell test experiments

After evaluating the electrocatalytic activity of the synthesized materials toward N_2H_4 oxidation under half-cell conditions, the catalysts were further tested in a full direct N_2H_4–H_2O_2 fuel cell to assess their practical performance. These experiments allowed for correlation between the intrinsic HzOR activity and the overall fuel-cell efficiency. Figure 12 shows the polarization and corresponding power density curves of the direct N_2H_4–H_2O_2 fuel cell operating at 25 °C (Fig. 12), in which AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts were employed as both anode and cathode materials. The performance of the N_2H_4–H_2O_2 system is strongly influenced by the choice of electrode materials, the mem-brane separator, and the electrolyte composition. Based on previous studies of different catholyte and anolyte compositions, a catholyte consisting of 5 M H_2O_2 + 1.5 M HCl

and an anolyte of 1 M N_2H_4 + 1 M KOH were used in the present study. The separator was a standard Nafion® N117 membrane.

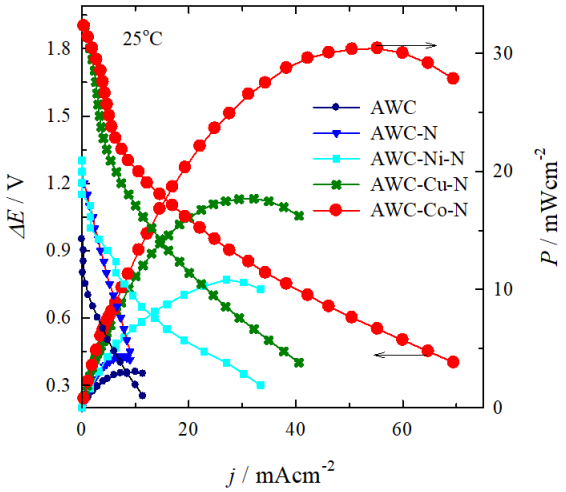


***Fig. 12**. Cell polarization and power density curves were obtained using AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N catalysts as the anode and cathode in a direct N_2H_4–H_2O_2 fuel cell with an anolyte consisting of 1 M N_2H_4 and 1 M KOH, and a catholyte consisting of 5 M H_2O_2 and 1.5 M HCl at 25 °C.*

It was found that fuel cells employing AWC, AWC–N, and AWC–M (M = Ni, Cu, Co)–N catalysts achieved initial cell voltages (ΔE) of approximately 0.95 V, 1.25 V, and 1.9 V, respectively. In all cases, ΔE decreased progressively with increasing current density (j), which is characteristic of fuel cell operation due to activation, ohmic, and mass-transport losses. At 25 °C, the highest power density of 30.42 mW cm^{-2} was obtained for the fuel cell employing the AWC–Co–N catalyst, at a current density of 55.26 mA cm^{-2} and a cell voltage of 0.55 V. This value is 2.9 and 1.7 times higher than those achieved with the AWC–Ni–N and AWC–Cu–N catalysts, respectively, under identical operating conditions.

The polarization and power density results clearly demonstrate that the electrocatalytic performance increases in the following order:

AWC–Co–N > AWC–Cu–N > AWC–Ni–N > AWC–N > AWC.

The performance of the direct N_2H_4–H_2O_2 fuel cell employing the investigated catalysts was further evaluated over the temperature range of 25–55 °C, and the summarized results are presented in Table 2. For all catalysts, increasing the operating temperature resulted in improved fuel cell

performance, as evidenced by higher maximum power densities and increased current densities at peak power output. In addition, the cell voltage decreased less rapidly at higher current densities, indicating enhanced reaction kinetics and more efficient mass-transport processes.

The effect of temperature was relatively modest for the unmodified AWC catalyst. As the temperature increased from 25 to 55 °C, the maximum power density increased from 3.01 to 4.99 mW cm^{-2}, corresponding to an approximately 1.7-fold enhancement. Similarly, the AWC–N catalyst exhibited a moderate improvement, with the maximum power density increasing from 4.36 to 7.02 mW cm^{-2} and the corresponding current density increasing from 7.26 to 11.70 mA cm^{-2}.

