



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

**AISI markės nerūdijančių plienų elektrokatalizinis aktyvumas  
šarminėje vandens elektrolizėje**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Justas Petrauskas**

Projekto autorius

**Prof. Dr. Eugenijus Valatka**

Vadovas

**Lekt. Dr. Ieva Barauskienė**

Konsultantė

---

**Kaunas, 2023**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **AISI markės nerūdijančių plienų elektrokatalizinis aktyvumas šarminėje vandens elektrolizėje**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

---

**Justas Petrauskas**

Projekto autorius

**Prof. Dr. Eugenijus Valatka**

Vadovas

**Lekt. Dr. Ieva Barauskienė**

Konsultantė

**Lekt. Dr. Dovilė Sinkevičiūtė**

Recenzentė

---

**Kaunas, 2023**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Justas Petrauskas

## **AISI markės nerūdijančių plienų elektrokatalizinis aktyvumas šarminėje vandens elektrolizėje**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Justas Petrauskas

*Patvirtinta elektroniniu būdu*



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
prof. K. Baltakys

Suderinta:  
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra  
prof. I. Ancutienė

Dekano potvarkis Nr. V25-02-11  
2023 m. gegužės mėn. 15 d.

2023 m. vasario mėn. 6 d.

## Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema AISI markės nerūdijančių plienų elektrokatalizinis aktyvumas šarminėje vandens elektrolizėje

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas: išnagrinėti literatūros duomenis apie elektrocheminių technologijų taikymą anglies dioksido redukcijai ir ištirti AISI markės nerūdijančio plieno elektrocheminį aktyvumą šarminiuose vandeniniuose tirpaluose. Darbo tikslui pasiekti buvo iškelti tokie uždaviniai:

1. Išnagrinėti elektrocheminių metodų taikymo anglies dioksidui konvertuoti į organinius junginius pasiekimus, naudojamus elektrokatalizatorius, elektrolizerius ir pasiektus proceso efektyvumus.
2. Ištirti įvairių AISI markės plieno bandinių elektrokatalizinį aktyvumą KOH vandeniniuose tirpaluose, įvertinti vykstančių procesų mechanizmą ir nustatyti plieno korozijos greitį.
3. Pateikti šarminės vandens elektrolizės technologinę schemą ir apskaičiuoti pagrindinius technoekonominius parametrus.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2023 m. kovo 17 d. potvarkiu Nr. V25-02-4 patvirtintuose „Pirmosios pakopos studijų programos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos studijų programos Chemijos inžinerija baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

Prof. Dr. Eugenijus Valatka

2023-02-06

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Justas Petrauskas  
(studento vardas, pavardė)

2023-02-06  
(parašas, data)

Petrauskas, Justas. AISI Markės nerūdijančių plienų elektrokatalizinis aktyvumas šarminėje vandens elektrolizėje. Magistro baigiamasis projektas / vadovas Prof. Dr. Eugenijus Valatka; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: Nerūdijančių plienų elektrodai, vandens elektrochemija, vandenilio gamyba, elektrocheminė CO<sub>2</sub> redukcijos reakcija.

Kaunas, 2023. 58 p.

### **Santrauka**

Šiame projekte išnagrinėta elektrocheminiai metodai CO<sub>2</sub> konversijai į organinius junginius, ištirta įvairių AISI markės plieno (AISI302, AISI304, AISI316 ir AISI321) bandinių elektrokatalizinis aktyvumas šarminėje vandens elektrolizėje ir pateikta šarminės vandens elektrolizės technologinė schema su pagrindiniais technoekonomiais skaičiavimais.

Literatūros duomenys parodė, kad tikslingesnė CO<sub>2</sub> konversija į vertingas chemines medžiagas (pvz. skruzdžių rūgštis) yra pasitelkus H<sub>2</sub> dujas, vietoje tiesioginės CO<sub>2</sub> elektrocheminės redukcijos. Atlikus elektrocheminius matavimus AISI markės plienų elektrokatalizatoriams šarminėje vandens elektrolizėje nustatyta, kad AISI 316 plienas pasižymi kaip stabiliausias ir aktyviausias elektrodas. O atlikta korozijos greičio analizė parodė, kad 1M KOH terpėje lėčiausia korozija apsižymi AISI 304 ir AISI 316 plienai. Technoekonominiai skaičiavimai parodė, kad 56 MW galios pramoninis elektrolizeris, gali pagaminti apie 8000 t žaliojo vandenilio per metus.

Petrauskas, Justas. Electrocatalytic Activity of AISI Stainless Steels in Alkaline Water Electrolysis. Master's Final Degree Project / supervisor Prof. Dr. Eugenijus Valatka; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: Stainless steel electrodes, water electrochemistry, hydrogen production.

Kaunas, 2023. 58 p.

### **Summary**

In this project, electrochemical methods for the conversion of CO<sub>2</sub> into organic compounds were analyzed. The electrocatalytic activity of various AISI grade steels (AISI302, AISI304, AISI316, and AISI321) in alkaline water electrolysis were investigated, and a technological scheme for an alkaline electrolyzer with key techno-economic calculations was presented.

Literature data has shown that a more reliable conversion of CO<sub>2</sub> into valuable chemical substances (e.g., formic acid) can be achieved by using H<sub>2</sub> gas instead of direct CO<sub>2</sub> electrochemical reduction. Electrochemical measurements of AISI grade steel electrocatalysts in alkaline water electrolysis revealed that AISI 316 steel exhibited the highest stability and activity as an electrode. Moreover, the corrosion rate analysis indicated that AISI 304 and AISI 316 steels exhibited the slowest corrosion in a 1M KOH solution. Techno-economic calculations demonstrated that a 56 MW industrial electrolyzer could produce approximately 8000 tons of green hydrogen per year.

## Turinys

<b>Lentelių sąrašas .....</b>	<b>8</b>
<b>Paveikslų sąrašas .....</b>	<b>9</b>
<b>Santrumpų ir terminų sąrašas .....</b>	<b>10</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>11</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>12</b>
1.1. CO <sub>2</sub> surinkimo technologijos .....	12
1.2. CO <sub>2</sub> elektrocheminė redukcija.....	13
1.2.1. Elektrocheminė celė .....	13
1.2.2. Elektrolitai .....	15
1.2.3. Elektrodas .....	16
1.2.4. Katalizinės elektrodų dangos.....	18
1.2.5. Produktai.....	21
1.2.6. Ekonominis vertinimas .....	23
1.3. Vandenilio gamyba.....	24
1.3.1. Elektrocheminis H <sub>2</sub> gamyba .....	24
1.3.2. Reakcijos mechanizmas šarminėje aplinkoje .....	25
1.3.3. Katalizatoriai .....	26
<b>2. Tiriamaoji dalis.....</b>	<b>28</b>
2.1. Medžiagos ir metodai .....	28
2.1.1. Bandinių paruošimas .....	28
2.1.2. Eksperimento eiga .....	28
2.1.3. Analizės metodai .....	29
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas .....	30
2.2.1. AISI markės plienų elektrokatalizinis aktyvumas deguonies išsiskyrimo reakcijoje .....	30
2.2.2. AISI markės plienų elektrokatalizinis aktyvumas vandenilio išsiskyrimo reakcijoje.....	39
2.2.3. Plienų korozijos greičio įvertinimas .....	44
2.2.4. AISI316 struktūra ir sudėtis.....	45
<b>3. Inžinerinė dalis.....</b>	<b>48</b>
3.1. Šarminės vandens elektrolizės technologinė schema .....	48
3.2. Techno-ekonominis vertinimas .....	50
<b>4. Darbuotojų sauga ir sveikata .....</b>	<b>52</b>
4.1. Vandenilio keliami pavojai.....	52
4.2. Apsaugos ir prevencinės priemonės .....	52
<b>Išvados .....</b>	<b>54</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>55</b>

## Lentelių sąrašas

<b>1.1 lentelė.</b> Įvairių elektrokatalizatorių aktyvumas CO <sub>2</sub> elektrocheminės redukcijos reakcijoje [14]. .....	18
<b>1.2 lentelė.</b> CO <sub>2</sub> elektrocheminės redukcijos standartiniai redukcijos potencialai ir reakcijos mechanizmai [6] .....	21
<b>1.3 lentelė.</b> Vario lydinių elektrokatalizatorių ir produktų suvestinė. [16] .....	22
<b>1.4 lentelė.</b> CO <sub>2</sub> redukcijos produktų rinkos parametrai [15] .....	23
<b>1.5 lentelė.</b> Vandens elektrolizės technologijų parametrai. [18] .....	25
<b>2.1 lentelė.</b> AISI markės nerūdijančių plienų sudėtis pagal gamintojo pateiktus parametrus.....	28
<b>2.2 lentelė.</b> Elektronų, dalyvaujančių procesuose P1-P5, skaičiai. n – bendras elektronų skaičius, n <sub>b</sub> – elektronų, dalyvaujančių prieš greitį limituojantį procesą, skaičius, n <sub>d</sub> – elektronų, dalyvaujančių greitį limituojančiame procese.....	36
<b>3.2 lentelė.</b> Apskaičiuotos Tafelio lygties konstantos b vertės deguonies išsiskyrimo reakcijai skirtingų viršįtampių η sąlygomis .....	38
<b>2.4 lentelė.</b> Apskaičiuotos Tafelio lygties konstantos b vertės vandenilio išsiskyrimo reakcijai skirtingų viršįtampių η sąlygomis .....	42
<b>2.5 lentelė</b> Literatūroje pateikti duomenys apie Tafelio lygties konstantos b vertes vandenilio ir deguonies išsiskyrimo reakcijoms naudojant nerūdijančio plieno elektrodus.....	43
<b>2.6 lentelė.</b> Nustatytos korozijos srovės vertės ir apskaičiuoti korozijos greičio rezultatai skirtingiems AISI markės plienams. ....	45
<b>3.1 lentelė.</b> Žaliojo vandenilio gamybos šarminės vandens elektrolizės technologijos parametrai. [37] .....	50
<b>4.2 lentelė.</b> Pasirinkto pramoninio elektrolizerio našumo techno-ekonominiai skaičiavimai .....	51
<b>4.1 lentelė.</b> Vandenilio klasifikavimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP) [38, 39] .....	52
<b>4.2 lentelė.</b> Bandymuose naudotos pavojingos medžiagos ir jų saugos duomenys .....	53



## Paveikslų sąrašas

<b>1.1 pav.</b> Du bendri CO <sub>2</sub> redukcijos elektrolizerių tipai: A) Dviejų skyrių celė; B) Dujų difuzijos elektrodo [6].	14
<b>1.2 pav.</b> Dujų difuzinio elektrodo skerspjūvio schema [3]	17
<b>1.3 pav.</b> Elektrocheminės CO <sub>2</sub> redukcijos reakcijos produktų mechanizmų ir skirtingų metalo katalizatorių schema. [13].	19
<b>2.1 pav.</b> Aparatūros naudotos elektrocheminiams tyrimams nuotrauka.	29
<b>2.2 pav.</b> Anodinės tiesinio skleidimo voltamperometrijos kreivės, gautos skirtingų AISI markių nerūdijančio plieno elektrodų potencialą skleidžiant 20 mV/s greičiu 1 mol/l KOH vandeniniame tirpale.	31
<b>2.3 pav.</b> AISI markės nerūdijančių plienų anodinės chronoamperometrinės kreivės. Elektrolitas – 1 mol/l KOH vandeninis tirpalas.	33
<b>2.4 pav.</b> Tafelio lygties priklausomybės, gautos skaičiavimams naudojant 2.3 paveiksle pateiktus eksperimentinius duomenis.	34
<b>2.5 pav.</b> Pagal 2.6 lygtį apskaičiuotosios Tafelio lygties konstantos b vertės priklausomybė nuo krūvio pernašos koeficiento P1-P5 procesams.	37
<b>2.6 pav.</b> Krūvio pernašos koeficiento $\alpha$ priklausomybė nuo eksperimentiškai gautų Tafelio lygties konstantos b. $\alpha$ vertės apskaičiuotos pagal (2.5) lygtį.	38
<b>2.7 pav.</b> Anodinės chronopotenciometrinės kreivės skirtingiems AISI markės nerūdijančio plieno elektrodams esant 10 mA/cm <sup>2</sup> srovės tankiui. Elektrolitas – 1 mol/l KOH vandeninis tirpalas.	39
<b>2.8 pav.</b> Katodinės tiesinio skleidimo voltamperometrijos kreivės, gautos skirtingų AISI markių nerūdijančio plieno elektrodų potencialą skleidžiant 20 mV/s greičiu 1 mol/l KOH vandeniniame tirpale.	40
<b>2.9 pav.</b> AISI markės nerūdijančių plienų katodinės chronoamperometrinės kreivės. Elektrolitas – 1 mol/l KOH vandeninis tirpalas.	41
<b>2.10 pav.</b> Tafelio lygties priklausomybės, gautos skaičiavimams naudojant 2.9 paveiksle pateiktus eksperimentinius duomenis.	42
<b>2.11 pav.</b> Katodinės chronopotenciometrinės kreivės skirtingiems AISI markės nerūdijančio plieno elektrodams esant 10 mA/cm <sup>2</sup> srovės tankiui. Elektrolitas – 1 mol/l KOH vandeninis tirpalas.	43
<b>2.12 pav.</b> Potenciodinaminės poliarizacijos kreivės skirtingų AISI markės nerūdijančio plieno elektrodų korozijos nustatymas 1M KOH elektrolite.	44
<b>2.13 pav.</b> AISI316 nerūdijančio plieno difrakcijos spektras atliktas naudojant rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) spektrometrą.	46
<b>2.14 pav.</b> AISI316 nerūdijančio plieno SEM nuotrauka.	46
<b>3.1 pav.</b> Supaprastinta šarminės elektrolizės celės schema. (1) Anodinis ir (2) katodinis skyriai, (3) diafragma, (4) elektrodai, (5) rėmas, (6) elektros šaltinis, (7) celės sienos, (8) dujų separatoriai. [36]	48
<b>3.2 pav.</b> Tipinės šarminės vandens elektrolizės sistemos technologinė schema su H <sub>2</sub> dujų gryninimu. (1) Rūko filtras, (2) Dujų separatorius, (3) Šarminis elektrolizeris, (4) Dujų laikymo talpa, (5) Dujų plautuvai, (6) Žemo slėgio kompresorius, (7) katalizatorius O <sub>2</sub> šalinti (8) Džiovintuvas, (9) Valdymo sklendė, (10) Vandens tiekimo siurblys, (11) Vandens gryninimas, (12) KOH šarmo talpa, (13) Filtras, (14) Elektros lygintuvas, (15) Transformatorius. [36]	49
<b>4.1 pav.</b> Vandenilio saugos ženklai [38]	52

## Santrumpų ir terminų sąrašas

### Santrumpos:

GDE – Dujų difuzijos elektrodas (angl. Gas diffusion electrode);

DAC – Tiesioginis oro surinkimas (angl. Direct air capture);

eCO<sub>2</sub>RR – Elektrocheminė CO<sub>2</sub> redukcijos reakcija;

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

OER – Deguonies susidarymo reakcija (angl. Oxygen evolution reaction).

## Ivadas

Apie 85% pasaulyje suvartojamos pirminės energijos yra gaunama deginant tradicinę iškastinę kurą (akmens anglį, gamtines dujas ir naftą). Tai privedė prie žymiai padidėjusio CO<sub>2</sub> koncentracijos lygio atmosferoje, lemiančio globalaus klimato pokyčius pastaraisiais metais. Antropogeninio CO<sub>2</sub> emisijos siekia net apie 37 gigatonų per metus. Pasitelkus įvairius modelius numatoma, kad 450 CO<sub>2</sub> dalelių milijone kiekis atmosferoje yra pageidaujama koncentracija, norint stabilizuoti vidutinės globalios temperatūros padidėjimą +2°C, iki 21-ojo amžiaus pabaigos. Norint išlaikyti CO<sub>2</sub> koncentraciją žemiau šio padidėjimo limitu, pagal Paryžiaus susitarimą, antropogeninio anglies dioksido emisijų kiekis turi būti sumažintas maždaug 40% - 70% iki 2050 metų, o nulinės emisijos kiekis pasiektas iki 2100 metų. Europos Sąjunga palaiko ir skatina tyrimus, susijusius su energijos gamybos sektoriaus „dekarbonizacija“, inicijuodama įvairius projektus, pavyzdžiui, „Europos žaliasis kursas“ (angl. European Green Deal). [1]

**Darbo tikslas:** išnagrinėti literatūros duomenis apie elektrocheminių technologijų taikymą anglies dioksido redukcijai ir ištirti AISI markės nerūdijančio plieno elektrocheminį aktyvumą šarminiuose vandeniniuose tirpaluose.

Darbo tikslui pasiekti buvo iškelti tokie uždaviniai:

1. Išnagrinėti elektrocheminių metodų taikymo anglies dioksidui konvertuoti į organinius junginius pasiekimus, naudojamus elektrokatalizatorius, elektrolizerius ir pasiektus proceso efektyvumus.
2. Ištirti įvairių AISI markės plieno bandinių elektrokatalizinį aktyvumą KOH vandeniniuose tirpaluose, įvertinti vykstančių procesų mechanizmą ir nustatyti plieno korozijos greitį.
3. Pateikti šarminės vandens elektrolizės technologinę schemą ir apskaičiuoti pagrindinius techno-ekonominius parametrus.

## 1. Literatūros apžvalga

Be šiltnamio efekto dujų emisijų mažinimo, kita globalinio atšilimo problemos sprendimo dalis yra jau patekusio į atmosferą perteklinio CO<sub>2</sub> šalinimas. Anglies dioksido surinkimas ir saugojimas (angl. Carbon capture and storage (CCS)) yra procesas, kurio metu CO<sub>2</sub> dujos yra surenkamos iš atmosferos arba dar prieš jas išmetat į atmosferą, transportuojamos ir saugojamos šimtmečiams arba net tūkstantmečiams. Dėl reliatyviai mažos CO<sub>2</sub> koncentracijos ore, dažniausiai išmetamas CO<sub>2</sub> yra tiesiogiai sugaudoamas iš didelių jo emisijos šaltinių (anglimi varomos jėgainės, chemijos gamyklos arba biomasės reaktoriai) ir saugomas požeminėse geologinėse talpyklose (pvz. išsekvoti naftos telkiniai). Šis metodas padeda užkirsti kelią masiškai anglies dioksido emisijai iš sunkiųjų industrijų padaryti teigiamą poveikį klimatui. Tačiau yra galimybė, jog požeminiuose rezervuaruose saugomas CO<sub>2</sub> vis tiek ištrūks į atmosferą, todėl viena iš alternatyvų CO<sub>2</sub> saugojime yra šių šiltnamio dujų perdirbimas į naudingas chemines medžiagas. [1,2]

### 1.1. CO<sub>2</sub> surinkimo technologijos

CO<sub>2</sub> surinkimo technologijos sulaukia didelio dėmesio siekiant greitai pašalinti neigiamą poveikį aplinkai darančias šiltnamio dujas. CO<sub>2</sub> surinkimo technologijos dažniausiai skirstomos pagal degimo procesą (Surinkimas po deginimo, surinkimas prieš deginimą ir surinkimas deguoninio kuro deginimo procesu) [3]. CO<sub>2</sub> surinkimas po degimo proceso padeda pašalinti šias dujas iš išmetamųjų dujų. Kai surinkimas vyksta prieš degimo procesą, CO<sub>2</sub> šalinamas pasitelkus H<sub>2</sub> dujas ir adsorbentus esant aukštam slėgiui. Deguoninio kuro degimo procese, grynas O<sub>2</sub> naudojamas vietoje oro, palaikant degimo procesą [3].