A considerably stronger temperature dependence was observed for the transition metal–nitrogen co-doped catalysts. For AWC–Ni–N, increasing the temperature from 25 to 55 °C resulted in an approximately 2.9-fold increase in maximum power density, indicating that the electrocatalytic processes occurring on Ni–N active sites are strongly promoted at elevated temperatures. The AWC–Co–N catalyst also exhibited a significant enhancement, with the maximum power density increasing by approximately 1.9 times over the same temperature range. Despite the larger relative gain observed for AWC–Ni–N, its absolute performance remained lower than that of AWC–Co–N at all investigated temperatures. This suggests that the activity of AWC–Ni–N is more sensitive to temperature, whereas AWC–Co–N maintains high catalytic activity even under less favorable operating conditions.

Among all investigated materials, AWC–Co–N consistently delivered the highest performance throughout the entire temperature range. The maximum power density increased from 30.42 mW cm^{-2} at 25 °C to 56.75 mW cm^{-2} at 55 °C, demonstrating the exceptional effectiveness of Co–N active sites. The superior performance of this catalyst can be attributed to the strong synergistic effect between cobalt and nitrogen species, which facilitates charge transfer and accelerates the electrode reactions involved in fuel cell operation.

Overall, increasing the operating temperature positively affected the performance of all investigated catalysts; however, the benefits were substantially more pronounced for the transition metal–nitrogen co-doped materials. Among them, AWC–Co–N exhibited the best overall fuel cell performance across the entire temperature range and therefore appears to be the most promising catalyst for application in direct N_2H_4–H_2O_2 fuel cells.

Table 2. *Electrochemical parameters of the N_2H_4–H_2O_2 employing the AWC, AWC–N, AWC–Ni–N, AWC–Cu–N, and AWC–Co–N anode/cathode catalysts.*

Catalyst	**T (ºC)**	**Peak power density (mW cm^{-2})**	***j* at peak power density (mA cm^{-2})**	***E* at peak power density (V)**
AWC	25	3.01	10.04	0.30
	35	3.76	10.73	0.35
	45	4.37	12.46	0.35
	55	4.99	12.46	0.40
AWC–N	25	4.36	7.26	0.60
	35	5.01	8.35	0.60
	45	5.97	9.94	0.60
	55	7.02	11.70	0.60
AWC–Ni–N	25	10.83	27.05	0.40
	35	19.31	32.15	0.60
	45	25.13	38.64	0.65
	55	31.16	47.91	0.65
AWC–Cu–N	25	17.69	32.15	0.55
	35	19.89	36.14	0.55
	45	22.04	40.05	0.55
	55	24.66	44.80	0.55
AWC–Co–N	25	30.42	55.26	0.55
	35	39.35	65.53	0.60
	45	48.09	87.37	0.55
	55	56.75	103.10	0.55

CONCLUSIONS

1. The Structural, morphological, and chemical analyses revealed that all investigated catalysts retained a porous carbon structure (specific surface area >1800 $m^2 g^{-1}$), while modification with nitrogen and transition metals altered their surface chemical composition, morphology, and textural properties. XPS and EDX results confirmed the successful incorporation of nitrogen and metals into the carbon structure, whereas XRD analysis indicated the formation of metallic phases. BET and Raman studies demonstrated the preservation of high porosity and a predominantly disordered, partially graphitized carbon structure.

2. An increase in N_2H_4 concentration from 25 to 100 mM resulted in an approximately twofold increase in N_2H_4 oxidation current density for activated carbon and nitrogen-doped carbon, a ~2.2-fold increase for nitrogen- and copper-doped carbon, a ~2.6-fold increase for nitrogen- and cobalt-doped carbon, and a ~3.4-fold increase for nitrogen- and nickel-doped carbon.

3. As the potential scan rate increased from 10 to 50 mV s^{-1}, the N_2H_4 oxidation current density increased to different extents depending on the catalyst: approximately 1.6-fold for AWC, 3.1-fold for AWC–N, 2.1-fold for AWC–Ni–N, 2.6-fold for AWC–Cu–N, and 1.4-fold for AWC–Co–N.

4. Fuel cells employing AWC, AWC–N, and AWC–M (M = Ni, Cu, Co)–N catalysts as both anode and cathode materials achieved cell voltages of approximately 0.95 V, 1.25 V, and 1.9 V, respectively.

5. Fuel cells employing AWC–Co–N, AWC–Ni–N, or AWC–Cu–N as both anode and cathode materials exhibited significantly higher power densities than those employing AWC or AWC–N catalysts.