CO<sub>2</sub> surinkimo metoduose naudojama cheminė ir fizikinė adsorbcijos, absorbcija, membranų separavimas, kriogeninis separavimas ir elektrocheminis separavimas, iš kurių adsorbcija plačiausiai naudojama dėl savo lengvo proceso valdymo, kainos ir aplinkos tausojimo [3,4]. Kitas žingsnis po CO<sub>2</sub> surinkimo yra saugojimas arba panaudojimas. Požeminiai CO<sub>2</sub> dujų saugojimo mastai yra santykinai maži, tik apie 5–7 milijonai tonų per metus, daugiausiai pasitelkus padidinto naftos išgavimo metodą (angl. Enhance Oil Recovery) [4]. Tačiau anglies dioksido dujų saugojimas tokiu būdu kelia dujų pratekėjimo riziką, kuri gali padaryti ekologinės žalos ar net sukelti smulkius seisminius įvykius, todėl CO<sub>2</sub> panaudojimas yra palyginus patrauklesnė alternatyva. Panaudojimas atlieka svarbų vaidmenį išlaikant aplinkos anglies ciklo pusiausvyrą. CO<sub>2</sub> yra gausiai prieinamos ir paplitusios dujos kaip žaliava generuoti kurą, siekiant patenkinti energijos poreikius. [4]

Pastaraisiais metais CO<sub>2</sub> konversija į didelės pridėtinės vertės cheminius junginius pritraukė nemažai dėmesio, kaip ekonomiškai palankus būdas antropogeninio CO<sub>2</sub> koncentracijos mažinimui atmosferoje. Daugelis tyrėjų yra pasiūlę eilę metodų efektyviai CO<sub>2</sub> konversijai į naudingus anglies junginius. Populiariausi metodai yra cheminė konversija, bio-transformacija, fotokatalizė ir elektrolizė. Iš šių didžiausias potencialas stebimas elektrolizėje, naudojant elektros energiją su tinkamais katalizatoriais, siekiant elektrokatalizės būdu redukuoti CO<sub>2</sub> molekules į naudingus produktus atmosferinėmis sąlygomis. Ši CO<sub>2</sub> redukcijos technologija, glaudžiai surišta su atsinaujinančių energijos šaltinių panaudojimu, kas suteikia tvirtą aplinkosauginę sinergiją. [1]

Pasitelkiant cheminę sintezę, anglies dioksidas tampa itin naudinga žaliava sintetinant vienos anglies molekulės junginius (C1), kurie toliau gali būti paversti į įvairius produktus (pvz. polikarbonatai, acto rūgštis, karbamidai ir polivinilchloridas (PVC)). Nors cheminė sintezė yra laikoma ilgalaikiu CO<sub>2</sub>

saugojimo ir panaudojimo sprendimu, ją taip pat galima pritaikyti siekiant neigiamos emisijos, norint išvengti ilgalaikio šiltnamio dujų kaupimosi. Krakmolo sintetinimas iš CO<sub>2</sub>, nenaudojant biologinių procesų, yra vystomas metodas, kuris, nors ir reikalauja didelių energijos sąnaudų ir yra brangus, tačiau gali būti greitesnis ir efektyvesnis nei fotosintezė CO<sub>2</sub> šalinimo atžvilgiu. [1,3]

## 1.2. CO<sub>2</sub> elektrocheminė redukcija

Iš įvairių CO<sub>2</sub> surinkimo metodų, elektrocheminė CO<sub>2</sub> redukcija susilaukia reikšmingo dėmesio dėl savo unikalių privalumų. Ši technologija gali būti pritaikyta praktiniams tikslams dėl elektrokatalizinio proceso galimybės vykti švelniomis ir valdomomis sąlygomis. Šio proceso produktai reguliuojami keičiant reakcijos parametrus, įskaitant potencialą, reakcijos temperatūrą, elektrolitą ir kitus. Elektrokatalizatorių optimizavimas taip pat gali padidinti reakcijos selektyvumą, sumažinant šalutinių produktų gamybą ir atliekų kiekį. Šio proceso didžiausias privalumas yra galimybė panaudoti atsinaujinančią energiją, kaip pagrindinį energijos šaltinį (saulės ar vėjo energija), kas leistų atlinkti elektrocheminę sintezę be papildomų šiltnamio efekto dujų emisijų. Tokiu būdu gautas sintetinis kuras būtų vadinamas „nulinės emisijos“ kuru (angl. carbon-neutral fuel). [1]

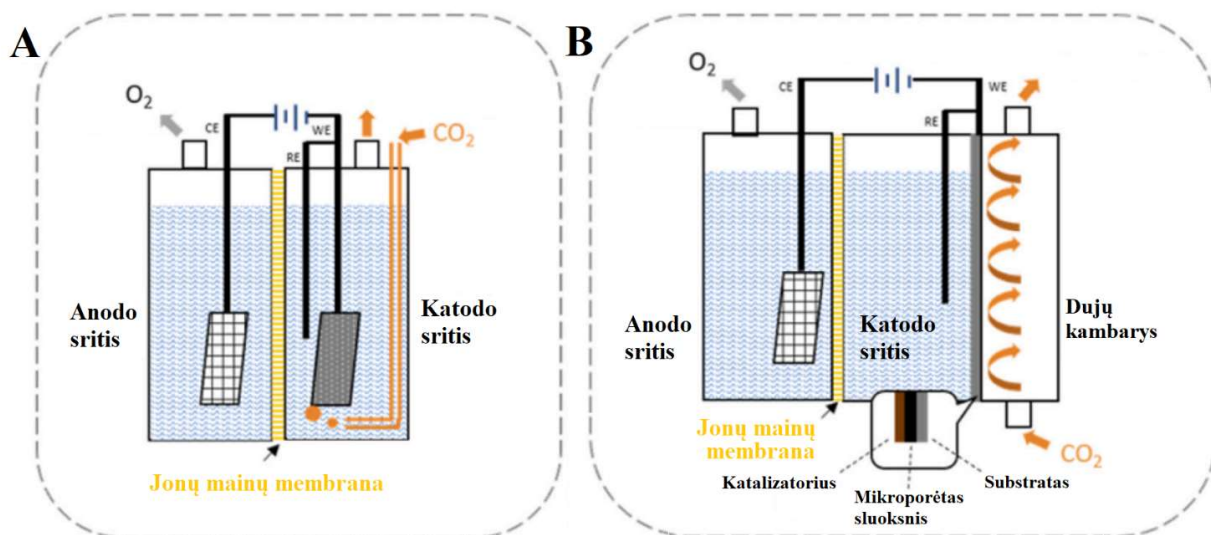
CO<sub>2</sub> elektrocheminė konversija, dar vadinama elektrochemine CO<sub>2</sub> redukcijos reakcija (eCO<sub>2</sub>RR), yra patraukli technologija, kuri, palyginus su kitais CO<sub>2</sub> surišimo metodais, pasižymi aukštu reakcijos greičiu ir puikiu efektyvumu esant standartinėms sąlygoms. Taip pat šis metodas naudoja aplinkai nekenksmingus vandeninius elektrolitus ir turi gerą suderinamumą su atsinaujinančiais energijos šaltiniais (pvz., vėjo, saulės, hidroelektrinės ir kt.). Dar vienas eCO<sub>2</sub>RR technologijos pranašumas yra proceso lankstumas, leidžiantis tiesioginio CO<sub>2</sub> konvertavimo produktus (vertingas chemines medžiagas ir kurą) reguliuoti keičiant elektrodus, elektrokatalizatorius, pH lygį, elektrolitą ir pan.. Šis elektrocheminis procesas gali vykdyti 2-ųjų, 4-ųjų, 6-ųjų, 8-ųjų, 12-os ar net 18-os elektronų redukcijos reakcijas, kurių produktai yra įvairios dujos (CO anglies monoksidas, CH<sub>4</sub> metanas ir C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> etenas) ir skysčiai (HCOOH skruzdžių rūgštis, CH<sub>3</sub>OH metanolis, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH etanolis ir C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH propanolis). CO<sub>2</sub> redukcijos technologija pastaraisiais metais sulaukia vis daugiau susidomėjimo ir tyrimų gausos. Daugiausiai dėmesio skiriama katalizės ir reakcijos mechanizmų suvokimui, o kiti darbai sutelkia pastangas į laboratorinės CO<sub>2</sub> elektrolizės srautų sistemos projektavimą ir proceso masės pernašos nagrinėjimą [5]. Šiame skyriuje bus detaliau apžvelgti CO<sub>2</sub> elektrocheminės redukcijos proceso katalizatoriai, galimi produktai, reakcijos mechanizmai ir elektrocheminė celė bei jos komponentai.

### 1.2.1. Elektrocheminė celė

eCO<sub>2</sub>RR sistemos elektrocheminės celės struktūra skirstoma į dvi pagrindines kategorijas:

- 1) Dviejų skyrių celė (angl. 2-C cell) (1.1 pav. A);
- 2) Dujų difuzijos elektrodo (GDE) celė. (1.1 pav. B)

Abu CO<sub>2</sub> celių struktūros tipai paremti tuo pačiu eCO<sub>2</sub>RR mechanizmu, kuriame vanduo oksiduojamas iki O<sub>2</sub> dujų ties anodu, o ant katodo CO<sub>2</sub> molekulės redukuojamos iki elementarių anglies junginių, kai šias sritis skiria jonų mainų membrana. Celėje katodo reakcija dėl vandens buvimo tiesiogiai konkuruoja su vandenilio evoliucijos reakcija (angl. hydrogen evolution reaction, HER), kuri neišvengiamai vyksta visu elektrocheminės reakcijos metu. Katodo atžvilgiu, CO<sub>2</sub> yra labai stabili molekulė (Ryšio išskyrimo energija esant 298 K, ΔE = 532 kJ/mol), todėl reikalingas tam tikras viršįtampis, kad būtų užtikrintas visos reakcijos vyksmas [6].



1.1 pav. Du bendri CO<sub>2</sub> redukcijos elektrolizerių tipai: A) Dviejų skyrių celė; B) Dujų difuzijos elektrodo [6].

### 1.2.1.1. Dviejų skyrių celė

Dviejų skyrių tipo celė naudoja CO<sub>2</sub> dujų burbuliavimą ant katodo elektrodo. Šis CO<sub>2</sub> tiekimas pradedamas prieš reakcijos pradžią norint užtikrinti įsotintą CO<sub>2</sub> koncentraciją elektrolitiniame tirpale. Ištirpusios CO<sub>2</sub> molekulės laikomos tikroju reagentu, kitaip nei joninės atmainos HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ir CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. CO<sub>2</sub> masės pernašos procesą reakcijos metu sudaro dujų tirpimas, pusiausvyros pasiekimas ir difuzija, šių etapų greitis ir kiti veiksniai gali kisti priklausomai nuo pH lygio. Fizinės masės pernaša šiai cheminei reakcijai apibūdina reaguojančių CO<sub>2(aq)</sub> tiekimą ir suvartojimą. Šį procesą galima pagerinti didinant dujų/skysčio sąlyčio paviršiaus plotą, naudojant stiklo fritinį burbuliatorių, siekiant sudaryti mikro burbuliukus. Didėjant temperatūrai, pusiausvyros konstanta K<sub>0</sub> mažėja, o tai sukelia CO<sub>2</sub> koncentracijos mažėjimą vandens tirpale [6,7].

CO<sub>2</sub> masių pernašos procesą elektrolite apibūdina dujų tirpimas, pusiausvyra, CO<sub>2(aq)</sub> reaktyvumas, ir CO<sub>2(aq)</sub> difuzija iki reakcijos aktyviųjų centrų. Reakcijos pradžioje nedelsiant sueikvojamas CO<sub>2(aq)</sub>, kuris tampa H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup>, dominuojant pH < 8 terpei, arba HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, esant stipriai šarminiai terpei (pH > 10). 1,5 M KHCO<sub>3</sub> tirpalas rekomenduojamas siekiant išlaikyti aukštesnę H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup> koncentracijos pusiausvyrą [6]. Šiuo atveju, Fiko antrasis dėsnis riboja difuzijos etapą, vykstantį CO<sub>2</sub> redukcijos reakcijos metu, dėl difuzijos koeficiento D sudėtingo pobūdžio. Elektrolito koncentracija ir temperatūra veikia CO<sub>2</sub> difuziją, tai reiškia, jog mažėjant tirpalo koncentracijai, CO<sub>2</sub> difuzijos koeficientas didėja. Katjonų adsorbicija ant elektrodo paviršiaus sudaro kliūtis CO<sub>2</sub> molekulių difuzijai arti dvigubo elektrinio sluoksnio, sumažindama energijos kiekį reikalingą CO<sub>2</sub> adsorbicijai. Todėl šio tipo celės, naudojantios CO<sub>2</sub> burbuliavimo ant elektrodo metodą, pasižymi neefektyvia CO<sub>2</sub> masės pernaša iš elektrolito į reakcijos centrus, sumažindamos CO<sub>2</sub> redukcijos konkurencingumą su HER ir anglies produktų srovės efektyvumą [6,8].

### 1.2.1.2. Dujų difuzijos elektrodo celė

Tradiciskai, norint padidinti reakcijos aktyvumą, tyrimai fokusuojami į katalizatorius, tačiau šio proceso kontekste mažas CO<sub>2</sub> dujų tirpumas yra surištas su prastu masės pernašos procesu, kuris slopina reakcijos efektyvumą ir srovės tankį, net ir sistemose su stipriomis katalizinėmis savybėmis. Norint išspręsti šią problemą, buvo pasiūlytas dujų difuzijos elektrodo (angl. GDE) ,padedantis

reakcijos metu pagerinti CO<sub>2</sub> masės pernašą. Panašus tiesioginės dujų adsorbcijos mechanizmas, kaip vykstantis vandenilio-deguonies kuro elementuose, eCO<sub>2</sub>RR leidžia tiesiogiai adsorbuoti ir aktyvuoti CO<sub>2</sub> dujas, padidinant srovės tankį. Elektrolitas, pasižymintis stipriomis šarminėmis savybėmis, atlieka svarbų vaidmenį, siekiant aukšto srovės tankio ir apsaugant nuo konkuruojančio H<sub>2</sub> išsiskyrimo [6,9].

Norint pagerinti CO<sub>2</sub> masės pernašą, mokslininkai pereina nuo "burbuliavimo ant elektrodo" metodo prie "difuzijos iš GDE elektrodo" metodo, tačiau jo naudojimas skystame elektrolite gali sukelti elektrodo permirkimą ir prastą reakcijos stabilumą. Tam spręsti buvo sukurtos naujos elektrodų architektūros, naudojančios grafitą, anglies nanodaleles, Cu katalizatorių ar PTFE sluoksnius. Kai kuriuose tyrimuose buvo naudojama polimerinė elektrolito membrana (PEM), kad būtų galima pagaminti membraninę elektrodų struktūrą (MEA). Tačiau CO<sub>2</sub> masės pernašos tobulinimui reikia geresnių elektrodo medžiagų ar katalizatorių ir elektrolito optimizavimo [9].

Skystos fazės sistemoje taikant dviejų skyrių celę, CO<sub>2</sub> tiekimo atžvilgiu, konstrukcija yra paprasta ir patogi, tačiau CO<sub>2</sub> masės pernaša yra apribojama. Taikant GDE celę, dujų fazės sistemoje, gaunama aukštesnio našumo CO<sub>2</sub> masės pernaša. Tačiau susiduriama su elektrodo "permirkimo" problema, kuri lemia prastą struktūrinį atsparumą. Didėjant celės slėgiui, taip pat padidėja CO<sub>2</sub> reakcijos srovinė išeiga, tačiau nuo padidėjusio slėgio, elektrolitas gali pradėti skverbtis per dujoms pralaidų elektrodą. Tolimesnis CO<sub>2</sub> redukcijos proceso tobulinimas priklauso nuo elektrodų medžiagos, katalizatoriaus ir elektrolito [6].

### **1.2.2. Elektrolitai**

Elektrolitas yra būtina sudedamoji dalis bet kokiam elektrocheminiam procesui, jo paskirtis yra suteikti terpę krūvių nešančių dalelių pernašai. Elektrolitų tipai ir savybės gali paveikti eCO<sub>2</sub>RR reaktyvumą. Pavyzdžiui, vandeniniai elektrolitai pasižymi didesniu protonų kiekiu, o nevandeniniuose elektrolituose, pvz., metanolyje, CO<sub>2</sub> tirpumas yra 5 kartus didesnis nei vandenyje esant tomis pačiomis sąlygomis [10]. Joniniai skysčiai taip pat gali skatinti CO<sub>2</sub> redukcijos reakciją, pasižymėdami geresne CO<sub>2</sub> adsorbcija ant katalizatoriaus paviršiaus, palyginus su įprastiniais vandeniniais ir organiniais elektrolitais. Šiame skyriuje bus trumpai apžvelgiamas skirtingų elektrolito tipų vaidmuo CO<sub>2</sub> redukcijos reakcijoje.

#### **1.2.2.1. Vandeniniai elektrolitai**

Elektrocheminės CO<sub>2</sub> redukcijos reakcijoje dažnai naudojami bikarbonatiniai elektrolitai, tokie kaip CO<sub>2</sub> prisotintas natrio bikarbonatas (NaHCO<sub>3</sub>) ar kalio bikarbonatas (KHCO<sub>3</sub>). Šių junginių pranašumas yra jų gebėjimas išlaikyti aukštą protonų koncentraciją ir pH kontrolę, kuri padeda slopinti šalutinę vandenilio išsiskyrimo reakciją (HER). Tačiau, palyginant su organiniais elektrolitais, CO<sub>2</sub> dujų tirpumas bikarbonato elektrolituose nėra idealus ir tai slopina CO<sub>2</sub> pernešimą elektrolituose ir adsorbciją ant katalizatorių. Tiriant skirtingų katijonų (Mg<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> ir kt.) poveikį eCO<sub>2</sub>RR, pastebėta, kad naudojami Luiso rūgšties katijonai, skatinantys elektrofilines savybes, drastiškai pagerina eCO<sub>2</sub>RR proceso veikimą, skatindami vieno iš C-O ryšių nutrūkimą. Tačiau redukcijos produktų selektyvumas, keičiant elektrolitą, liko nepakitęs. Teigiama, kad katijonai neturi didelės įtakos reakcijų stadijoms ir mažai paveikia CO<sub>2</sub> masės pernešimą eCO<sub>2</sub>RR metu. [6,11]

### 1.2.2.2. Ne vandeniniai elektrolitai

Organinės kilmės elektrolitai, (pvz. metanolis) yra naudingi eCO<sub>2</sub>RR dėl savo gebėjimo tirpinti CO<sub>2</sub> dujas ir slopinti vandenilio dujų susidarymo reakciją, sumažinant H<sup>+</sup> jonų koncentraciją. Metanolio pagrindu parengti elektrolitai pasižymi didesne angliavandenilių srovine išeiga naudojant Cu elektrodus. eCO<sub>2</sub>RR selektyvumas metanolio pagrindu parengtuose elektrolituose taip pat gali būti paveiktas įvedus antrinius elektrolitus. Tačiau kai kurių organinių tirpiklių selektyvumas eCO<sub>2</sub>RR yra ribotas dėl mažos protonų koncentracijos. Kaip pavyzdžiui, formiatų susidarymas yra stipriai slopinamas 0,1 M TEAP/H<sub>2</sub>O (tetraetilamonio perchloratas, TEAP) elektrolituose. Tyrimai parodė, kad etileno susidarymo selektyvumas išauga (lyginant su metano susidarymu), sekant jonų sekai bromidas > jodidas > chloridas > tiocianatas > acetatas, kai buvo naudota metanolio/vandens elektrolitų sistema. [6,10]

### 1.2.2.3. Joninių skysčių elektrolitai

Joniniai skysčiai plačiai naudojami kaip elektrolitai eCO<sub>2</sub>RR, dažnai jie kombinuojami kartu su neorganinių druskų ir organinių tirpiklių elektrolitais. Lyginant su tipiniais vandens ir organinės kilmės elektrolitais, joniniai skysčiai palengvina eCO<sub>2</sub>RR ir didina reakcijos greitį. Tai pasiekama dėl didesnio CO<sub>2</sub> tirpumo ir kompleksų susidarymo, paremtų joninių skysčių katijonais ir CO<sub>2</sub> tarpiniais junginiais, mažinančiais reakcijos aktyvacijos energiją. Joninių skysčių struktūra gali sustiprinti CO<sub>2</sub> adsorbciją ant katalizatoriaus paviršiaus ir skatinti CO<sub>2</sub> masės pernašą. Šie faktoriai pagerina CO<sub>2</sub> konversijos efektyvumą ir redukcijos produktų selektyvumą. Tačiau šie skysčiai pasižymi mažu jonų judrumu ir didele klampa. Šie trūkumai riboja porėtų ar sluoksniuotų elektrodų panaudojimą eCO<sub>2</sub>RR, dėl anijonų ir katijonų poveikio CO<sub>2</sub>RR elektrocheminiam aktyvumui. [6]

## 1.2.3. Elektrodas

Elektrodas atlieka kritinę rolę eCO<sub>2</sub>RR, nes jis veikia kaip katalizatoriaus pagrindas ir katalizatoriaus danga, nes turi tiesiogiai sąveikauti su elektrolitu. Elektrodo ir elektrolito sąsaja yra vieta, kur sąveikauja reagentai ir katalizatoriaus aktyvieji centrai, kur yra inicijuojama reakcija. CO<sub>2</sub> dujos gali būti tiekiamos elektrodo paviršiumi įvairiais metodais (kaip anksčiau aptarta, per dujų burbuliavimą arba difuziją), tačiau kiekviena konfigūracija turi savų apribojimų. Aukšto porėtumo elektrodai yra pageidaujami, nes leidžia dujoms lengviau difunduoti. Tačiau elektrodai taip pat turėtų pasižymėti hifrodrofobinėmis savybėmis, norint išvengti pralaidumo elektrolitui. Metaliniai tinklo elektrodai nėra idealūs dėl prastos hidrofobijos, o dujų difuzijos elektrodai turi gerą vandens atsparumą ir yra tinkamiausi trijų fazių tarpinėms konfigūracijoms. Tačiau, kaip aptarta praeitame skyriuje apie elektrolitus, joniniai skysčiai kartu su antriniais elektrolitais, dėl savo didelio klampumo, turi ribotą panaudojimą su šiais elektrodais. [6]

### 1.2.3.1. Plokštės tipo elektrodai

Plokštės tipo elektrodai dažnai naudojami eCO<sub>2</sub>RR ir užtikrina didelį paviršiaus plotą reakcijai vykti. Yra trys plokštės tipo elektrodų rūšys: folija, porėta folija ir folija, padengta nanodalelėmis (pasižymi geriausiu paviršiaus plotu). Ankstyvųjų tyrimų stadijose naudoti metalinės folijos plokštelės elektrodai, pvz. Cu. Reakcijų metu stebimas metano ir etileno susidarymas. Tyrimų metu buvo nustatyta, kad šie elektrodai yra ribojami masinės pernašos. Didesnis paviršiaus plotas užtikrina daugiau aktyvių centrų reakcijai vykti. Polimerinės plokštelės gali būti padengiamos plona aukso

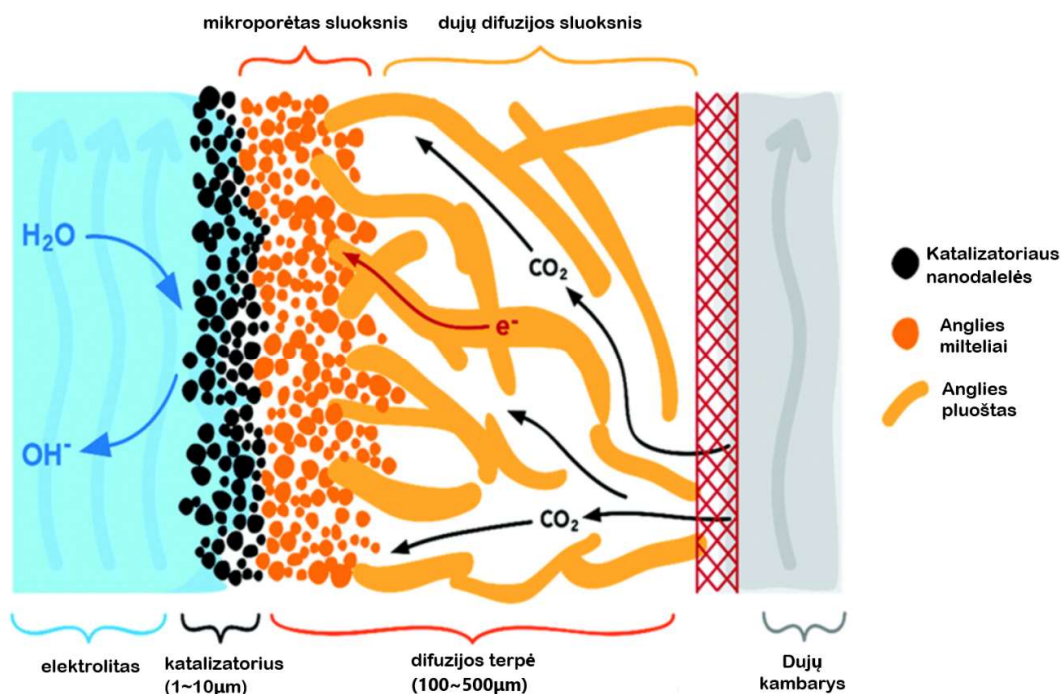


plėvele, norint padidinti srovės stiprumo tankį ir pagerinti difuzijos procesą ant riboto elektrodo paviršiaus ploto. [3]