6. The AWC–Co–N, AWC–Ni–N, and AWC–Cu–N catalysts demonstrated good operational performance and are promising materials for use as both anodic and cathodic electrocatalysts in N_2H_4–H_2O_2 fuel cells.

Information about the author

Name, surname	Virginija Ulevičienė
Education	01 / 09 / 2015 – 30 / 06 / 2026
2015-2019	Bachelor's Degree in Sustainable Engineering and Ecotechnologies, Kaunas University of Technology
2019-2021	Master's Degree in Environmental Engineering, Kaunas University of Technology
2022-2026	Doctoral studies at at the Department of Catalysis at the Center for Physical Sciences and Technology
Work experience	
From 2023	Junior Research Assistant, at the Department of Catalysis at the Center for Physical Sciences and Technology

Informacija apie autorių

Vardas, pavardė	Virginija Ulevičienė
Išsilavinimas	2015 / 09 / 01 – 2026 / 06 / 30
2015-2019	Tvariosios inžinerijos ir ekotechnologijų bakalauro laipsnis, Kauno Technologijos Universitetas
2019-2021	Aplinkosaugos inžinerijos magistro laipsnis, Kauno Technologijos Universitetas
2022-2026	Doktorantūros studijos, Fizinių ir technologijos mokslų centras, Katalizės skyrius
Darbo patirtis	
Nuo 2023	Jaunesnioji mokslo darbuotoja, Fizinių ir technologijos mokslų centras, Katalizės skyrius

PADĖKA

Dėkoju savo darbo vadovei dr. Loretai Tamašauskaitei-Tamašiūnaitei už suteiktą galimybę darbuotis ir atlikti mokslinius tyrimus, už suteiktas palankias darbo sąlygas, už kantrybę dirbant kartu ir visokeriopą pagalbą planuojant tyrimus, ruošiant pranešimus ir publikacijas, bei rengiant disertaciją.

Dėkoju prof. habil. dr. Eugenijui Norkui už vertingas konsultacijas ir patarimus, ruošiant disertacinį darbą.

Dėkoju dr. Dainai Upskuvienei už pagalbą, dalinimąsi patirtimi ir bendradarbiavimą.

Dėkoju dr. Jūratei Vaičiūnienei už pagalbą, atliekant ICP-OES tyrimus.

Dėkoju dr. Aldonai Balčiūnaitei už dalinimąsi patirtimi ir nuolatines konsultacijas.

Dėkoju Lietuvos Mokslų Tarybai už doktorantūros studijų metu skirtą finansavimą, kuris leido išvykti į tarptautinę stažuotę.

Esu dėkinga visiems kolegoms, šeimos nariams ir draugams už pagalbą ir palaikymą visų studijų metu.

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

STRAIPSNIAI

Leidiniuose, įrašytuose į Mokslinės informacijos instituto (Clarivate Analytics Web of Science) sąrašą

1. **V. Ulevičienė**, A. Balčiūnaitė, D. Upskuvienė, A. Plavniece, A. Volperts, G. Dobele, A. Zhurinsh, G. Niaura, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. "Synthesis of nitrogen-doped biomass-based activated carbon supported nickel nanoparticles for hydrazine oxidation". Catalysts 15 (2025) 400. https://doi.org/10.3390/catal15040400.
2. **V. Ulevičienė**, D. Upskuvienė, A. Balčiūnaitė, A. Volperts, A. Plavniece, G. Stalnionis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. "High-performance Co–N and Cu–N doped activated carbon catalysts for hydrazine oxidation and direct N_2H_4–H_2O_2 fuel cells". Coatings 16 (2026) 725. https://doi.org/10.3390/coatings16060725 https://www.preprints.org/manuscript/202605.1139