### 1.2.3.2. Tinkliniai elektrodai

Metalinio tinklo elektrodo mikroporėta struktūra sukuria sąlygas geresnei CO<sub>2</sub> masės pernašai ir sukuria trijų fazių sąveiką (dujos-skystis-kietasis kūnas), kuri padidina paviršiaus plotą ir pagerina galimybę formuoti reakcijos centrams. Lyginant su folijos elektrodais, metalinio tinklo elektrodo struktūra, tinkliniai elektrodai sudaro kanalus, kurie leidžia dujoms ir elektrolitui maišytis. Šios trijų fazių sąveikos elektrolizės metu užkertamas kelias pašalinių junginių susidarymui, kurie yra kenksmingi redukcijos procesui. [11]

### 1.2.3.3. Dujų difuzinis elektrodas



1.2 pav. Dujų difuzinio elektrodo skerspjūvio schema [3]

Dujų difuzijos elektrodai (GDE) pirmą kartą buvo pristatyti kuro elementuose 1967 m., siekiant gerinti dujų masės pernašą. Šie elektrodai pasižymi puikiais difuzijos sugebėjimais, kurie palengvina CO<sub>2</sub> pernašą. Šis pranašumas difuzijos elektrodus daro gerokai efektyvesniais lyginant su įprastais elektrodais vandens terpėje. Prastas CO<sub>2</sub> tirpumas vandens elektrolituose yra išsprendžiamas tiekiant CO<sub>2</sub> dujas per katodą. Taip dujų difuzijos elektrodai teikia tvirtą katalizatoriaus palaikymą ir dujų pralaidumą, apsaugant elektrodą nuo elektrolito pratekėjimo. Dujų difuzinio elektrodo našumas priklauso nuo dujų perdavimo efektyvumo. [3]

### 1.2.4. Katalizinės elektrodų dangos

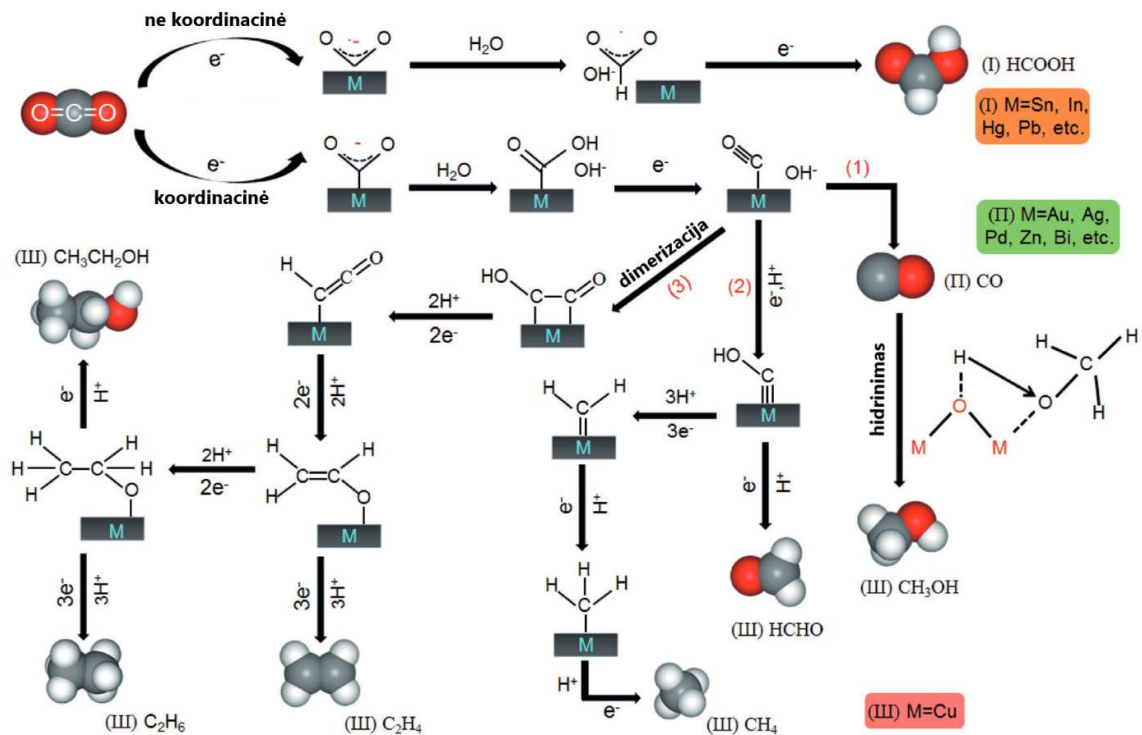
Yra dvi skirtingos metodikos vykdyti CO<sub>2</sub> redukcijos reakciją: aukštoje temperatūroje (600-900 °C, naudojant kietojo oksido elektrolizės celes) ir žemoje temperatūroje (mažiau nei 100 °C, naudojant kuro elementų tipo elektrolizerius). Nors redukcijos reakciją vykdant aukštoje temperatūroje, norimi procesai vyksta lengviau nei žemoje temperatūroje, tačiau energijos poreikis palaikyti tokio proceso temperatūrą yra labai aukštas ir ne ekonomišką. Todėl norint žemos temperatūros proceso metu pagreitinti redukcijos reakciją, reikia naudoti elektrokatalizatorius. [12]

CO<sub>2</sub> redukcijoje elektrokatalizatoriai yra svarbūs kontroliuojant produkto selektyvumą ir proceso ekonomiškumą. Skirtingi elektrokatalizatoriai generuoja tam tikras anglies junginių rūšis, tokias kaip alkoholiai, angliavandeniliai, formiatai, CO ir formaldehidai, o vandenilio evoliucijos reakcija yra šalutinis reiškinys. Tačiau produkto selektyvumą taip pat veikia kiti veiksniai, tokie kaip reakcijos sąlygos, taikomas viršįtampis, elektrolitas, pH vertė, temperatūra ir slėgis, todėl reakcijos stadijos yra gana sudėtingos. [13]

**1.1 lentelė.** Įvairių elektrokatalizatorių aktyvumas CO<sub>2</sub> elektrocheminės redukcijos reakcijoje [14].

Elektrokatalizatorius	Elektrodo potencialas, V	Srovės tankis, mA/cm <sup>2</sup>	Produktai (srovinė išėiga, %)	Elektrolitas
Cu (10 nm)	-1.1	20	H <sub>2</sub> (64%), CO (22%), CH <sub>4</sub> (10%), C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (4%)	0.1 M KHCO <sub>3</sub>
Cu	-1.25	9	CH <sub>4</sub> (80%), H <sub>2</sub> (13%)	0.1 M NaHCO <sub>3</sub>
Ag	-0.60	18	CO (92%)	0.5 M KHCO <sub>3</sub>
Ag	-1.35	10	H <sub>2</sub> (55%), CO (40%)	0.1 M KHCO <sub>3</sub>
Au (8 nm)	-0.67	n. d.	CO (90%)	0.5 M KHCO <sub>3</sub>
Au	-0.35	n. d.	CO (94%)	0.5 M KHCO <sub>3</sub>
Au (3.2 nm)	-1.2	100	H <sub>2</sub> (80%), CO (20%),	0.1 M KHCO <sub>3</sub>
Au	-0.45	n. d.	CO (90%)	0.5 M NaHCO <sub>3</sub>
Pd (3.7 nm)	-0.89	9	CO (91.2%)	0.1 M KHCO <sub>3</sub>
Pd	-0.15	7	HCOOH (95%)	2.8 M KHCO <sub>3</sub>
Au	-0.4	10	CO (98%)	0.5 M NaHCO <sub>3</sub>
Cu	-0.5	2.7	CO (40%), HCOOH (33%)	0.5 M NaHCO <sub>3</sub>
Sn/SnOx	-0.7	1.8	CO (58%), HCOOH (40%)	0.5 M NaHCO <sub>3</sub>
Sn/grafenas	-1.16	10.2	HCOOH (93.6%)	0.1 M NaHCO <sub>3</sub>
Au <sub>3</sub> Cu	-0.73	3	CO (64.7%), HCOOH (3.11%)	0.1 M KHCO <sub>3</sub>
Cu-In	-0.6	1	CO (38%), HCOOH (34%)	0.1 M KHCO <sub>3</sub>
Ag/TiO <sub>2</sub>	-0.8	101	CO (90%)	1 M KOH
MoS <sub>2</sub>	-0.764	65	CO (98%)	H <sub>2</sub> O/EMIM-BF <sub>4</sub> <sup>1</sup>

<sup>1</sup> 1-etil-3-metilimidazolio tetrafluorboratas



1.3 pav. Elektrocheminės CO<sub>2</sub> redukcijos reakcijos produktų mechanizmų ir skirtingų metalo katalizatorių schema. [13]

### 1.2.4.1. Metalai

Metalų elektrokatalizatoriai CO<sub>2</sub> redukcijai klasifikuojami į tris grupes, remiantis skirtingomis reakcijų kryptimis ir jų pagrindiniais produktais. Norint gerinti katalizinę našumą, būtina atsižvelgti į katalizatoriaus elektroninę struktūrą, nes d-juostos elektronai nulemia CO<sub>2</sub> molekulių sąveiką su metalo paviršiumi. Keičiant d-juostos elektronų padėtį, optimizuojamas tarpinių produktų ryšio stiprumas, taip padidinant katalizatoriaus aktyvumą. Skirtingi metodai gali būti naudojami keičiant d-juostų lygmenis, įskaitant dalelių dydžio optimizavimą, paviršiaus modifikavimą ir skirtingų kristalinių plokštumų / aktyvių centrų išryškinimą. [13]

#### 1.2.4.1.1. I grupė: Sn ir Pb

Alavas (Sn) ir švinas (Pb) priklauso pirmajai metalų katalizatorių grupei. Ši grupė pasižymi skruzdžių rūgšties gamyba, dėl savo sugebėjimo sudaryti silpnas jungtis su CO<sub>2</sub> tarpiniais produktais. Sn nanodalelė gali padidinti HCOO<sup>-</sup> susidarymo srovinę išėigą, įveikdama CO<sub>2</sub> masės pernašos apribojimus elektrodo paviršiaus atžvilgiu. Sn elektrodams atliktos paviršiaus modifikacijos taip pat buvo naudojamos siekiant pagerinti aktyvumą ir selektyvumą. Šie elektrodai taip pat parodė didelį HCOOH dalinio srovės tankio susidarymą ir aukštą srovinę išėigą tam tikruose elektrolituose. Tyrimai rodo, kad optimizuojant metalinius katalizatorius ir elektrolitus, ypač su Sn ir Pb (gausiai žemėje randamais metalais) galima pasiekti reikšmingų patobulinimų HCOOH išgavimo atžvilgiu. [6,12]

#### **1.2.4.1.2. II grupė: Au, Ag, Pd, Zn, ir Bi**

Antrajai metalų grupei priklauso Au, Ag, Pd, Zn ir Bi metalai. Jie susilaukia didelio dėmesio dėl savo aukšto selektyvumo anglies monoksido CO išgavimui. Tyrimai parodė, kad aukso klasteriai gali efektyviai įgyvendinti CO<sub>2</sub> redukciją į CO su apytiksliai ≈100% srovine išeiga. Išskirtinė CO selektyvumo savybė stipriai priklauso nuo tarpinių reakcijos junginių ryšių ant šių metalų aktyviųjų centrų. [13]

#### **1.2.4.1.3. III grupė: Cu**

Varis (Cu) yra trečiosios grupės metalas, esantis itin ekonomiškai ir tinkamas katalitinėmis savybėmis vertingiems anglies junginiams gaminti. Tačiau praktiniam pritaikymui kelia iššūkių blogas selektyvumas ir aktyvumo degradacija. Pastaruoju metu daug dėmesio sutelkiama į virštampos mažinimą, selektyvumo optimizavimą ir katalizatoriaus stabilumo pagerinimą. Skirtingi reakcijos mechanizmai ir produktai, pasiekiami reguliuojant eksperimentinius veiksnius, tokius kaip morfologija, paviršiaus modifikacija, kristaliniai paviršiai ir aktyvieji centrai. Skirtingos vario nanokristalų formos (pvz., nanodalelės, nanolankeliai, nanokubai), yra daug žadantys sprendimai, norint pagerinti HCOO<sup>-</sup> ir CO selektyvumui [15].

#### **1.2.4.2. Metalų lydiniai**

Be grynų metalų, kitos medžiagos taip pat plačiai naudojamos kaip elektrokatalizatoriai CO<sub>2</sub> redukcijos procese. Metalų lydinių naudojimas CO<sub>2</sub> redukcijai gali pagerinti reakcijos kinetiką ir selektyvumą, reguliuojant tarpinių junginių dalyvavimą reakcijoje. Pavyzdžiui, sukurtas Pd<sub>x</sub>Pt<sub>(100-x)</sub>/C elektrokatalizatorius, efektyviai konvertuoja CO<sub>2</sub> į HCOOH potencialu, artimu teorinei vertei. Tačiau aukšta tokių lydinių kaina ir žemas stabilumas yra didžiulis iššūkis, todėl į lydinius kaip elektrokatalizatorius įtraukiami ne-auriniai metalai, kad pagerintų veikimą sumažindami kaštus. [13]

#### **1.2.4.3. Neorganiniai metalų junginiai**

Metalo oksidų elektrokatalizatoriai yra tiriama dėl jų gero energinio efektyvumo ir selektyvumo, tačiau jų nestabilumas išlieka nemažu iššūkiu. Metaliniai halogenidai, tokie kaip Fe, Mo ir W, taip pat tapo tinkamais šios reakcijos katalizatoriais dėl jų gebėjimo susieti reakcijos tarpinius junginius su įvairiais jų paviršiaus aktyviais centrais, nutraukiant ryšius tarp ryšio energijų ir konkrečių metalų. Be to, skirtingi metalo chalcogenidų paviršiaus centrai gali gaminti skirtingus produktus. Pereinamųjų metalų karbidai yra dar viena daug žadanti grupė, pasižyminti mažos kainos katalizatoriais su karbofobiškėmis ir oksofilinėmis savybėmis. [3]

#### **1.2.4.4. Anglies pagrindo elektrokatalizatoriai**

Anglies pagrindo nanomedžiagos, tokios kaip anglies nanovamzdeliai, grafenas, anglies pluoštas ir porėta anglis, buvo laikomi pigesnėmis alternatyvomis tauriesiems metalams. Tačiau šioje srityje moksliniai tyrimai yra riboti. Azoto priemaišų turintys anglies nanovamzdeliai ir grafenas žada gerą CO<sub>2</sub> surišimą ir aukštą produkto selektyvumą. Kitos anglies pagrindu pagamintos medžiagos, tokios kaip anglies pluoštai ir nanoporėta anglis, parodė didelį selektyvumą ir mažą virštampos formuojant CO, CH<sub>4</sub>, HCOO<sup>-</sup> arba HCHO junginius. [3,13]

## 1.2.5. Produktai

1.2 lentelė. CO<sub>2</sub> elektrocheminės redukcijos standartiniai redukcijos potencialai ir reakcijos mechanizmai [6]

Elektrocheminės reakcijos	E <sup>0</sup> /V (vs. RHE)
CO <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → CO <sub>2</sub> <sup>-•</sup>	-1,5
2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>	0 (HER)
CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → CO + H <sub>2</sub> O	-0,11
CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → HCOOH	-0,25
CO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → HCHO + H <sub>2</sub> O	-0,07
CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	0,02
CO <sub>2</sub> + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> → CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	0,17
CO <sub>2</sub> + 12H <sup>+</sup> + 12e <sup>-</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + 2H <sub>2</sub> O	0,06

Literatūroje aprašomi net 16 skirtingų CO<sub>2</sub> redukcijos produktų, įskaitant glikolį, etilenglikolį, acetaldehidą, propionaldehidą ir kt. Šie produktai paprastai aptinkami labai nedideliais kiekiais ir yra ypač reti. Todėl pagrindinis dėmesys skiriamas septyniems pagrindiniams produktams, pateiktiems 2 lentelėje. Tačiau elektrokatalitinių CO<sub>2</sub> redukcijos produktų selektyvumas kol kas nėra priimtinas. Nors minėti katalizatoriai, tokie kaip Sn, Pb, Au ir Ag, gali prisidėti prie tam tikrų produktų (pvz., CO ar HCOOH) gamybos, vis dar sunku selektyviai generuoti pageidaujamus cheminius junginius, turinčius didesnę komercinę vertę. [5]

Skrudžių rūgštis (HCOOH) yra svarbi cheminė žaliava, naudojama įvairiose chemijos pramonės šakose ir atliekanti svarbų vaidmenį atsinaujinančiosios energijos sektoriuje. HCOOH yra nekenksminga, ekologiška, turinti didelį vandenilio tankį ir lengvai biodegraduojanti, palyginus su kitomis rūgštimis. Skrudžių rūgštis plačiai naudojama įvairiose pramonės šakose, tokiose kaip kvepalų gamyba, dažų pramonė, odos gaminimo pramonė, dezinfekatorių ir konservavimo elementų gamyba. Be to, ji plačiai naudojama, kaip pagrindinė cheminės pramonės dalis formiatų esterių (HCOO-R) gamybai. Šie esteriai vėliau naudojami įvairių organinių chemikalų, įskaitant aldehidus, ketonus, karboksirūgštis ir amidus, gamybai. HCOOH yra puiki alternatyva metanoliiui kuro elementuose, elektros energijos gamyboje, taip pat naudojant kaip tiesioginį kurą. Konvencinei HCOOH gamybai vykdyti, naudojančiai iškastinio kuro žaliavas, procesą apima du etapai CH<sub>3</sub>OH → C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> → HCOOH. Tačiau tiesioginis CO<sub>2</sub> dujų kaip pirminės žaliavos, panaudojimas HCOOH gamybai, leistų sumažinti anglies dioksido emisijas ir pagelbėti kovoti su klimato kaita. [3]

Anglies monoksidas yra kitas populiarus CO<sub>2</sub> redukcijos produktas. Tačiau CO formavimo reakcija turi dvi pagrindines problemas: limituotas tarpinės reakcijos stadijas reikalingas CO sintezei (CO<sub>2</sub> į \*COOH stadija, žr. 1.3 pav.) ir stiprų CO reakingumą slopinantį jų išsiskyrimą nuo elektrokatalizatoriaus paviršiaus. Šioms problemoms spręsti mokslininkai išsamiai ištyrė elektrokatalizatorių morfologiją, aktyviuosius centrus ir paviršius, įskaitant Au, Ag, Bi, Zn, Pd ir

metalinius oksidus. Buvo tyrinėtos įvairios strategijos, tokios kaip Cu-M lydinių ir kitų metalinių katalizatorių sintezė, pasižyminti mažu viršūniniu CO<sub>2</sub> konversijai į CO. Joninių skysčių ir metalų kompleksų naudojimas pagerina katalizinį aktyvumą, o anglies nanomedžiagų taikymas patobulina selektyvumą ir reakcijos stabilumą. Be to, nustatyti specialūs katalizatoriai selektyviam formaldehido, metano, etileno ir alkoholių gamybai, nagrinėjant skirtingus reakcijos kelius, sąlygas ir medžiagas. Šie tyrimai suteikia vertingų įžvalgų ir potencialų elektrocheminei CO<sub>2</sub> redukcijai į aukštos pridėtinės vertės produktų gamybą. Tačiau iki šiol didžiausias aktyvumas nustatytas variui ir jo lydiniais su įvairiais kitais metalais (žr. 1.3 lentelė). [13]

**1.3 lentelė.** Vario lydinų elektrokatalizatorių ir produktų suvestinė. [16]

Elektrokatalizatorius	Elektrodo potencialas, V	Produktai (srovinė išėiga, %)	Elektrolitas
Cu@Au	-0,65	CO (~30%)	0,5 M KHCO <sub>3</sub>
Au <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub>	-1,69	Anglies junginiai (20% G 5%)	PBS <sup>2</sup>
Cu <sub>63,9</sub> Au <sub>36,1</sub> /NCF	-0,86	CH <sub>3</sub> OH (15,9%), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (12%)	0,5 M KHCO <sub>3</sub>
Au <sub>3</sub> Cu	-0,73	CO (~65%), HCOO <sup>-</sup> (~3%)	0,1 M KHCO <sub>3</sub>
o-AuCu	-0,77	CO (~80%)	0,1 M KHCO <sub>3</sub>
Au@Cu1 Au@Cu3	-0,6	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (~20%) CH <sub>4</sub> (~20%)	PBS <sup>3</sup>
1/3 Cu UPD Au	-0,55	CO (~75%)	0,1 M KHCO <sub>3</sub>
Au <sub>3</sub> Cu	-1,4	CH <sub>4</sub> (~35%), CO (~25%), HCOO <sup>-</sup> (~8%)	0,1 M PBS
Ag@Cu-7 Ag@Cu-20	-1,06	CO (82%) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (28,6%)	0,1 M KHCO <sub>3</sub>
Ag <sub>57</sub> Cu <sub>43</sub>	-1,26	CO (~40%)	0,5 M KHCO <sub>3</sub>
CuAg		CO, H <sub>2</sub> ir C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,05 M Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Cu-Ag	-1,0	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (20%), H <sub>2</sub> (30%–35%)	0,2 M CsHCO <sub>3</sub>
Cu <sub>4</sub> Zn	-1,05	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (29,1%), C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (~10%)	0,1 M KHCO <sub>3</sub>
Cu Cd	-1,66 -1,62	CO (~60%) CH <sub>4</sub> (~40%)	0,1 M KHCO <sub>3</sub>
Cu@SnO <sub>2</sub> -0,8	-0,7	CO (93%)	0,5 M KHCO <sub>3</sub>
Cu@SnO <sub>2</sub> -1,8	-0,9	HCOO <sup>-</sup> (85%)	
Sn OD-Cu	-0,6	CO (>~90%)	0,1 M KHCO <sub>3</sub>
Cu <sub>87</sub> Sn <sub>13</sub> Cu <sub>55</sub> Sn <sub>45</sub>	-0,99 -1,09	CO (60%) HCOO <sup>-</sup> (89,5%)	0,1 M KHCO <sub>3</sub>
Cu-In	-0,5	CO (90%)	0,1 M KHCO <sub>3</sub>
Pd- Cu	-0,96	CH <sub>4</sub> (46%–40%), C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (7–11%)	0,5 M KHCO <sub>3</sub>
CuPd	-0,89	CH <sub>4</sub> (~7,5%)	1 M KOH
CuPd	-0,74	C <sub>2</sub> junginiai (~65%)	1 M KOH
CuPd <sub>3</sub>	-0,55	CO (~90%)	1 M KOH
Pd <sub>7</sub> Cu <sub>3</sub>	-0,8	CO (~80%)	0,1 M KHCO <sub>3</sub>
Pd <sub>7</sub> Cu <sub>3</sub>	-1,2	CO (~75%)	0,1 M KHCO <sub>3</sub>
Cu <sub>2</sub> Pd	-1,6	CH <sub>4</sub> (~51%)	0,1 M KHCO <sub>3</sub>

<sup>2</sup> Fosfato buferio druskos tirpalas (angl. Phosphate-buffered saline)

Cu <sub>2</sub> O + Cu PdCl <sub>2</sub>	-1,0	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (30,1%), C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (3,4%)	0,1 M KHCO <sub>3</sub>
Cu-Pt (3:1)	-1,46	CH <sub>4</sub> (21%)	0,5 M KHCO <sub>3</sub>
Cu/Pt (111)	-1,3	CH <sub>4</sub> (~7,5%)	0,1 M KHCO <sub>3</sub>
Cu- Ni	-1,6	CH <sub>4</sub> (20,2%), C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (7,5%)	0,5 M KHCO <sub>3</sub>

### 1.2.6. Ekonominis vertinimas

Nors elektrocheminės CO<sub>2</sub> redukcijos procesas yra perspektyvus tiek energijos kaupimo, tiek anglies tiekimo pritaikymams, visų procesų ekonominis tvarumas yra būtinas sėkmingam pramoniniam įgyvendinimui.

Elektrocheminė CO<sub>2</sub> konversija į vertingus produktus reikalauja aukšto grynumo CO<sub>2</sub> dujų, kurios gali būti surinktos iš tiesioginio šaltinio arba tiesiogiai iš atmosferos. Esamo išmetamo CO<sub>2</sub> surinkimas iš jėgainių ir chemijos gamyklų vykdomas naudojant aminų pagrindu veikiančią cheminę absorbciją, kurios sąnaudos yra apie 70 JAV dolerių už toną. Procesų optimizavimas gali potencialiai sumažinti šias sąnaudas iki 40 JAV dolerių už toną. Tačiau šis procesas reikalauja didelės energijos ir yra jautrus korozijai bei aminų nuostoliams. Tiesioginis oro surinkimas (angl. direct air capture: DAC) yra neigiamos emisijos technologija, tiesiogiai pašalinanti CO<sub>2</sub> iš atmosferos, tačiau yra suvaržomas palyginus žemos CO<sub>2</sub> koncentracijos atmosferoje. Šis surinkimas gali apimti aminais funkcionuojančias kietąsias medžiagas, porėtas medžiagas ar skystus šarminius sorbentus. DAC procesai, naudojant žemą temperatūrą ir atliekų šilumą, potencialiai gali sumažinti sąnaudas iki 38-60 eurų už toną iki 2050 metų. [17]

CO<sub>2</sub> redukcijos reakcijos metu galima gauti skirtingus produktus, kurių ekonominis patrauklumas priklauso nuo kainos ir rinkos dydžio. Pagal rinkos kainas metanolis, etenas, etanolis ir *n*-propanolis pasižymi kaip ekonomiškai potencialūs produktai. Etanolis ir etenas buvo įvardyti kaip perspektyvūs pagrindiniai produktai dėl jų didelio rinkos dydžio ir vidutinės rinkos kainos. Tačiau skruzdžių rūgštis ir propanolio ribotas rinkos dydis galėtų būti plėtojamas per efektyvesnę jų gamybą. Dujų ir skysčių produktų atskyrimas turi skirtingas operacines išlaidas. Dujų produktų atskyrimui gali būti naudojama slėgio svyravimo adsorbcija, o skysčių produktų atskyrimui reikalingas distiliavimas, kuris prisideda prie produktų kaštų. [17]

1.4 lentelė. CO<sub>2</sub> redukcijos produktų rinkos parametrai [15]

Produktai	Globali gamyba mln tonos/metai	Rinkos kaina \$/tonos
Metanolis CH <sub>3</sub> OH	110	580
Etanolis C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	77	1 000
Etenas C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	140	1 300
<i>n</i> -Propanolis C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	0,2	1 430
CO (sintezės dujos)	150	60
CO	–	600
Skruzdžių rūgštis HCOOH	0,6	740

Sintezės dujų gamyba pramoniniu mastu, naudojant aukštą temperatūrą, CO<sub>2</sub> ir vandens ko- elektrolizės būdą jau yra arti ekonominio konkurencingumo. Tačiau yra kliūčių, kurias reikia įveikti

pilnutiniam pramoniniam įgyvendinimui. Dauguma tyrimų koncentruojasi į išgryninto CO<sub>2</sub> išteklių naudojimą, kuriam reikalingi katalizatoriai ir reaktoriai, galintys naudoti nešvaraus arba praskiesto CO<sub>2</sub> srautą. Elektrokatalizatorių selektyvumo trūkumai susiję su CO<sub>2</sub> redukcija į konkrečius produktus ir sudėtingu bei brangiu produkto atskyrimo procesu. Šie etapai turi būti patobulinti. Katalizatoriai, pagrįsti tauriaisiais metalais arba sudėtingu gamybos procesu, yra brangūs ir ne visuomet lengvai prieinami dideliu mastu. Alternatyvūs anodo katalizatoriai ir elektrodų dizainai yra pastarųjų tyrimų objektas siekiant įveikti rūgštinės terpės sąlygas ir masės transporto ribojimus. Ateities tyrimai turėtų būti orientuoti į proceso mastelio didinimą ir ekonomiškų medžiagų plėtrą, siekiant padėti plėtoti CO<sub>2</sub> elektrolizės plačiąją įgyvendinimą. Bendradarbiavimas tarp akademijos ir pramonės yra būtinas technologiniam progresui šioje srityje. [5,17]

### **1.3. Vandenilio gamyba**

Išgauti vandeniliui naudojami trys skirtingi energijos šaltiniai: iškastinis kuras, branduolinis kuras ir atsinaujinančios energijos šaltiniai. Tačiau didžioji dalis vandenilio tiesiogiai gaunama naudojant iškastinį kūrą, o tik apie 4% gaunami kitais būdais, kuriems naudojama elektra gaminama taip pat iš iškastinio kuro. Dėl klimato kaitos ir CO<sub>2</sub> emisijų didėjimo, yra būtinybė ieškoti būdų išgauti vandenilį be šiltnamio dujų emisijų.

Konvencinė H<sub>2</sub> gamyba iš iškastinio kuro apima tris metodus: garų reformavimas iš gamtinių dujų, angliavandenilių dalinė oksidacija ir akmens anglies dujųifikacija. Gamtinių dujų-garų reformavimas yra dažniausiai naudojamas vandenilio gamybos metodas ir apima endotermišką katalizinį procesą, kuriame naudojamas Ni kaip katalizatorius. Nors jis santykinai pigus ir paprastas, bet sukelia dideles CO<sub>2</sub> emisijas į atmosferą. Angliavandenilių dalinė oksidacija ir anglies dujų gamyba taip pat išskiria anglies monoksidą ir anglies dioksidą, kas kelia ekologinę žalą aplinkai. [18]

Pastaruosiu metu daug dėmesio susilaukia „žaliojo“ vandenilis, kurio gamyba paremta atsinaujinančių šaltinių, tokių kaip saulės energija, vėjo energija ir hidroenergija, pritaikymu. Elektrolizė yra vienas iš nedaugelio procesų, kuris tiesiogiai nereikalaujamas iškastinio kuro šaltinių ir gali gaminti aukštos kokybės produktus. Šiuo atveju šiltnamio efekto dujos išskiriamos į aplinką tik tada, kai iškastinis kuras naudojamas kaip elektros šaltinis elektrolizei vykdyti. Emisija gali būti sumažinta iki nulio naudojant biomasės, saulės ar vėjo energiją. Saulės energija naudojama tiesiogiai vandenilio gamybai, dėl savybės, jog sugeria ultravioletinę spinduliuotę ar tam tikrą bangos ilgių šviesos spektrą, kuris išskiria vandenilio dujas. Saulės energija taip pat gali būti naudojama fotovoltinės elektrolizės sistemose, kitaip vadinamose fotoelektrolize, kur saulės šviesa yra konvertuojama į elektrą naudojant fotovoltinį elementą ir taip gaunamas vandenilis. Vėjo energija laikoma didžiausiu potencialu gaminti „žaliąjį“ vandenilį iš atsinaujinančių energijos šaltinių. Hidroelektrinė yra taip pat potencialus energijos šaltinis. Elektrolizės procesas yra patikimas ir švarus vandens skaidymo į ultra gryną vandenilį (H<sub>2</sub>) būdas, reikalaujantis 39 kWh elektros energijos ir 8,9 litrų vandens, kad būtų gauta 1 kg vandenilio esant normaliomis sąlygomis su 100% efektyvumu. Tačiau tipinio komercinio elektrolizerio efektyvumas yra nuo 56 iki 73%. [18,19]

#### **1.3.1. Elektrocheminis H<sub>2</sub> gamyba**

Vandens elektrolizė yra elektrocheminis procesas, naudojamas „žaliojo“ vandenilio gamybai (neemisinė technologija). Pagrindinė vandens elektrolizės reakcija reikalauja 1,23 V teorinės įtampos, kad vanduo būtų skaidomas į vandenilį ir deguonį kambario temperatūroje. Tačiau



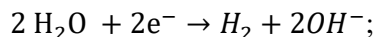
eksperimentiniai tyrimai rodo, kad reikalinga elementinė įtampa efektyviam vandens skaidymui yra apie 1,48 V. Praktiškai atliekant šį procesą, reikalingas aukštesnis potencialas (vadinamas viršįtampiu), norint įveikti elektrolito ir celės komponentų kinetiką ir elektrinius pasipriešinimą. „Žaliojo“ vandenilio gamybai vandens elektrolizės technologija žinoma jau pastaruosius du amžius. Tačiau šios technologijos ekonominės problemos riboja proceso pritaikymą. Tik 4% pasaulinės vandenilio gamybos (apie 65 mln. tonų) gaunama iš vandens elektrolizės, daugiausia kaip šalutinis produktas iš chloro dujų pramonės. Pagal elektrolitą, darbo sąlygas ir joninius agentus, vandens elektrolizės procesas skirstomas į keturis tipus, kurie turi panašius darbo principus. Jų charakteristikos, privalumai ir palyginimai aprašyti 1.5 lentelėje. [18]

1.5 lentelė. Vandens elektrolizės technologijų parametrai. [18]

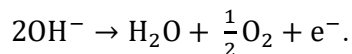
	Šarminis	AEM	PEM	Kietojo Oksido
<b>Anodo reakcija</b>	$2OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 + e^-$	$H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$	$H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$	$O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$
<b>Katodo reakcija</b>	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$
<b>Bendroji reakcija</b>	$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$			
<b>Elektrolitas</b>	KOH/NaOH (5M)	1 M KOH/NaOH	PFSA	YSZ
<b>Katodas</b>	Nikeliuotas nerūdijantis plienas	Ni	IrO <sub>2</sub>	Ni/YSZ
<b>Anodas</b>	Nikeliuotas nerūdijantis plienas	Ni arba NiFeCo lydinys	Pt anglis	Perovskitai (LSCF, LSM) (La,Sr,Co,FE) (La,Sr,Mn)
<b>H<sub>2</sub> grynumas</b>	99.5–99.9998%	99.9–99.9999%	99.9–99.9999%	99.9%
<b>Srovės tankis</b>	0.2–0.8 A/cm <sup>2</sup>	0.2–2 A/cm <sup>2</sup>	1–2 A/cm <sup>2</sup>	0.3–1 A/cm <sup>2</sup>
<b>Efektyvumas</b>	50%–78%	57%–59%	50%–83%	89% (laboratorinėmis sąlygomis)

### 1.3.2. Reakcijos mechanizmas šarminėje aplinkoje

Šarminė vandens elektrolizė yra elektrocheminis vandens skaldymo procesas, vykdomas šarminiame elektrolite. Šis procesas susideda iš dviejų atskirų dalinių reakcijų, vandenilio evoliucijos reakcijos (HER) katodo srityje:



ir deguonies evoliucijos reakcijos (OER) anodo srityje:



Šarminės elektrolizės proceso metu, ties katodu dvi vandens molekulės tirpalo yra redukuojamos į vieną vandenilio (H<sub>2</sub>) molekulę ir du hidrokso jonus (OH<sup>-</sup>), gautas H<sub>2</sub> pašalinamas nuo katodinio

paviršiaus, o likę hidroksido jonai ( $\text{OH}^-$ ) per difuzinę membraną keliauja į anodo sritį. Ties anodu hidroksido jonai ( $\text{OH}^-$ ) reaguoja, kad būtų išgaunama deguonies ( $\text{O}_2$ ) ir vandens ( $\text{H}_2\text{O}$ ) molekulės. [19]

### **1.3.3. Katalizatoriai**

Kad elektrocheminis vandens skilimo procesas taptų įmanomas, naudojami katalizatoriai deguonies evoliucijos reakcijai vykdyti. Metalų elektrodai, naudojami kaip katalizatoriai, skirstomi į tris kategorijas: (1) aktyvuoti metaliniai anodai, (2) vandeninių oksidų elektrodai ir (3) oksidų/hidroksidų elektrodai. [18]

#### **1.3.3.1. Aktyvuotieji metalo anodai**

Aktyvuoti metaliniai anodai sudaryti iš inertiško metalo, tokio kaip titanas Ti, su elektrokatalitiškai aktyviais oksidais ( $\text{RuO}_2$ ). Susidomėjimo taip pat susilaukė ne tauriųjų metalų oksidai, įskaitant špinelius ir perovskitus. Oksidai dažniausiai paruošiami metalų druskų terminio skilimo būdu, siekiant gauti gerą sudėtį, morfologiją ir elektrokatalitines savybes. Paviršiaus morfologija taip pat vaidina svarbų vaidmenį, kadangi defektai ar plyšiai gali turėti didesnę aktyvių centrų koncentraciją. Nors terminio skilimo būdas yra dominuojantis metodas, tačiau dėl mažesnio priemaišų skaičiaus ir pagerintos tarnavimo trukmės zolio-gelio sintezė taip pat sparčiai susilaukia dėmesio. [20]

#### **1.3.3.2. Hidroksido elektrodai**

Hidroksidai yra gaminami vandens tirpaluose, dėl to jie yra drėgnesni ir daugiau disperguoti. Jie turi molekulinio lygmens dispersijas dėl savo sluoksnių ar tunelių struktūrų, leidžiančių visam tirpikliui prasiskverbti per oksido ar hidroksido fazę. Hidroksidai gali būti sintezuojami paprastu cheminiu nusodinimu arba elektrocheminiu nusodinimu naudojant potenciostatinius arba galvanostatinius metodus. Tokių sluoksnių oksido/tirpalo sąsaja susideda iš tankaus anhidrinio sluoksnio  $\text{MO}_x$  ir išorinio mikrodispersinio hidroksido sluoksnio, turinčio bendrą formą  $\text{MO}_a(\text{OH})_b(\text{OH}_2)_c$ . [20]

#### **1.3.3.3. Oksidų / hidroksidų elektrodai**

Oksidų / hidroksidų elektrodai yra metalo oksido ar hidroksido plėvelės, uždėtos ant elektrai laidaus substrato. Šie katalizatoriai yra laikomi efektyviais katalizatoriais elektrocheminei vandens oksidacijai. Gali būti naudojamos įvairios sintezės technikos, tačiau elektrocheminis nusodinimas yra paprasčiausias ir universaliausias. Šiems elektrodams gali būti naudojami pereinamųjų metalų oksidai, tokie kaip nikelis, kobaltas, manganas ir geležis, taip pat ir skirtingos nanostruktūros, tokios kaip nanodalelių, nanoadatų ir nanovamzdžių. Atrasti saviregeneruojantys CoPi katalizatoriai su pagerintu katalitinės veiklos rodikliu. [20]

Tačiau metalinių oksidų didelė varža riboja jų efektyvumą kaip elektrokatalizatorių vandens elektrolizei. Norint tai įveikti, anglies nanovamzdeliai buvo jungiami su metaliniais oksidais, tokiais kaip  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ir  $\text{MnO}_x$ , sukurdami hibridus, kurie parodo pagerintas katalitines savybes ir stabilią deguonies evoliucijos reakciją (OER) neutraliuose ir šarminiuose elektrolituose. Taip pat tyrinėjami anglies medžiagos su heteroatomais, kaip potencialūs nemetaliniai OER katalizatoriai, įskaitant azotu legiruotas anglies nanomedžiagas, grafeno anglies azoto sintezės produktą ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ), kuris skatina labai aukštą OER aktyvumą. [20]

Literatūros duomenų analizė parodė, kad pasaulyje intensyviai atliekami fundamentiniai ir taikomieji tyrimai, siekiant rasti efektyvius elektrocheminius metodus anglies dioksidui panaudoti kaip žaliavai organiniams junginiams gaminti. Tai siejasi su atsinaujinančių energijos šaltinių generuojamos elektros energijos panaudojimu CO<sub>2</sub> koncentracijai atmosferoje mažinti. Šioje srityje stebimas nuolatinis progresas, tačiau kol kas racionaliausias būdas anglies dioksidui tiesiogiai konvertuoti į organinius junginius yra terminiai kataliziniai metodai, kuriuose CO<sub>2</sub> reaguoja su vandeniliu, gautu elektrolizės būdu.

## 2. Tiriamoji dalis

### 2.1. Medžiagos ir metodai

Šioje dalyje aptariama fizikiniai, cheminiai ir techniniai metodai, naudoti šiame baigiamajame darbe. Šis aprašymas grupuojamas į tris dalis, bandinių paruošimas, eksperimento atlikimas ir analizės metodai.

#### 2.1.1. Bandinių paruošimas

Šiame darbe tyrinėjant vandens elektrolizę šarminėje terpėje, buvo naudoti nerūdijančio plieno elektrodai. Buvo pasirinktos 4 plačiai naudojamos AISI plienų markės: AISI 302, AISI 304, AISI 316 ir AISI 321.

2.1 lentelė. AISI markės nerūdijančių plienų sudėtis pagal gamintojo pateiktus parametrus.

Nerūdijančio plieno markė	Cr (%)	Ni (%)	C (%)	Mn (%)	Si (%)	N (%)	P (%)	Kiti elementai (%)	Fe
AISI 302	17-19	8-10	0,15	2	0,75	0,1	0,045	-	Likusi dalis
AISI 304	17-19	8-10	0,07	2	1	0,1	0,045	-	Likusi dalis
AISI 316	16-18	10-13	0,07	2	1	0,1	0,045	Mo 2	Likusi dalis
AISI 321	17-19	9-12	0,08	2	1	0,1	0,045	Ti 0,8	Likusi dalis

AISI 302 pasižymi panašiu korozijos atsparumu kaip ir AISI 304, tačiau papildomas anglies kiekis suteikia plienui didesnę stiprumą. Pati populiariausia markė yra AISI 304, pasižyminti klasikiniu chromo ir nikelio santykiu 18/8. AISI 316 yra antras labiausiai naudojamas plienas. Dažniausiai naudojamas kaip maisto ar medicinos pramonės plienas. Apie 2% molibdeno kiekio lydinyje, suteikia atsparumą, tam tikroms korozijos rūšims. Taip pat dar žinomas, kaip jūrinis (angl. marine grade) nerūdijantis plienas, dėl padidinto atsparumo chloride korozijai, lyginant su AISI 304. Taip pat 316 dažnai naudojamas statant branduolinio kuro perdirbimo jėgaines. AISI 321 yra panašus plienas į 304, tačiau dėl titano priedų, šis plienas pasižymi mažesne suvirinimo sukelta degradacija. Šių nerūdijančių plienų parinkimas grįstas, jų skirtinga sudėtimi, kas gali lemti potencialias katalizines savybes. AISI302 ir AISI304, yra plačiai naudojami plienai, o AISI316 ir AISI321 savo sudėtyje turi molibdeno Mo ir titano Ti, elementų kurie pagerina elektrokatalizines savybes.

Skirtingų AISI markių plieno plokštės (0,1 mm storio) buvo sukarpytos dydžio į 1x3cm dimensijų bandinius. Paviršius apdorotas švitrinium popieriumi (dydis 1000). Atliekamas ultragarsas 0,25 mol/l KOH (15 min) ir acetone 15 min.

#### 2.1.2. Eksperimento eiga

Elektrocheminiai matavimai buvo atliekami naudojant potenciostatą / galvanostatą BioLogic SP-150 (BioLogic Science Instruments Prancūzija). Tyrimo metu naudotą elektrolizerį sudarė platinos (Pt)

vielos pagalbinis elektrodas, Ag,AgCl|KCl<sub>(sot)</sub> lyginamasis elektrodas ir plieno bandinio darbinis elektrodas (žr. 2.1 pav.). Šiai elektrodų sistemai buvo naudojamas 1 mol/l KOH elektrolito tirpalas.