Tarptautinių konferencijų tezės

1. **V. Ulevičienė**, A. Balčiūnaitė, D. Upskuvienė, G. Dobele, A. Volperts, A. Plavniece, A. Zhurinsh, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “Cd–N-doped biomass-derived carbon as an anode catalyst for hydrazine oxidation”. Open readings 2026, 69th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences: April 27-30, Vilnius, Lithuania. P2-52.
2. D. Upskuvienė, **V. Ulevičienė**, A. Balčiūnaitė, A. Plavniece, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “Zinc- and nitrogen-doped biomass-derived carbon catalysts for oxygen reduction”. Open readings 2026, 69th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences: April 27-30, Vilnius, Lithuania. P2-50.
3. **V. Ulevičienė**, A. Balčiūnaitė, D. Upskuvienė, G. Dobele, A. Volperts, A. Plavniece, A. Zhurinsh, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “Electrocatalytic Performance of Nitrogen- and Metal-Doped Biomass Carbons in Direct Hydrazine-Hydrogen Peroxide Fuel Cells”. The 24th biennial conference EcoBalt 2025, 8-10 October 2025, Vilnius, Lithuania.
4. D. Upskuvienė, **V. Ulevičienė**, A. Balčiūnaitė, G. Dobele, A. Volperts, A. Plavniece, A. Zhurinsh, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “Designing biomass-derived transition metal and nitrogen Co-doped carbon catalysts for enhanced oxygen reduction electrocatalysis”. The 24th biennial conference EcoBalt 2025, 8-10 October 2025, Vilnius, Lithuania.
5. **V. Ulevičienė**, A. Balčiūnaitė, D. Upskuvienė, G. Dobele, A. Volperts, A. Plavniece, A. Zhurinsh, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “Application of nitrogen-doped biomass-based activated carbon catalysts modified with Co and Cu crystallites for hydrazine-hydrogen peroxide fuel cells”. „13th International Conference on Radiation, Natural Sciences, Medicine, Engineering, Technology and Ecology (RAD 2025)“ 15th-22th June 2025, Hercog Novi, Montanegro.
6. **V. Ulevičienė**, D. Upskuvienė, A. Balčiūnaitė, G. Dobele, A. Volperts, A. Plavniece, A. Zhurinsh, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “Sustainable transition metal and nitrogen co-doped biomass-derived carbon catalysts for oxygen reduction reaction”. International Conference Celebrating the 220th Anniversary of the First Theory of Electrolysis by Theodor von Grotthuss, 4th-6th June 2025, Vilnius, Lithuania.

7. **V. Ulevičienė**, A. Balčiūnaitė, D. Upskuvienė, G. Dobele, A. Volperts, A. Plavniece, A. Zhurinsh, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. "Sustainable Nickel-doped Nitrogen-enriched biomass-derived carbon catalysts for hydrazine fuel cells". Open readings 2025, 68th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences: May 13-16, Vilnius, Lithuania. P4-23.
8. **V. Ulevičienė**, A. Balčiūnaitė, D. Upskuvienė, G. Dobele, A. Volperts, A. Plavniece, A. Zhurinsh, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. "Synthesis of nitrogen-doped biomass-based activated carbon catalysts with Co and Cu for hydrazine oxidation". WIRE COST Action's 6th Working Groups Workshop, Novi Sad (2024) 10-11th October.
9. **V. Ulevičienė**, A. Balčiūnaitė, D. Upskuvienė, G. Dobele, A. Volperts, A. Plavniece, A. Zhurinsh, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. "Synthesis of nickel and nitrogen-doped biomass-based activated carbon catalyst for hydrazine oxidation". 26th International Conference-School „Advanced Materials and Technologies 2024", Palanga (2024) 26-30 August, P84, p. 121, ISSN 2669-1930

Nacionalinių konferencijų tezės

1. **V. Ulevičienė**, Loreta Tamašauskaitė Tamašiūnaitė. „Azotu ir metalais legiruotos biomasinės anglies katalizatorių (AWC-Co-N, AWC-Cu-N) sintezė ir jų taikymas hidrazino oksidacijai". 15-oji FTMC doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija FizTeCh2025, spalio 21-22, 2025, Vilnius, Lietuva. (žodinis)
2. **V. Ulevičienė**, A. Balčiūnaitė, D. Upskuvienė, G. Dobele, A. Volperts, A. Plavniece, A. Zhurinsh, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. "Synthesis and characterization of biomass-derived carbon catalysts for hydrazine oxidation" Nacionalinė mokslinė konferencija „Chemija ir geomokslai 2025", 2025 m. kovo 14 d.
3. **V. Ulevičienė**, Loreta Tamašauskaitė Tamašiūnaitė. „Hidrazino oksidacijos ant nikeliu ir azotu legiruotų anglies katalizatorių tyrimas". 14-oji FTMC doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija FizTeCh2024, spalio 15-17, 2024, Vilnius, Lietuva. (žodinis).

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 15 egz.