**2.1 pav.** Aparatūros naudotos elektrocheminiams tyrimams nuotrauka.

Tyrimai atlikti antodinėje srityje:

1. Tiesinio skleidimo voltamperometrija, keičiant potencialą nuo 0 iki +1,0 V esant 20 mV/s potencialo skleidimo greičiui.
2. Chronoamperometrinės kreivės, srovės tankio kitimą 5 min esant pastoviam elektrodo potencialui. Kartojama potencialams 0,5–0,6 V ribose su 0,01–0,02 V žingsniu.
3. Chronopotenciometrinės kreivės, matuojant 1h elektrokatalizatorių ilgalaikį stabilumą ties 10 mA/cm<sup>2</sup>.

Tyrimai atlikti katodinėje srityje:

1. Tiesinio skleidimo voltamperometrija, keičiant potencialą nuo 0 iki -1,5 V esant 20 mV/s potencialo skleidimo greičiui.
2. Chronoamperometrinės kreivės, srovės tankio kitimą 5 min esant pastoviam elektrodo potencialui. Kartojama potencialams -1,2 – -1,42 V ribose su 0,01–0,02 V žingsniu.
3. Chronopotenciometrinės kreivės, matuojant 1h elektrokatalizatorių ilgalaikį stabilumą ties -10 mA/cm<sup>2</sup>.

Potenciodinaminės poliarizacijos matavimas atliktas, siekiant nustatyti bandinių korozijos srovę. Atlikta 1 mol/l KOH tirpale, +200 mV aplink atviros grandinės potencialą, esant 2 mV/s potencialo pokyčio greičiui.

### **2.1.3. Analizės metodai**

Naudoti analitiniai metodai, nustatyti plieno bandinių fizikines ir mechanines savybes.

Tiriant plieno bandinių kristalinę struktūrą, buvo naudojamas rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) metodas. BRUKER AXS D8 difraktometru (Bruker AXS GmbH, Vokietija) (Ni filtras, detektoriaus

judėjimo žingsnis – 0,02°, anodinė įtampa – 40 kV, srovės 6 stipris – 40 mA) taikant Cu–K $\alpha$  spinduliuotę buvo nustatytas AISI 316 kristalinės struktūros difrakcijos spektras 2 $\theta$  20°-70° kampų ruože.

AISI 316 nerūdijančio plieno paviršiaus nuotrauka buvo atlikta skenuojančių elektronų mikroskopu (SEM), priartinta 5000 kartų. Atliekant SEM analizę, bandinys nebuvo padengtas elektrai laidžia danga.

Skaičiavimai buvo atlikti naudojant „MS Excel“ ir „Jupyter notebook“ (Python) programas.

## 2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Kaip matyti iš literatūros apžvalgoje pateiktų duomenų, vandens elektrolizė yra vienas perspektyviausių būdų atsinaujinančios elektros energijai kaupti cheminių junginių pavidalu, taip reikšmingai mažinant anglies dioksido susidarymą pramonėje. Šarminėje terpėje šis procesas apima tokias vandenilio ir deguonies išsiskyrimo reakcijas:

Katodas:  $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$ , pH >7 ;

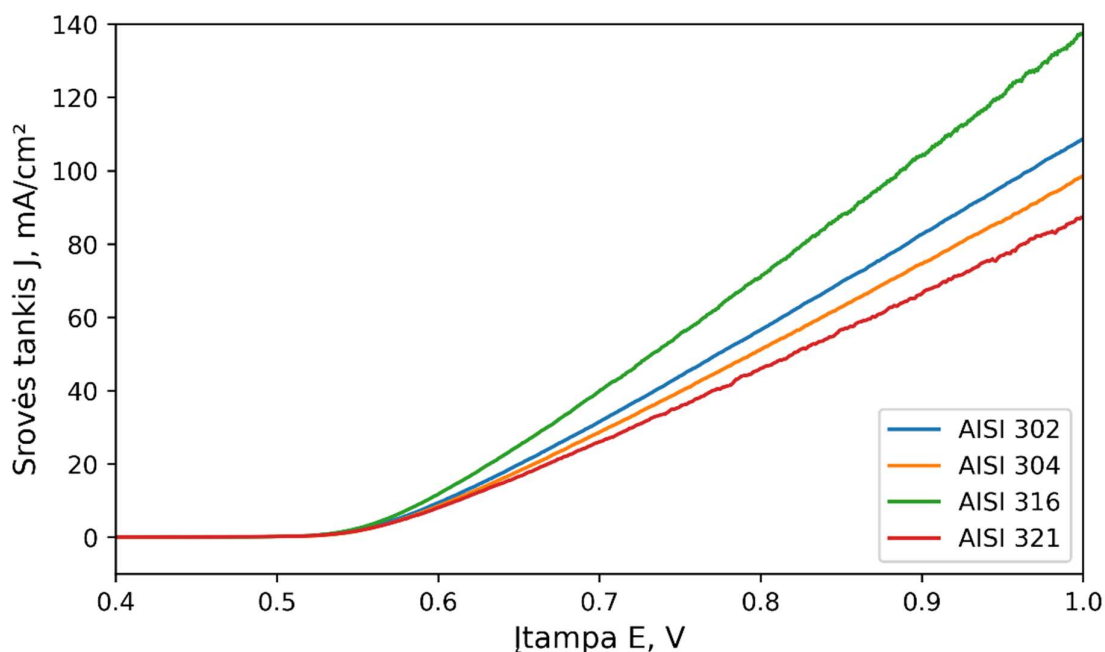
Anodas:  $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ , pH >7.

Deguonies išsiskyrimo reakcija kinetiniu požiūriu yra lėčiausias vandens elektrolizės procesas. Nepaisant daugybės tyrimų, skirtų deguonies išsiskyrimo kinetikai ir mechanizmui išsiaiškinti, šios reakcijos mechanizmas toliau išlieka aktyvių mokslinių diskusijų objektu dėl tiesioginių eksperimentinių įrodymų stokos. Tai susiję su tuo, kad deguonies išsiskyrimo reakcija yra sudėtingas procesas, reikalaujantis keturių elektronų ir keturių protonų pernašos, susidarant įvairiems tarpiniams junginiams elektrokatalizatoriaus paviršiuje. Dauguma žinių apie šios reakcijos tikėtinus mechanizmus gauti iš teorinių darbų naudojant kvantinės chemijos metodus.

Šiame skyrelyje yra pateikiami įvairių AISI markės plienų elektrokatalizinio aktyvumo šarminiam vandeniniame tirpale tyrimų rezultatai.

### 2.2.1. AISI markės plienų elektrokatalizinis aktyvumas deguonies išsiskyrimo reakcijoje

Būdingosios voltamperogramos, gautos skirtingų AISI markių nerūdijančio plieno elektrodus poliarizuojant 1 mol/l KOH vandeniniame tirpale, yra pateiktos 3.1 paveiksle. Bandymų metu potencialas buvo keičiamas nuo 0 iki +1,0 V esant 20 mV/s potencialo skleidimo greičiui. Iš pateiktųjų eksperimentinių duomenų matyti, kad visų plienų bandinių atveju stebimas žymus anodinės srovės padidėjimas didesnių kaip +0,5 V potencialų sąlygomis. Tai gali būti siejama su elektrocheminiu deguonies išsiskyrimu. Paminėtina, kad skirtingų markių plieno bandiniams yra užfiksuotas skirtingas elektrokatalizinis aktyvumas, kuris išsidėsto tokia seka: AISI316 > AISI302 > AISI304 > AISI321. Tokie plienų elektrocheminio aktyvumo skirtumai gali būti aiškinami skirtinga plienų paviršiaus struktūra ir vykstančių procesų ypatumais.



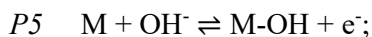
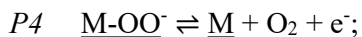
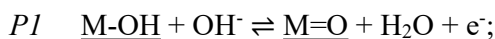
**2.2 pav.** Anodinės tiesinio skleidimo voltamperometrijos kreivės, gautos skirtingų AISI markių nerūdijančio plieno elektrodų potencialą skleidžiant 20 mV/s greičiu 1 mol/l KOH vandeniniame tirpale

Teoriškai srovės tankio priklausomybę nuo elektrodo potencialo sieja Butler-Volmer lygtis [21]:

$$j = j_0 \cdot \left\{ e^{\frac{\alpha_a n F \eta}{RT} (E - E_{eq})} - e^{\frac{\alpha_c z F}{RT} (E - E_{eq})} \right\}. \quad (2.1)$$

čia  $j$  – elektrodo srovės tankis,  $A/m^2$ ;  $j_0$  – mainų srovės tankis,  $A/m^2$ ;  $E$  – elektrodo potencialas, V;  $E_{eq}$  – pusiausvirasis potencialas, V;  $\eta$  – aktyvacijos viršitampis ( $\eta = E - E_{eq}$ ), V;  $T$  – absoliutinė temperatūra, K;  $n$  – elektrocheminėje reakcijoje dalyvaujančių elektronų skaičius;  $F$  – Faradėjaus konstanta (96 480 C/mol);  $R$  – universalioji dujų konstanta (8,314 J/(mol K));  $\alpha_c$  – katodinio krūvio pernašos koeficientas;  $\alpha_a$  – anodinio krūvio pernašos koeficientas.

Deguonies elektrokatalizinis išsiskyrimo mechanizmas dažniausiai aiškinamas tokiais vykstančiais procesais [21]:



čia M nurodo aktyvųjį centrą elektrokatalizatoriaus paviršiuje.

Siekiant palyginti įvairių medžiagų elektrokatalizinį aktyvumą, išsiaiškinti reakcijos mechanizmą ir nustatyti deguonies išsiskyrimą limituojantį procesą, naudojama Tafelio lygtis [21]. Eksperimentiškai nustatytos Tafelio lygties konstantos lyginamos su teorinėmis, priimant skirtingus greitį

limituojančius procesus. Tai labai svarbu praktiniu požiūriu – tik identifikavus lėčiausiai vykstantį procesą (P1-P5) galima tikslingai modifikuoti elektrokatalizatorių paviršių siekiant didžiausio elektrolizės efektyvumo.

Tafelio lygtis matematiškai susieja priklausomybę tarp vykstančių procesų srovės tankio ir elektrodo potencialo. Pagrindinė Tafelio lygties formuluotė yra:

$$\eta = a \pm b \log j \quad (2.2)$$

čia  $\eta$  – viršįtampis,  $j$  – srovės tankis, o  $a$  ir  $b$  – konstantos, priklausančios nuo elektrodų medžiagų ir elektrocheminės reakcijos sąlygų. Ši lygtis leidžia apibūdinti elektrodų potencialo pokyčius, kai keičiasi elektrodų srovės tankis ir yra naudinga, siekiant suprasti elektrocheminių procesų kinetiką ir jų priklausomybę nuo elektrodų sudėties.

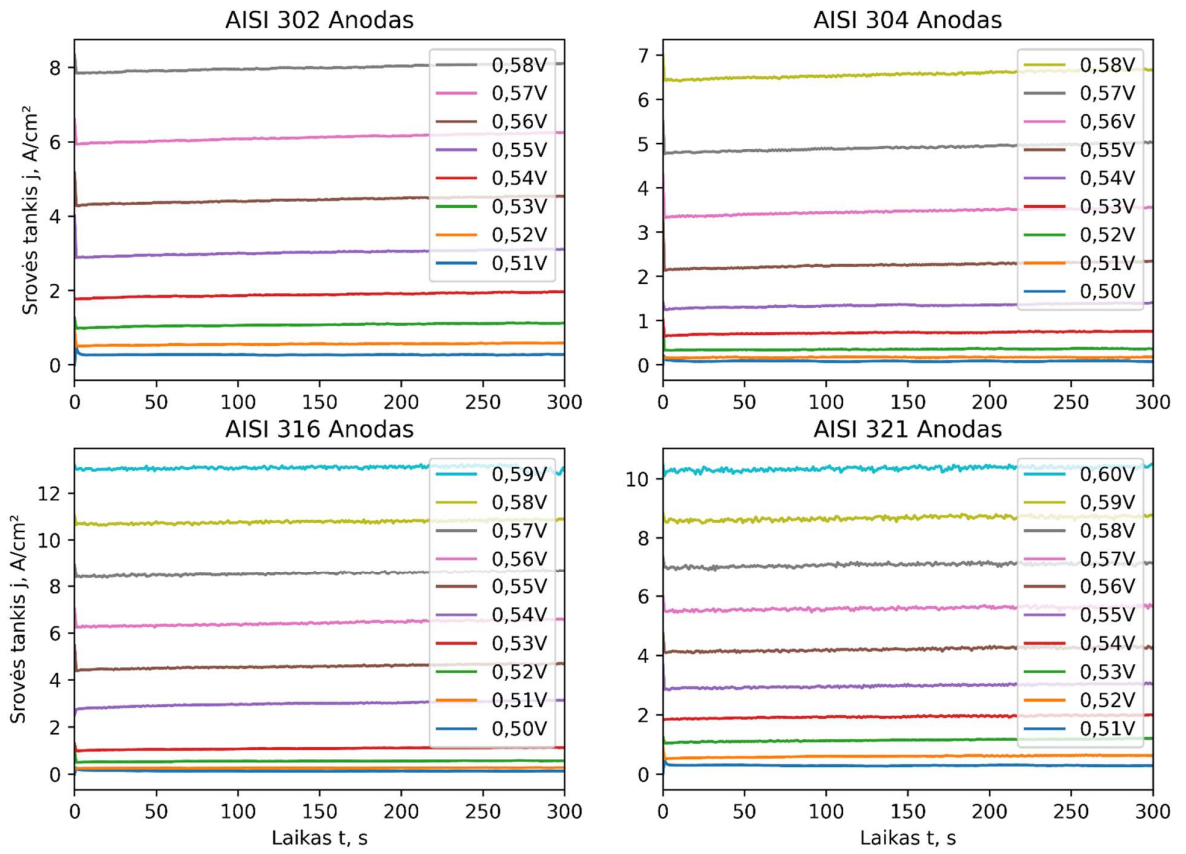
Siekiant apskaičiuoti Tafelio lygties konstantos  $b$  vertes, buvo registruojamos chronoamperometrinės kreivės, gautos matuojant anodinės srovės tankio kitimą 5 min esant pastoviam elektrodo potencialui. Potencialas buvo keičiamas 0,5–0,6 V ribose 0,01–0,02 V žingsniu. Gauti eksperimento duomenys skirtingų plienų markių atveju pateikti 2.3 paveiksle. Jie panaudoti skaičiavimuose sudarant pusiau logaritmines Tafelio lygties priklausomybes (2.4 pav.) apskaičiuojant konstantos  $b$  vertes.

Viršįtampio vertės buvo apskaičiuotos pagal tokią formulę:

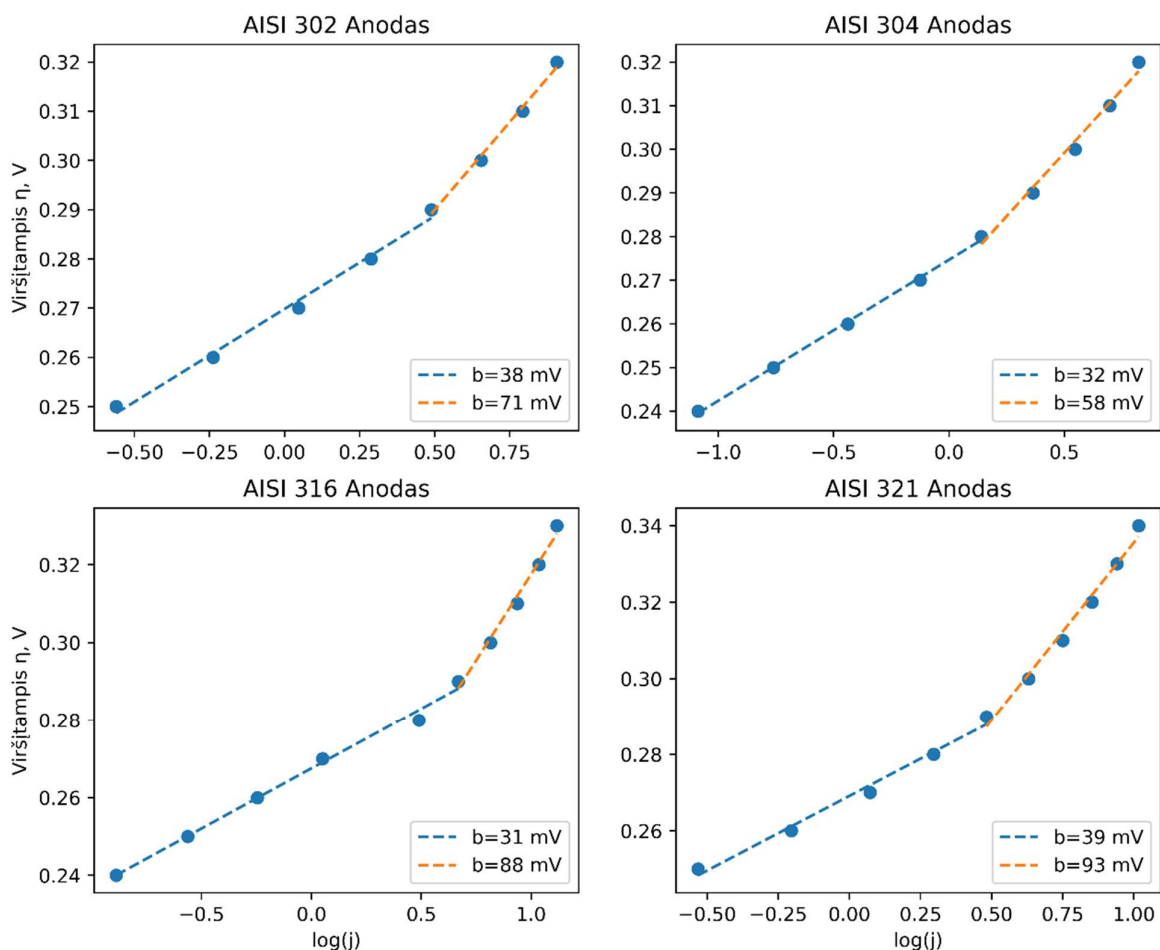
$$\eta = E_{\text{appl}} - E_0; \quad (2.3)$$

čia  $E_{\text{appl}}$  yra eksperimentiniuose tyrimuose taikomo potencialo vertės (V) Ag, AgCl | KCl lyginamojo elektrodo atžvilgiu,  $E_0$  yra pusiausvirasis potencialas, kurio vertė yra 0,26 V esant pH 13.





**2.3 pav.** AISI markės nerūdijančių plienu anodinės chronoamperometrinės kreivės. Elektrolitas – 1 mol/l KOH vandeninis tirpalas



**2.4 pav.** Tafelio lygties priklausomybės, gautos skaičiavimams naudojant 2.3 paveiksle pateiktus eksperimentinius duomenis

Kaip matoma 2.4 paveiksle, visais atvejais gaunamos dvi Tafelio konstantos  $b$  reikšmės. Šie tiesės lūžiai ir  $b$  konstantos pokyčiai rodo proceso pokytį.

Nagrinęjant procesų P1–P5 indėlių bendram deguonies išsiskyrimo greičiui, būtina įvertinti dviejų svarbiausių faktorių įtaką [21]:

1. Elektrodo paviršiaus padengimo junginiais laipsnio ( $\theta_k$ ).
2. Krūvio pernašos koeficiento  $\alpha$  vertės.

**Elektrodo paviršiaus padengimo junginiais laipsnio įtaka ( $\theta_k$ ).** Antipin [21] darbuose buvo suformuluotas matematinis modelis, įvertinantis elektrokatalizatoriaus paviršiaus padengimo įvairiais junginiais įtaką deguonies išsiskyrimo greičiui ir identifikuojant lėčiausią reakciją P1–P5 procesų sekoje. Išvestos tokios srovės tankio bendrosios lygtys [21]:

$$j = n \cdot F \cdot k_{+i}^0 \cdot e^{(1-\alpha) \cdot f \cdot \eta} \cdot a_i \cdot \theta_k - \text{tiesioginė elektrocheminė reakcija};$$

$$j = n \cdot F \cdot k_{-i}^0 \cdot e^{-\alpha \cdot f \cdot \eta} \cdot a_i \cdot \theta_k - \text{atgalinė elektrocheminė reakcija};$$

$$j = n \cdot F \cdot k_{+i/-i}^0 \cdot a_i \cdot \theta_k - \text{cheminis procesas}.$$

čia  $\alpha$  – pernašos koeficientas;  $f = RT/F$ ;  $R$  – universalioji dujų konstanta;  $T$  – temperatūra, K;  $F$  – Faradėjaus konstanta;  $\eta$  – viršįtampis;  $a_i$  –  $i$ -osios medžiagos aktyvumas (OH, H<sub>2</sub>O ar O<sub>2</sub>);  $\theta_k$  – paviršiaus padengimo  $k$ -tuoju junginiu laipsnis.

Remiantis šiomis lygtimis, buvo sudarytos lygčių sistemos visiems P1–P5 procesams. Atliekant teorinius skaičiavimus buvo priimta, kad vandens aktyvumas ( $a_{H_2O}$ ) yra lygus 1, ištirpusio deguonies aktyvumas ( $a_{O_2}$ ) yra 0,001, o hidroksido aktyvumas  $a_{OH} = 1$  esant pH 14 sąlygomis. P1 proceso atveju priimta, kad paviršiaus padengimo laipsnis OH tarpiniais junginiais yra lygus  $\theta_{OH} = 1$ , t. y., paviršius yra visiškai padengtas. Pažymėtina, kad tuo atveju, kai paviršiuje yra ir kitų junginių ( $\theta_{OH} \neq 1$ ), tai turi poveikį tik srovės tankio vertėms, bet ne Tafelio lygties konstantos  $b$  vertei. Kuomet buvo nagrinėjami kiti procesai (P2–P5) darant prielaidą, kad jie yra deguonies išsiskyrimo greitį ribojantys, buvo priimta, kad prieš tai vykę procesai yra pusiausvyroje, t. y., tiesioginių ir atgalinių reakcijų greičiai yra lygūs. Išsprendus šias lygčių sistemas, buvo įvertinta paviršiaus padengimo įtaka Tafelio lygties konstantos  $b$  vertėms.

Skaičiavimai parodė, kad yra aiški priklausomybė tarp konstantos  $b$  vertės ir paviršiaus padengimo laipsnio. Gauta, kad procesui P1, kaip ribojančiam deguonies išsiskyrimą, konstantos  $b$  vertė yra 118 mV/deg. Procesui P2 apskaičiuota, kad galimos dvi skirtingos konstantos  $b$  vertės – 40 mV/deg ir 118 mV/deg, kurios priklauso nuo dominuojančio paviršiaus padengimo arba M=O (P1 procesas), arba M-OOH (P2 procesas) junginiais. Tai reiškia, kad konstantos  $b$  vertės priklauso nuo nagrinėjamų procesų pusiausvyros būsenų. Kai paviršiaus padengimas nėra pastovus, konstanta  $b$  įgyja tarpines vertes priklausomai nuo viršįtampio ar srovės tankio. Tai reiškia, kad konstantos  $b$  verčių pasikeitimas yra susijęs su elektrokatalizatoriaus paviršiuje dominuojančių junginių pokyčiais. P3 procesas yra cheminis, todėl konstantos  $b$ , kuri charakterizuoja elektrocheminius vyksmus, skaičiavimas netenka prasmės ir autoriai gavo, kad šiuo atveju  $b = \infty$  mV/deg. Tokios vertės eksperimentiškai nėra užfiksuota, tačiau literatūroje randamos vertės daugiau kaip 200 mV/deg naudojant Cu tinklelius arba Pt plokšteles [21,22]. Procesams P4 ir P5 apskaičiuotos labai įvairios konstantos  $b$  vertės, priklausomai nuo paviršiaus padengimo, tačiau atkreiptinas dėmesys į tai, kad šie procesai kaip ribojantys deguonies išsiskyrimą yra mažiau tikėtini, kaip kad rodo eksperimentiniai duomenys. Teoriniai įvertinimai taip pat parodė, kad M=O transformuojasi į M-OOH daug greičiau nei įmanoma pastebėti paviršių, visiškai padengtu M = O. Bendruoju atveju, jei tiesioginės reakcijos greičio konstantos yra didesnės nei atgalinės reakcijos, tuomet paviršiaus būsenos pokyčiai yra nežymūs ir ribojančiam elektrocheminiam procesui konstantos  $b$  vertė yra 118 mV/deg (priimant prielaidą, kad  $\alpha = 0,5$ ).

**Krūvio pernašos koeficiento  $\alpha$  įtaka.** Kitas svarbus parametras, turintis įtakos Tafelio konstantos  $b$  vertei yra pernašos koeficientas  $\alpha$ . Bendruoju atveju anodinės pernašos koeficientas išreiškiamas tokia lygtimi [23]:

$$\alpha = \frac{RT}{F} \cdot \frac{d \ln(j_a)}{dE} \quad (2.4)$$

Pagal apibrėžimą,  $\alpha$  yra susieta su Tafelio lygties konstanta  $b$  tokia priklausomybe:

$$b = \left( \frac{\partial E}{\partial \log i} \right)_{pH} = \frac{RT}{\alpha F} \quad (2.5)$$

Reikia atkreipti dėmesį, kad ši lygtis geriausiai tinka tik tuomet, kai procese dalyvauja tik vienas elektronas. Daugiaelektroniniam procesui, tokiam kaip deguonies išsiskyrimo reakcija, ši lygtis gali būti taikoma tik apytiksliai vertinant konstantos  $b$  vertės priklausomybę nuo pernašos koeficiento. Įprastai vertinant elektrocheminio deguonies išsiskyrimo kinetiką priimta, kad  $\alpha$  lygi 0,5, o tai atitinka 118, 59, 40 mV/deg konstantos  $b$  vertes. Tačiau naujausi tyrimai rodo, kad  $\alpha$  vertės gali būti didesnės nei 0,8-0,9 [21]. Be to, buvo pastebėti Tafelio polinkio kampai, kurie negali būti paaiškinti naudojant  $\alpha = 0,5$  (pvz., 80, 90 ir  $>120$  mV/deg). Tai rodo, kad  $\alpha = 0,5$  yra tik specialusis atvejis tarp kitų galimų reikšmių. Dėl šių priežasčių šiame darbe buvo teoriškai apskaičiuotos konstantos  $b$  vertės remiantis pateiktomis lygtimis esant skirtingoms pernašos koeficiento  $\alpha$  reikšmėms.

Atliekant teorinius Tafelio lygties konstantos  $b$  priklausomybės nuo krūvio pernašos koeficiento  $\alpha$  skaičiavimus naudojama formulė pritaikyta daugiaelektroninėms reakcijoms, kurios susieja  $b$  ir  $\alpha$  su elektronų skaičiumi reakcijoje [21]:

$$b = \left( \frac{\partial E}{\partial \log} \right)_{pH} = \frac{2,303 RT}{F} \cdot \frac{1}{n_b + \alpha n_d} \quad (2.6)$$

Šioje lygtyje  $n$  yra bendras elektronų skaičius,  $n_b$  – elektronų, dalyvaujančių prieš greitį limituojantį procesą, skaičius,  $n_d$  – elektronų, dalyvaujančių greitį limituojančiame procese, skaičius.

Atliekant skaičiavimus pernašos koeficiento  $\alpha$  vertės buvo parinktos kaip verčių ruožas nuo 0,2 iki 0,9 (su 0,05 vertės žingsniu). Skaičiavimo rezultatai pateikti 2.5 paveiksle ir 2.3 lentelėje. Elektronų skaičiaus vertės  $n$  buvo gautos naudojant 3.1 lentelę.

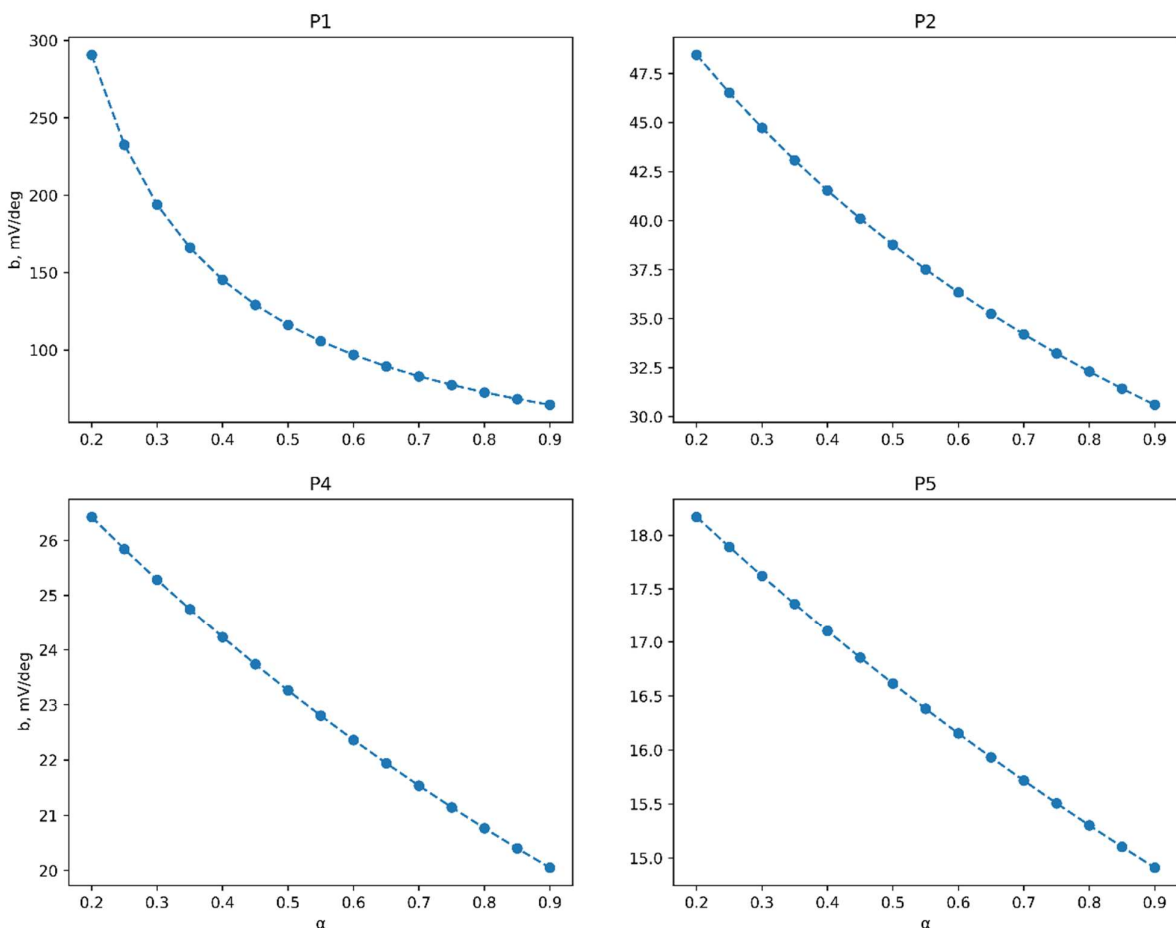
**2.2 lentelė.** Elektronų, dalyvaujančių procesuose P1-P5, skaičiai.  $n$  – bendras elektronų skaičius,  $n_b$  – elektronų, dalyvaujančių prieš greitį limituojantį procesą, skaičius,  $n_d$  – elektronų, dalyvaujančių greitį limituojančiame procese.

Procesas	Elektronų skaičius		
	$n$	$n_b$	$n_d$
P1	1	0	1
P2	2	1	1
P4	3	2	1
P5	4	3	1

Palyginus konstantos  $b$  vertes, apskaičiuotas remiantis eksperimentiniais duomenimis (2.4 pav., 2.3 lent.) ir teoriškai pagal (2.6) lygtį, pastebimi tokie dėsningumai. Mažesnių nei 0,29 V viršįtampių sąlygomis visiems tirtiems plienams eksperimentinių duomenų pagrindu apskaičiuotos konstantos  $b$  vertės kinta 31-39 mV/deg ribose. Tokias vertes, remiantis teorinių skaičiavimų rezultatais, konstanta  $b$  įgyja tuomet, kai deguonies išsiskyrimą ribojantis procesas yra P2, o jas atitinkantis krūvio pernašos koeficientas yra didesnis nei 0,5 (2.5 pav.).

Didesnių kaip 0,29 V deguonies išsiskyrimo virštampio sąlygomis eksperimentiškai nustatytos konstantos  $b$  vertės priklauso nuo plieno markės: AISI302 atveju apie 60, AISI304 – apie 70, o AISI316 ir AISI321 atveju – apie 90 mV/deg. Tai sietina su skirtinga plienų paviršiaus sudėtimi ir vykstančių anodinių procesų ypatumais. Šios konstantos  $b$  vertės gali būti siejamos su P1 proceso, kaip ribojančio deguonies išsiskyrimo reakcijos greiči, buvimu. Teoriškai pagal (2.6) lygtį apskaičiuota, kad tokias vertes konstanta  $b$  įgyja, kuomet krūvio pernašos koeficientas  $\alpha$  yra didesnis kaip 0,55 (2.5 pav.).

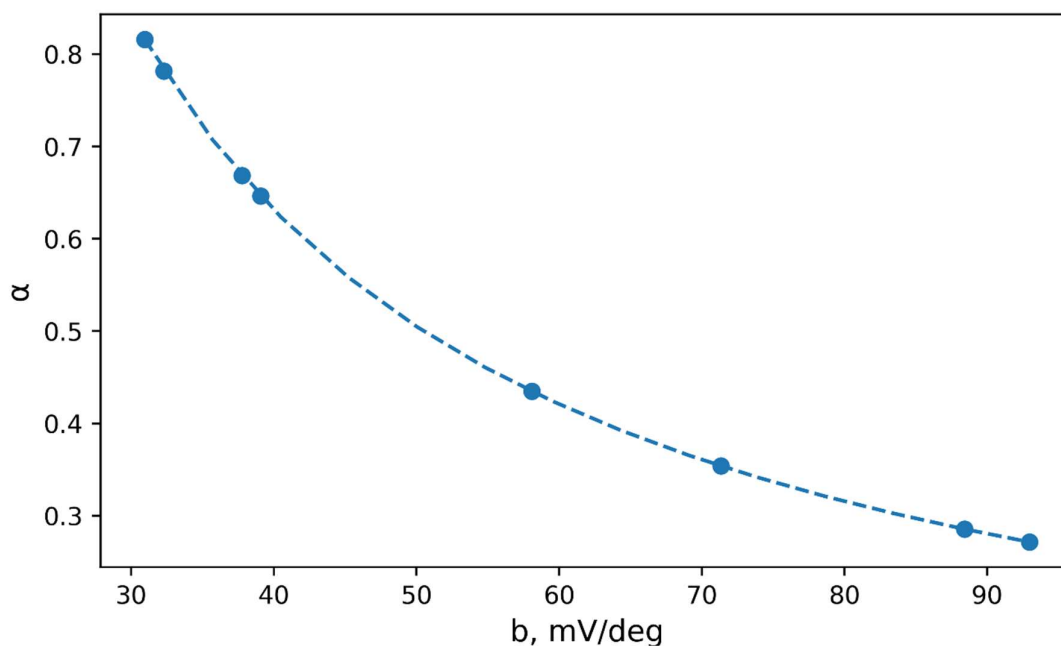
Kaip jau minėta, (2.5) lygtis negali būti tiesiogiai taikoma daugielektroninių procesų kinetikai interpretuoti, tačiau 2.6 paveiksle pateikti skaičiavimo rezultatai patvirtina krūvio pernašos koeficiento  $\alpha$  svarbą vykstančių elektrocheminių procesų dėsningumams.



**2.5 pav.** Pagal 2.6 lygtį apskaičiuotosios Tafelio lygties konstantos  $b$  vertės priklausomybė nuo krūvio pernašos koeficiento P1-P5 procesams.

**2.3 lentelė.** Apskaičiuotos Tafelio lygties konstantos  $b$  vertės deguonies išsiskyrimo reakcijai skirtingų viršitampių  $\eta$  sąlygomis

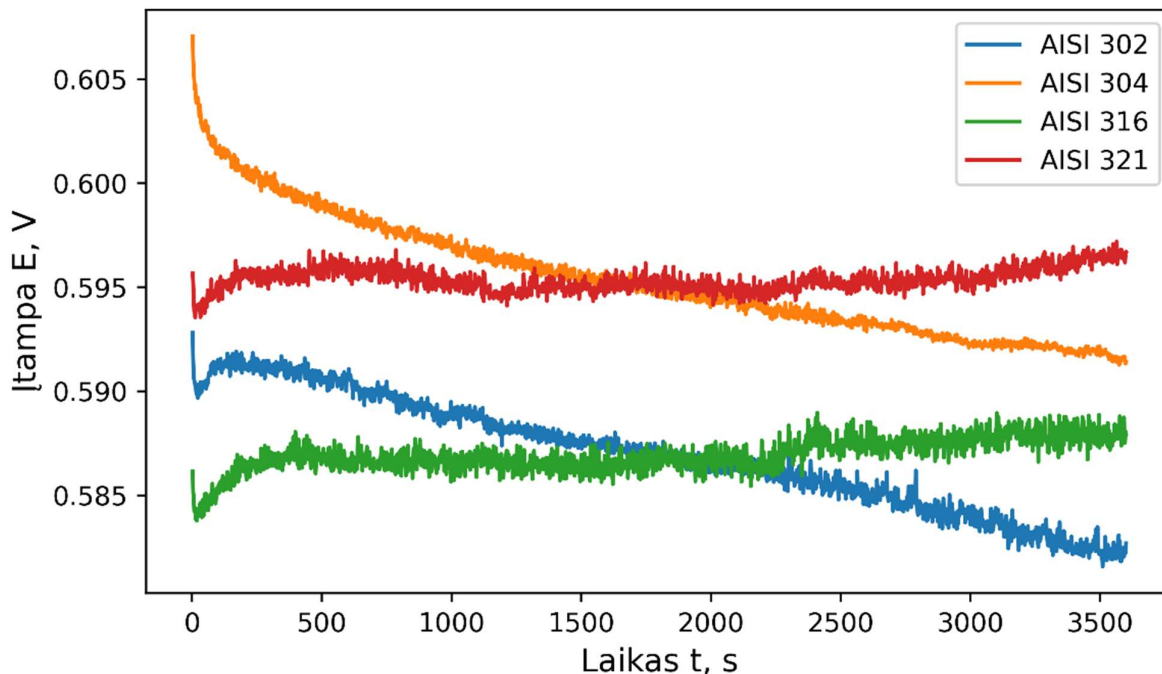
Plieno markė	Konstantos $b$ vertės, mV/deg	Viršitampio $\eta$ intervalas, V	Pagal (3.5) lygtį apskaičiuota krūvio pernašos konstanta $\alpha$
AISI 302	38	0,25-0,29	0,67
	71	0,29-0,32	0,35
AISI 304	32	0,24-0,28	0,78
	58	0,28-0,58	0,43
AISI 316	31	0,24-0,29	0,82
	88	0,29-0,33	0,29
AISI 321	39	0,25-0,29	0,65
	93	0,29-0,34	0,27



**2.6 pav.** Krūvio pernašos koeficiento  $\alpha$  priklausomybė nuo eksperimentiškai gautų Tafelio lygties konstantos  $b$ .  $\alpha$  vertės apskaičiuotos pagal (2.5) lygtį

Praktiniu požiūriu labai svarbu įvertinti elektrokatalizatorių ilgalaikį stabilumą, todėl tuo tikslu buvo vykdoma 1 valandos trukmės vandens anodinė oksidacija siekiant įvertinti elektrolizės potencialo pokyčius esant pastoviam deguonies išsiskyrimo greičiui (10 mA/cm<sup>2</sup>). Gauti rezultatai pateikti 3.6 paveiksle. Iš jų matyti, kad didžiausias elektrokatalizinis aktyvumas ir stabilumas yra būdingas AISI316 markės nerūdijančiam plienui. AISI302 ir AISI304 plienų atveju stebimi elektrolizės

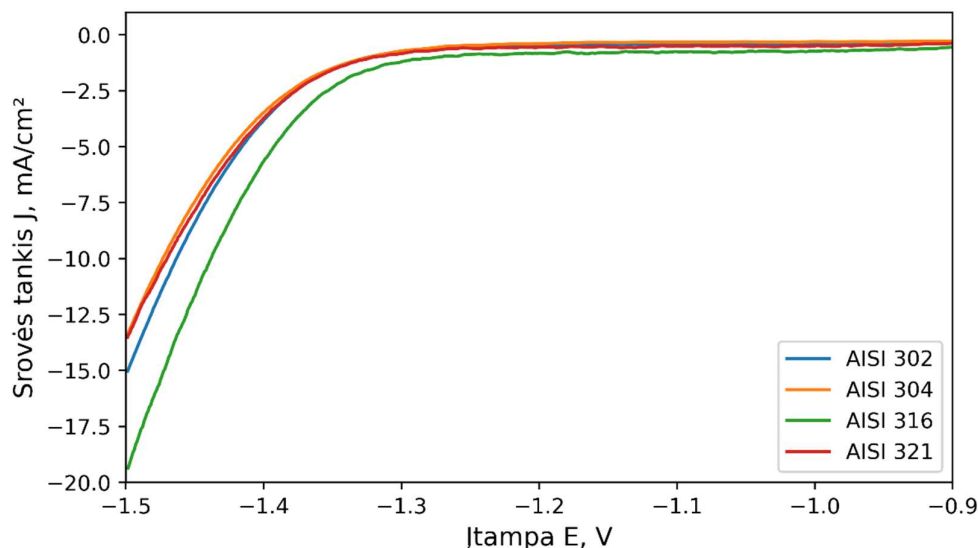
potencialo pokyčiai, kurie gali būti siejami su paviršiaus struktūros pokyčiais. Tiriant nerūdijančio plieno pokyčius vandens elektrolizės metu gauta, kad įvairių KOH koncentracijų sąlygomis pastebimas ryškus elektrodo paviršiaus sudėties pokytis. Remiantis literatūroje rastais rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopijos (XPS) paviršiaus analizės duomenimis, sudaroma išvada, kad nerūdijančio plieno elektrodą aktyvavus 1M KOH elektrolitu, jo paviršiuje Ni koncentracija išauga iki 40%. Tai yra paaiškinama Fe ir Cr oksidų, esančių elektrodo-elektrolito sąlyčio paviršiuje, tolimesne oksidacija ir ištirpimu elektrolite, kai tuo metu Ni suformuoja stabilų oksido paviršių. Vandens oksidacijos viršįtampio mažėjimas yra siejamas su padidėjusiu Ni kiekiu. [24]



**2.7 pav.** Anodinės chronopotentiometrinės kreivės skirtingiems AISI markės nerūdijančio plieno elektrodams esant 10 mA/cm<sup>2</sup> srovės tankiui. Elektrolitas – 1 mol/l KOH vandeninis tirpalas

### 2.2.2. AISI markės plienų elektrokatalizinis aktyvumas vandenilio išsiskyrimo reakcijoje

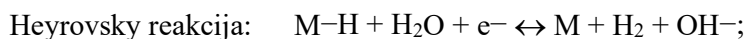
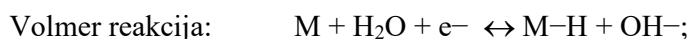
2.8 paveiksle pateiktos būdingosios katodinės voltamperogramos, gautos skirtingų AISI markių nerūdijančio plieno elektrodus poliarizuojant 1 mol/l KOH vandeniniame tirpale. Bandymų metu potencialas buvo keičiamas nuo 0 iki -1,5 V esant 20 mV/s potencialo skleidimo greičiui. Iš pateiktųjų eksperimentinių duomenų matyti, kad visų plienų bandinių atveju stebimas žymus katodinės srovės padidėjimas didesnių kaip -1,3 V potencialų sąlygomis. Tai gali būti siejama su elektrocheminiu vandenilio išsiskyrimu. Pastebėtina, kad skirtingų markių plieno bandiniams yra užfiksuotas skirtingas elektrokatalizinis aktyvumas, kuris išsidėsto tokia seka: AISI316 > AISI302 > AISI304 ~ AISI321. Kaip ir deguonies išsiskyrimo atveju, didžiausias aktyvumas būdingas AISI316 markės plieniui.



**2.8 pav.** Katodinės tiesinio skleidimo voltamperometrijos kreivės, gautos skirtingų AISI markių nerūdijančio plieno elektrodų potencialą skleidžiant 20 mV/s greičiu 1 mol/l KOH vandeniniame tirpale

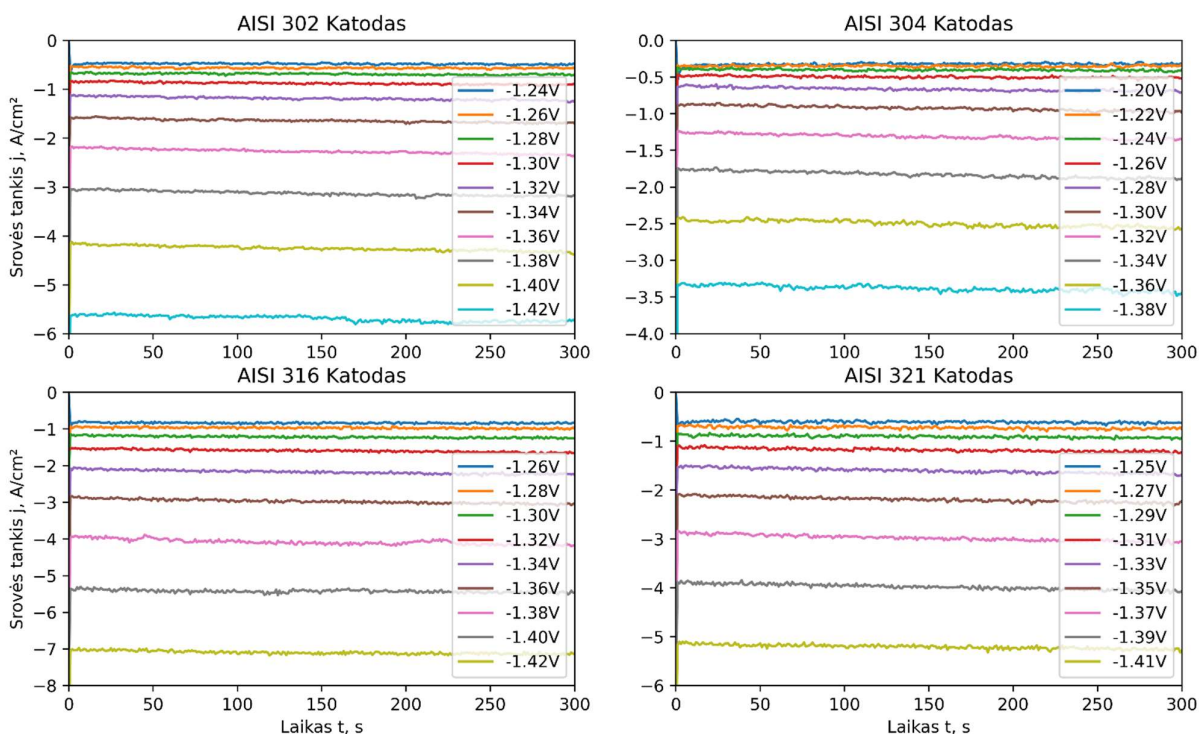
Kaip ir deguonies išsiskyrimo reakcijos atveju, siekiant apskaičiuoti Tafelio lygties konstantos b vertes vandenilio išsiskyrimo reakcijai, buvo registruojamos chronoamperometrinės kreivės, gautos matuojant katodinės srovės tankio kitimą 5 min esant pastoviam elektrodo potencialui. Potencialas buvo keičiamas nuo -1,2 iki -1,42 V intervale 0,01–0,02 V žingsniu. Gauti eksperimento duomenys skirtingų plienų markių atveju pateikti 3.8 paveiksle. Jie panaudoti skaičiavimuose sudarant pusiau logaritmines Tafelio lygties priklausomybes (2.10 pav.) apskaičiuojant konstantos b vertes.

Vandens elektrocheminės redukcijos mechanizmas šarminiuose tirpaluose yra aprašomas tokiais procesais [21]:



čia M nurodo paviršiaus aktyvųjį centrą. Kiekviena iš šių stadijų gali nulemti bendrą proceso greitį, todėl kinetinių matavimų tikslas yra identifikuoti lėčiausiai vykstančią reakciją.

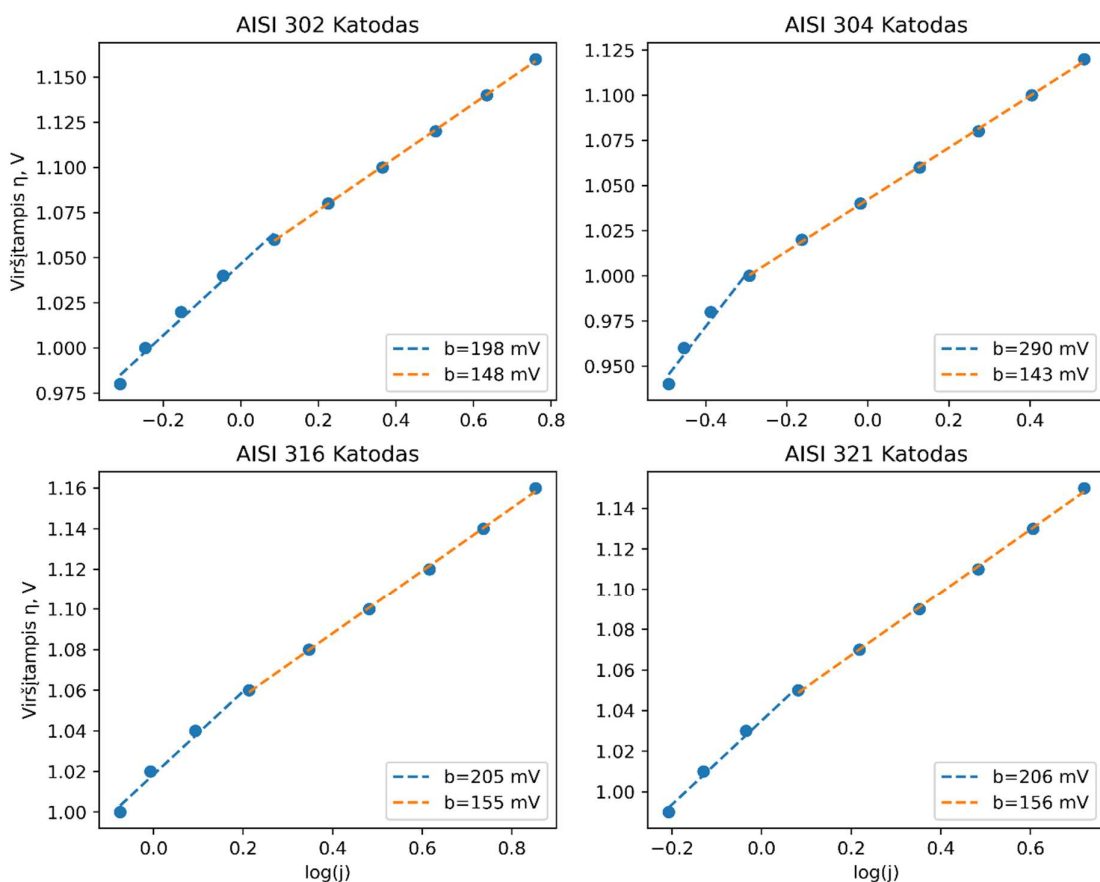




**2.9 pav.** AISI markės nerūdijančių plienų katodinės chronoamperometrinės kreivės. Elektrolitas – 1 mol/l KOH vandeninis tirpalas

Visuotinai priimta, kad Tafelio lygties konstantos Volmer, Heyrovsky ir Tafel stadijoms yra atitinkamai lygios 120, 40 ir 30 mV/deg. Tačiau reikia pažymėti, kad šios vertės labai priklauso nuo tarpinių junginių koncentracijos elektrokatalizatoriaus paviršiuje (elektrokatalizatoriaus padengimo jomis laipsnio), todėl teoriniai skaičiavimai rodo, kad Heyrovsky procesas, kaip greitį limituojantis, gali įgyti 120 mV/deg vertes kuomet  $\theta_H > 0,6$ . Tai reiškia, kad 120 mV/deg Tafelio lygties konstantos vertė negali būti visuomet tiesioginiai siejama su Volmer stadija. Be to, teorinės 30, 40 ir 120 mV/deg Tafelio konstantos vertės nėra gaunamos tais atvejais, jeigu nagrinėjamas viršįtampių intervalas yra nedidelis, tuomet gautų rezultatų interpretavimas susijęs su didelėmis paklaidomis, tuo pačiu neteisingu lėčiausios stadijos nustatymu.

Šiame darbe apskaičiuotos konstantos  $b$  vertės buvo didesnės nei 120 mV/deg visiems tirtiems plienų bandiniams (2.3 lentelė). Tai gali būti siejama su apsunkinta vandenilio išsiskyrimo kinetika šarminėmis sąlygomis. Svarbus Volmer reakcijos produktas šarminėje terpėje yra hidroksido anijonas, kuris padidina lokalią pH vertę ir taip apsunkina vandens disociacijos procesą. Norint pašalinti hidroksido anijonus iš dvigubojo sluoksnio, dažniausiai pasitelkiamos Luiso rūgštys, taip pagerinant vandenilio išsiskyrimo procesą. [25]



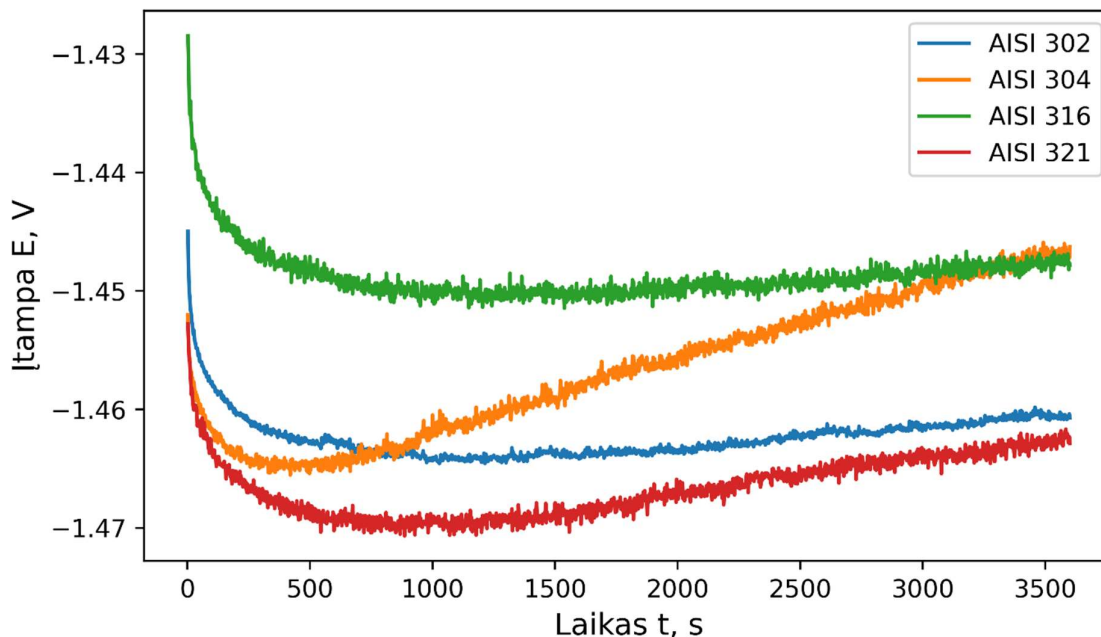
**2.10 pav.** Tafelio lygties priklausomybės, gautos skaičiavimams naudojant 2.9 paveiksle pateiktus eksperimentinius duomenis

**2.4 lentelė.** Apskaičiuotos Tafelio lygties konstantos b vertės vandenilio išsiskyrimo reakcijai skirtingų viršįtampių η sąlygomis

Plieno markė	Konstantos b vertės, mV/deg	
AISI302	198 esant η = 0,98-1,06 V	148 esant η = 1,06-1,16 V
AISI 304	290 esant η = 0,94-1,00 V	143 esant η = 1,00-1,12 V
AISI 316	204 esant η = 1,00-1,06 V	155 esant η = 1,06-1,16 V
AISI 321	206 esant η = 1,00-1,05 V	156 esant η = 1,05-1,15 V

Kaip ir vandens anodinės oksidacijos atveju, buvo svarbu įvertinti elektrokatalizatorių ilgalaikį stabilumą, todėl tuo tikslu buvo vykdoma 1 valandos trukmės vandens katodinė redukcija siekiant įvertinti elektrolizės potencialo pokyčius esant pastoviam vandenilio išsiskyrimo greičiui (10 mA/cm<sup>2</sup>). Gauti rezultatai pateikti 2.11 paveiksle. Iš jų matyti, kad 1 mol/l KOH vandeniniame tirpale didžiausias elektrokatalizinis aktyvumas vandenilio išsiskyrimo reakcijoje yra būdingas AISI316

plienui. Kaip ir vandens anodinės oksidacijos atveju, užfiksuoti elektrolizės potencialo pokyčiai AISI302 ir AISI304 plienams. Šie pokyčiai stebimi greičiausiai dėl Ni koncentracijos padidėjimo nerūdijančio plieno elektrodo paviršiuje [24].



**2.11 pav.** Katodinės chronopotentiometrinės kreivės skirtingiems AISI markės nerūdijančio plieno elektrodams esant  $10 \text{ mA/cm}^2$  srovės tankiui. Elektrolitas –  $1 \text{ mol/l KOH}$  vandeninis tirpalas

Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, kad didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu, stabilumu ir tuo pačiu praktiniu pritaikomumu perspektyviausias yra AISI316 markės plienas.

2.5 lentelėje palyginimui pateikti kitų autorių darbuose gauti vandens šarminės elektrolizės parametrai, gauti tiriant įvairių plienų aktyvumą.

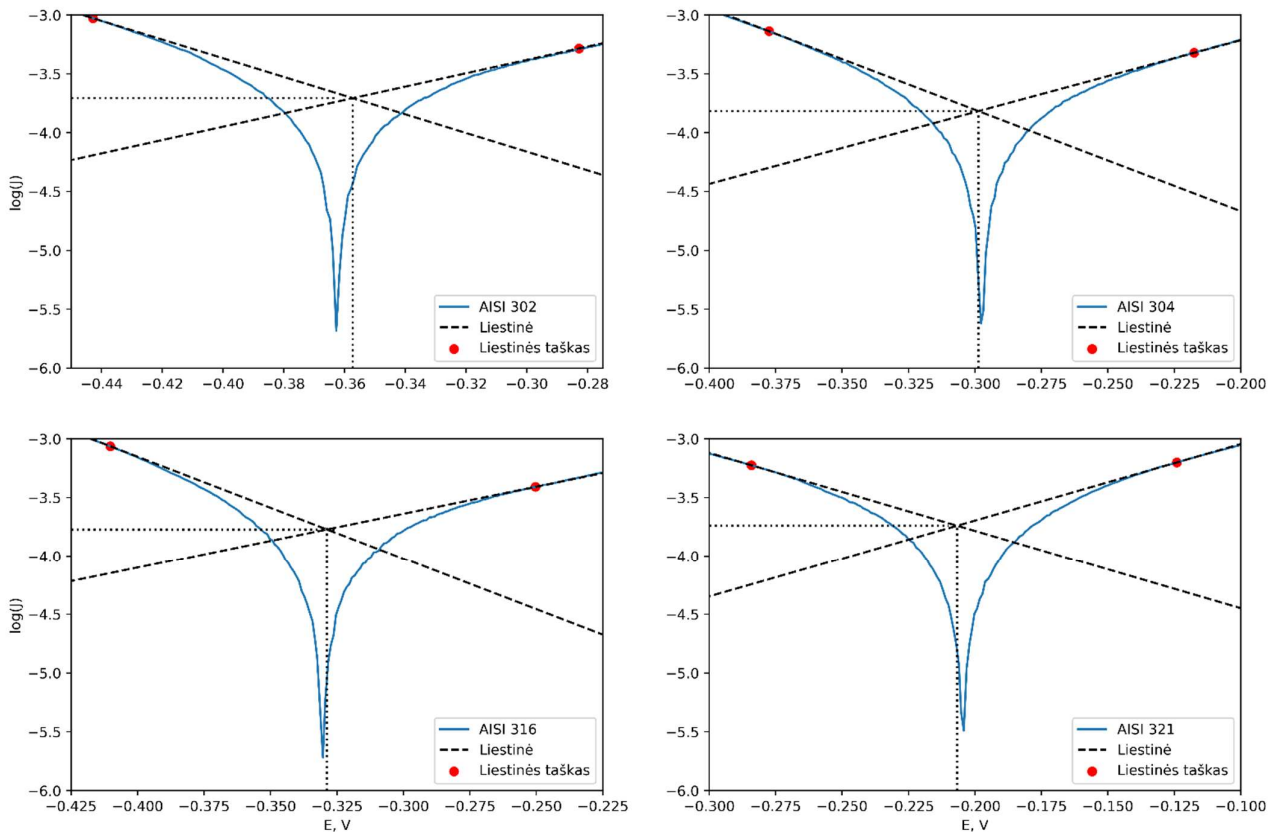
**2.5 lentelė** Literatūroje pateikti duomenys apie Tafelio lygties konstantos b vertes vandenilio ir deguonies išsiskyrimo reakcijoms naudojant nerūdijančio plieno elektrodus

Deguonies išsiskyrimo reakcija				
Plienas	Naudotas elektrolitas	Konstantos b vertė, mV/deg	Viršįtampis $\eta$ , mV	Literatūros šaltinis
AISI 316	1 M KOH	40-50	320-360	[24,26,27]
	1 M NaOH	49	430-485	[28]
AISI 304	1M KOH	51-68	323-400	[29]
	1 M NaOH	46	420-480	[28]
Vandenilio išsiskyrimo reakcija				
AISI 316	0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	143	374	[30]

	3.5% NaCl	110	352	[31]
	10% HCl	110 - 195	462	[32]
	1 M KOH	207	-	[33]

### 2.2.3. Plienų korozijos greičio įvertinimas

2.12 paveiksle pateiktos potenciodinaminės poliarizacijos kreivės, gautos skirtingų AISI markių nerūdijančio plieno elektrodų panardintų 1M KOH vandeniniame tirpale, korozijai tirti. Bandymų metu potencialas buvo keičiamas nuo -0,1 iki -0,5 V esant 2 mV/s potencialo pokyčio greičiui. Iš pateiktųjų eksperimentinių kreivių buvo nustatytos korozijos srovės tankio vertės  $I_{corr}$ . Nuo pasirinktų taškų, maždaug  $\pm 80$ mV atstumu nuo kreivės smailės, brėžiamos dvi liestinės, kurių susikirtimo taškas nurodo to bandinio korozijos įtampos ir potencialo vertes. Korozijos srovės vertės pateiktos 2.6 lentelėje.



2.12 pav. Potenciodinaminės poliarizacijos kreivės skirtingų AISI markės nerūdijančio plieno elektrodų korozijos nustatymas 1M KOH elektrolite.

Turint korozijos srovės vertes, toliau skaičiuojama korozijos greitis  $v_{\text{corr}}$ , naudojant šią formulę:

$$v_{\text{corr}} = \frac{I_{\text{corr}} \cdot K \cdot EW}{d \cdot A} \quad (3.7)$$

čia  $I_{\text{corr}}$  – korozijos srovė, A; K – vienetų konstanta, 3272 mm/(A cm metai); EW – masės ekvivalentas, g/ekv; d – tankis, g/cm<sup>3</sup>; A – bandinio plotas, cm<sup>2</sup>.

Skaičiuojant buvo priimta prielaida, kad korozijos metu, koroduoja tik pliene esanti geležis, todėl šiems bandiniams naudotas masės ekvivalentas yra 27,9 g/ekv.

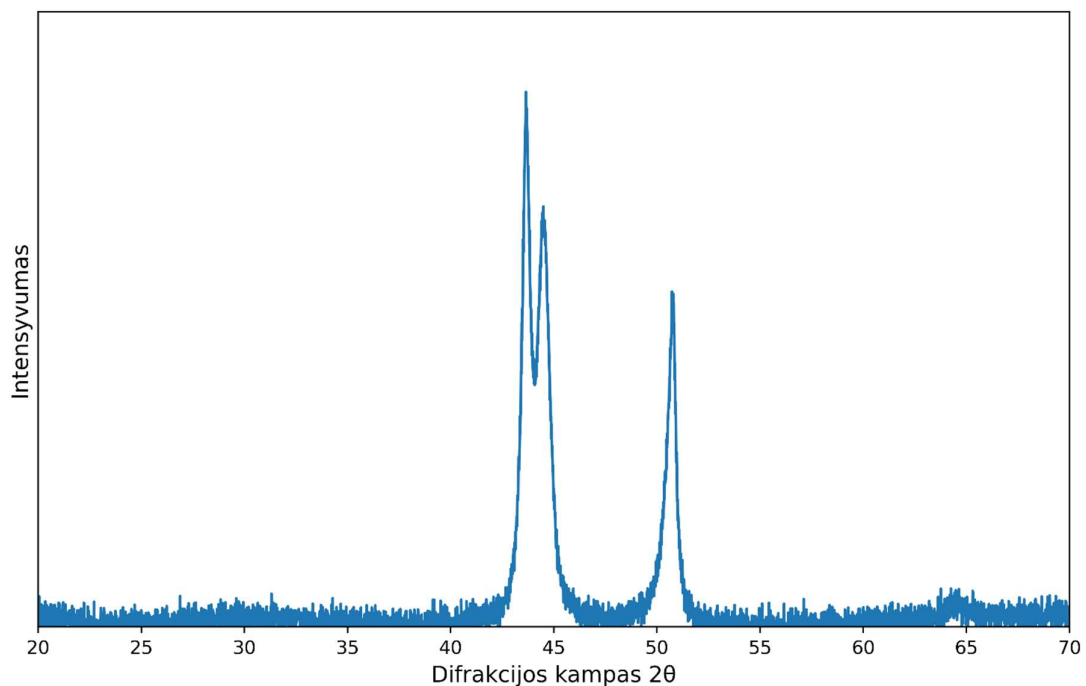
**2.6 lentelė.** Nustatytos korozijos srovės vertės ir apskaičiuoti korozijos greičio rezultatai skirtingiems AISI markės plienams.

Plieno markė	Korozijos srovės tankis $I_{\text{corr}}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Korozijos greitis $v_{\text{corr}}$ , $\mu\text{m}/\text{metus}$
AISI302	0,20	0,57
AISI 304	0,15	0,44
AISI 316	0,17	0,48
AISI 321	0,18	0,53

Iš 2.6 lentelės pateiktų duomenų matoma, kad skirtingų markių plieno bandiniams yra nustatytas skirtingas korozijos greitis, kuris išsidėsto tokia seka: AISI302 > AISI321 > AISI316 > AISI304. Nors ir AISI 304 plienas pasižymi mažiausiu korozijos greičiu, tačiau anksčiau aptartuose rezultatuose šis plienas nepasižymi geru stabilumu. Todėl šiuo atveju, AISI 316 nerūdijantis plienas yra pranašesnis elektrodas, dėl savo gero stabilumo ir korozijos atsparumo balanso.

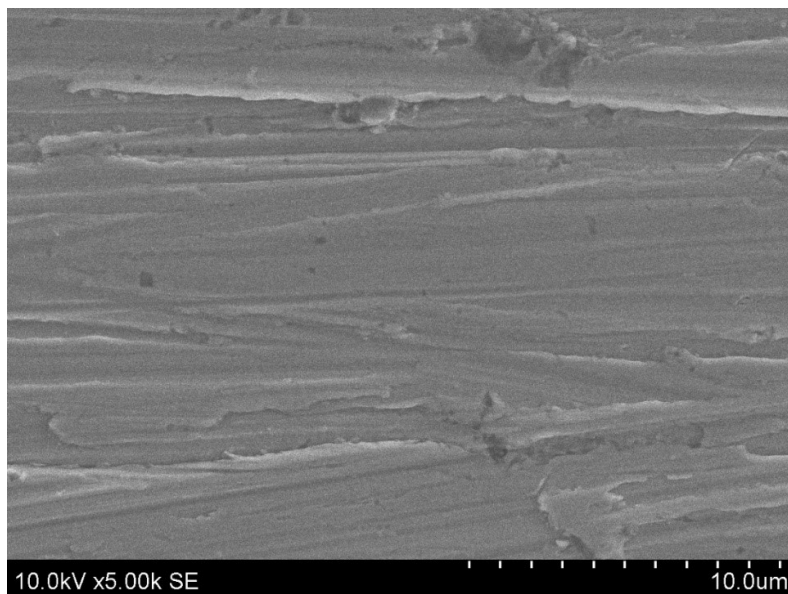
#### 2.2.4. AISI316 struktūra ir sudėtis

AISI 316 markės nerūdijančio plieno bandiniui buvo atlikta struktūros ir paviršiaus analizė, naudojant skenuojančių elektronų mikroskopu (SEM) ir rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) metodais. Kaip matoma 2.13 paveiksle, difrakcijos spektre aptikti trys ryškios smailės. Remiantis literatūros duomenis, nustatyta, kad dvi smailės ties 43,7° ir 50,8° 2 $\theta$  kampais nurodo austenito fazės būvimą lydinyje. Austenitas, dar kitaip žinomas kaip gama fazės geležis ( $\gamma$ -Fe), pasižyminti FCC (angl. face-centered cubic) tipo kristaline struktūra ir yra dažnai aptinkama nerūdijančiame pliene. Šios smailės atitinka (111) ir (200) Milerio indekso kristalines plokštumas. Šios fazės būvimas yra susietas su geru korozijos atsparumu, aukštu elastingumu ir puikiu tvirtumu. Likusi difrakcijos smailė ties 44,6° 2 $\theta$  kampu atitinka ferito (110) kristalinę plokštumą. Feritas ( $\alpha$ -Fe fazė) pasižymi BCC (angl. body-centered cubic) kristaline struktūra. Ferito fazė lydiniams prideda pagerintą stiprumą ir magnetines savybes. Verta paminėti, kad smailės užuomazga matoma ties 65°, dažniausiai priskiriama ferito (200) kristalinei plokštumai. Austenito ir ferito fazių būvimas AISI316 lydinyje, suteikia šiam plienui mikrostruktūrą, kuri pasižymi puikiu mechaninių savybių ir atsparumo korozijai balansu. [34]



**2.13 pav.** AISI316 nerūdijančio plieno difrakcijos spektras atliktas naudojant rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) spektrometrą.

Lyginant su literatūroje randamomis AISI316 plieno SEM paviršiaus nuotraukomis, tiriamas bandinys pasižymi ganėtinai lygiu paviršiumi (žr. 2.14 pav.). Paviršiuje stebimos mikrostruktūros panašios į bėgius, tokios struktūros yra būdingos bet kokiam įrankiais apdirbtam metalo paviršiui. Taip pat vietose galima pastebėti deformacijų, kurios galimai sukeltos dėl oksidų susidarymo. [24,35]



**2.14 pav.** AISI316 nerūdijančio plieno SEM nuotrauka

Literatūroje randamos AISI 316 plieno paviršiaus sudėties analizės atliekamos Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos (XPS) pagalba. Tiriant trijų didžiausių plieno dalį sudarančių metalų kompoziciją paviršiuje, pastebėta, kad neapdirbtas AISI316 pasižymi 87% Fe ir 13% Cr, kai tuo tarpu Ni neaptinkamas, nors tai yra antras didžiausiais plieno komponentas (žr. 3.4 lentelę)[24]. Eksperimento metu, pastebėta, kad elektrodą aktyvavus KOH šarmo tirpale, Ni kiekis paviršiuje drastiškai padidėja, dėl Ni sudaromų stabilių oksidų, palyginus su Fe ir Cr. Didinat KOH koncentraciją, Ni paviršiaus dalis išauga net iki 72%. Buvo pastebėta, kad su Ni paviršiaus dalies išaugimu, O<sub>2</sub> išsiskyrimo reakcijos viršitampis mažėja. [24]

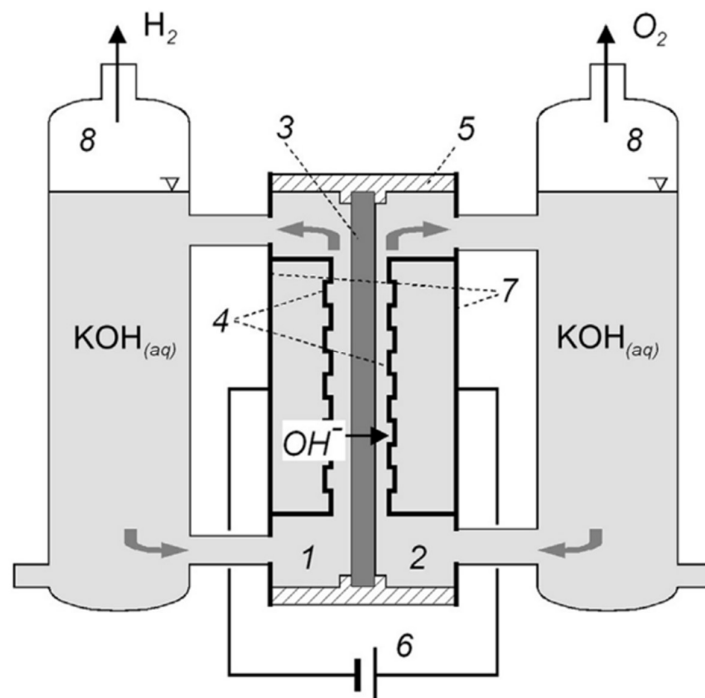
### 3. Inžinerinė dalis

#### 3.1. Šarminės vandens elektrolizės technologinė schema

Lietuvoje iki šiol pramoninės šarminės vandens elektrolizės technologija nėra įdiegta, todėl šiame skyriuje pateikiama principinė technologinė schema ir techno-ekonominiai rodikliai, remiantis literatūros duomenimis.

Šarminiai vandens elektrolizeriai pramonėje pritaikomi jau daugiau nei šimtmetį, ir iki šiol šis procesas išlieka dominuojantis vandens elektrolizės rinkoje. Tipiškai naudojamas elektrolitas sudaromas iš 20% - 40% koncentracijos kalio hidroksido KOH tirpalo. Nors darbinės sąlygos paprastai yra 323-353 K temperatūra atmosferiniame slėgyje, tačiau rinkoje taip pat randama komercinių sistemų, kurios veikia net iki 1,5 MPa slėgio. [36]

Šarminės elektrolizės celės schema pateikiama 3.1 paveiksle. Dvi celės sritys yra atskirtos  $\text{OH}^-$  jonams laidžia diafragma. Šiose celėse naudojami elektrodai yra pagaminti iš pralaidžių metalinių lakštų su porėtu paviršiumi ir yra pritvirtinti arti diafragmos. Dažnas trūkumas yra padidėjęs elektriniai nuotoliai ir aukštas viršitampis, todėl naudojami naujausios kartos „nulinio tarpelio“ elektrodai. Jie susideda iš pralaidžių plokščių su porėtu ir aktyvintu paviršiumi pritvirtintu prie diafragmos. Celių storis svyruoja nuo 10 iki 50 mm, priklausomai nuo celės ploto, kuris gali būti iki 4 m<sup>2</sup>. Dideli celių plotai dažnai sukelia sunkumus išgaunant dujas proceso metu, ypač esant atmosferiniam darbo režimui. [36]

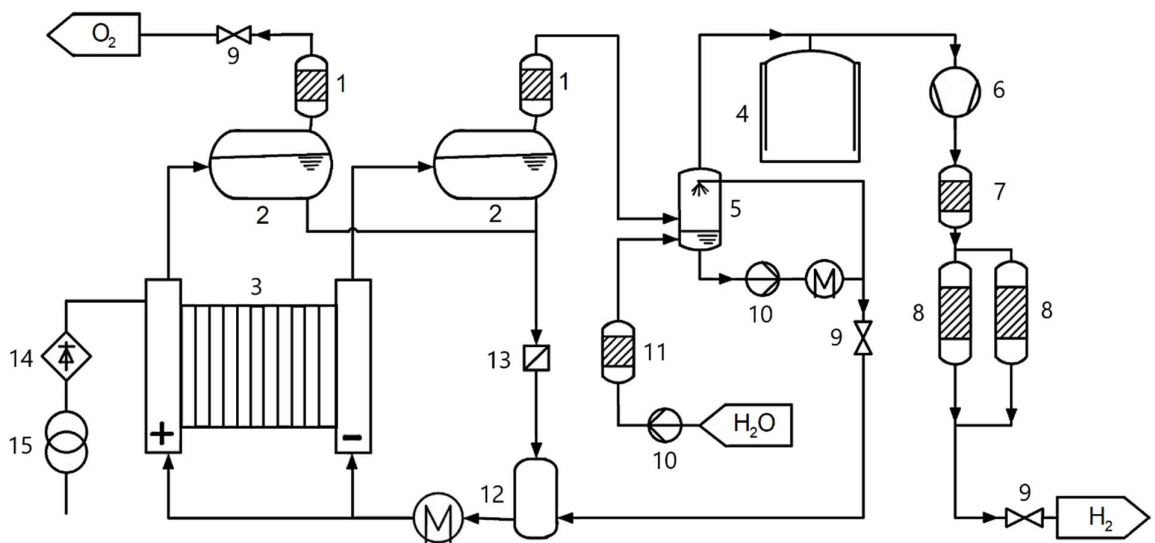


**3.1 pav.** Supaprastinta šarminės elektrolizės celės schema. (1) Anodinis ir (2) katodinis skyriai, (3) diafragma, (4) elektrodai, (5) rėmas, (6) elektros šaltinis, (7) celės sienos, (8) dujų separatoriai. [36]

Likusią sistemą apima keletas papildomų komponentų, prietaisų ir valdymo įrenginių. Pagrindinis sistemos išdėstymas šarminiam elektrolizeriui, veikiančiam (beveik) atmosferinėmis sąlygomis pateiktas 3.2 pav. . Sistemos maitinimo elektronika susideda iš transformatoriaus (3.2 pav. 15) ir



elektros lygintuvas (3.2 pav. 14), kurie paverčia ateinančią kintamąją elektros srovę į reguliuojamą nuolatinę elektros srovę. Elektrolizės proceso metu elektrolitas su produktu pastoviai tiekiamas į dujų/vandens atskyrimo įrenginius, separatorius (3.2 pav. 2). Toliau, atskirto nuo elektrolito, dujų srautas keliauja per rūko filtrą (3.2 pav. 1), siekiant pašalinti smulkius KOH elektrolito lašelius iš dujų produkto ir gražinti elektrolito likutį į cirkuliaciją. Vandenilio surinkimo sistemoje, likęs KOH yra išplaunamas dujų valymo įrenginyje (3.2 pav. 5). Po to elektrolitas iš abiejų pusių, po atskyrimo įrenginių (3.2 pav. 2), yra surenkamas, filtruojamas nuo priemaišos ir galiausiai gražinamas į sistemos cirkuliaciją. Vandens tiekimo sistema su siurbliu (3.2 pav. 10) yra naudojami, norint palaikyti pastovią šarminio tirpalo koncentraciją, naudojant dejonizuotą vandenį (3.2 pav. 11). Tokioms sistemoms būdinga naudoti cirkuliacinį siurblį, norint pagerinti skysčio tėkmę proceso metu, tačiau šarminiams elektrolizeriams dažniausiai jie yra nenaudojami, dėl ekonominių priežasčių. Žemo slėgio vandenilio dujų talpykla (3.2 pav. 4) įdiegta siekiant užtikrinti pastovų vandenilio srautą tolimesniam jo valymui. [36]



**3.2 pav.** Tipinės šarminės vandens elektrolizės sistemos technologinė schema su H<sub>2</sub> dujų gryninimu. (1) Rūko filtras, (2) Dujų separatorius, (3) Šarminis elektrolizeris, (4) Dujų laikymo talpa, (5) Dujų plautuvas, (6) Žemo slėgio kompresorius, (7) katalizatorius O<sub>2</sub> šalinti (8) Džiovinuvas, (9) Valdymo sklendė, (10) Vandens tiekimo siurblys, (11) Vandens gryninimas, (12) KOH šarmo talpa, (13) Filtras, (14) Elektros lygintuvas, (15) Transformatorius. [36]

Be papildomo dujų valymo, vandenilio ir deguonies tipinė grynumo norma yra nuo 99,8% iki 99,9% ir nuo 99,3% iki 99,8% atitinkamai. Todėl po H<sub>2</sub> dujų surinkimo, sistemoje dažnai įrengiama papildoma stadija skirta šių dujų gryninimui. Pirmame etape deguonies priemaišos H<sub>2</sub> dujose sumažinamas iki mažiau nei 10 ppm kiekio, tai pasiekama katalizinės reakcijos pagalba (3.2 pav. 7). Antrame etape vyksta vandenilio išdžiovinamo procesas, pasiekiamas rasos taškas ir pašalinama drėgmė adsorbcijos kolonose (3.2 pav. 8). Šiame etape, dujų džiovinimas reikalauja nemažai energijos sąnaudų. Šių procesų dėka galutinis išgauto vandenilio grynumas gali siekti net 99.999%.

Šarminio elektrolizerio elektros energijos suvartojimas vandenilio gamybos pajėgumui siekiant virš 10 Nm<sup>3</sup>/h (Nm<sup>3</sup> = m<sup>3</sup> n.s.) yra apie 4,1-6,0 kWh/N-m<sup>3</sup>, esant 60 - 88% energijos naudojimo efektyvumui.

### 3.2. Techno-ekonominis vertinimas

3.1 lentelėje pateikti apibendrinti duomenys gamintojų skelbiamą elektrolizerių efektyvumą ir kitus parametrus. Įvertinus juos, skaičiavimuose buvo pasirinkti tokie šarminio elektrolizerio darbiniai parametrai:

- Elektrolizerio darbinės sąlygos: 80°C temperatūra ir 0,5 A/cm<sup>2</sup> srovės tankis;
- 1 MW galios šarminis elektrolizerio našumas – 200 Nm<sup>3</sup>/h arba 18 kg/h H<sub>2</sub> dujų;
- Energijos sąnaudos 1 kg H<sub>2</sub> pagaminti yra apie 50 kWh/kg (skaičiuojant energijos sąnaudas reikalingas tik elektrolizės procesui, bet neįvertinant energiją reikalingą pagalbiniams aparatams). [37]

**3.1 lentelė.** Žaliojo vandenilio gamybos šarminės vandens elektrolizės technologijos parametrai. [37]

Parametrai	Vertė
Elektrolizės temperatūra, °C	70-90
Slėgis, bar	< 35
Srovės tankis, A/cm <sup>2</sup>	0,2-0,8
Gamybos pradžia nuo įrenginio įjungimo, min.	50
Nominalus modulio efektyvumas, %	50%-68
Modulio suvartojamos energijos kiekis, kWh/kg H <sub>2</sub>	47-66
Sistemos suvartojamos energijos kiekis, kWh/kg H <sub>2</sub>	50-78
Modulio nominali galia, MW	1
Modulio pagaminamas H <sub>2</sub> kiekis, Nm <sup>3</sup> /h	200
Elektrodo plotas, cm <sup>2</sup>	10 000-30 000
Tarnavimo laikas, val.	60 000
Investicinė kaina, Eur/kW	500-1000

**3.2 lentelė.** Pasirinkto pramoninio elektrolizerio našumo techno-ekonominiai skaičiavimai

Modulio suvartojamos energijos kiekis, kWh/kg H <sub>2</sub>	50
1 MW galios elektrolizerio našumas, kg/val.	18
Norimas H <sub>2</sub> gamybos našumas, kg/val. H <sub>2</sub>	1 000
Elektrolizerio galia reikalinga gaminti 1 t/val. H <sub>2</sub> , MW	56
Pagaminto H <sub>2</sub> kiekis per metus, t	8000
Energijos sąnaudos, reikalingos pagaminti 8000 t/metus H <sub>2</sub> , GWh	400

Remiantis Tarptautinės atsinaujinančios energijos agentūros (IRENA) duomenimis atliktas įvertinimas, kad reikalingos investicijos kiekis 56 MW galios šarminiam elektrolizeriui yra apie 0,41 mln. €/MW. Tačiau norint patenkinti ir energijos sąnaudas reikalingas norimam H<sub>2</sub> dujų kiekiui pagaminti per metus, reikalingos dar papildomos investicijos. Žaliojo vandenilio gamybai reikalinga energija iš atsinaujinančių šaltinių, iš kurių vėjo energetika yra pati patikimiausia. Pagal Lietuvos vėjo elektrinių asociacijos (Lvea) paskelbtą statistiką 2022 metais Lietuvoje vėjo elektrinėse buvo pagaminta 1,52 TWh elektros. Palyginus tai, su energijos sąnaudomis reikalingomis apgaminti 8000t H<sub>2</sub> per metus, jos sudarytų net apie 25% 2022 metais sugeneruotos vėjo energijos visoje Lietuvoje. Tai reikalautų apie naujų 156 MW galios vėjo elektrinių instaliacijos, norint patenkinti žaliojo vandenilio gamybos mastams. Verta atkreipti dėmesį, kad šie skaičiavimai atlikti atsižvelgiant tiktais į pačio elektrolizerio sąnaudas. Likusios sistemos įrangos energijos sąnaudos gali siekti net iki 55% galutinės žaliojo vandeninio gamyklos energijos sąnaudų. [37]

## 4. Darbuotojų sauga ir sveikata

### 4.1. Vandenilio keliami pavojai

Vandenilis kelia nemaža grėsmės žmogaus saugumui, kaip potenciali detonacija ir gaisras dujoms susimaišius su oru arba kaip dusinančios dujos, esant grynoje būsenoje. Taip pat skystasis vandenilis yra kriogeninis agentas ir pasižymi pavojais, būdingais labai šaltiems skysčiams. Vandeniliui būdingas tirpimas daugelyje metalų ir tuo pačiu nutekėjimas. Tai sukelia vandenilinį metalų trapumą, ko pasekoje susidaro įtrūkimai ir sproginiai. Vandenilio nutekėjimas į deguonies turinčia atmosferą gali sukelti sproginį. Dar verta paminėti, kad vandenilio liepsna, nors esanti labai karšta, yra beveik nematoma plika akimi, kas gali sukelti netyčinius nudegimus. Vandenilio saugos informacija pateikiama 4.1 lentelėje.

**4.1 lentelė.** Vandenilio klasifikavimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP) [38, 39]

Pavojingumo klasė	Pavojingumo frazė
Degios dujos	H220: Ypač degios dujos.
Suspaustos dujos	H280: Turi slėgio veikiamų dujų, kaitinant gali sprogti

4.1 paveiksle pateikiami vandenilio laikymo bei transportavimo talpų įspėjamieji ženklai [38].



**4.1 pav.** Vandenilio saugos ženklai [38]

### 4.2. Apsaugos ir prevencinės priemonės





Nelaimingų atsitikimų išvengti galima tinkamai susipažinus su darbo priemonėmis ir naudojamomis medžiagomis. Svarbi tinkama darbuotojų kvalifikacija bei apmokymas. Prieš pradėdami darbą jie turi būti apmokomi jų darbo srityje, susipažinti su bendrąja darbo sauga. Avarines situacijas imituojančios pratybos leidžia pasiruošti ir greičiau sureaguoti į kilusią grėsmę ir efektyviau likviduoti jos padarinius. Gamybinės bei kitos įmonės dirbančios su pavojingomis cheminėmis medžiagomis privalo paruošti avarinius planus [40].

Slėginės talpos su pavojingomis medžiagomis turi būti registruojamos pavojingų įrenginių registre. Savininkas ar kitas atsakingas asmuo turi atlikti tokių talpų nuolatinę priežiūrą, paruošti juos periodiniam patikrinimui, nedelsiant pašalinti gedimus, dėl kurių gali kilti avarija [39].

Nors išsiliejimo tikimybė maža, reikia, atkreipti dėmesį, kad jo padariniai gali būti itin rimti, ypač tankiai apgyvendintose teritorijose. Todėl rekomenduojama vandenilį sandėliuoti atokiau nuo gyvenamųjų namų, ligoninių ar kitų įstaigų. Dėl nuotėkių kilę gaisrai ir sproginiai pavojų kelia palyginti nedidelėje teritorijoje Bandymuose naudotos pavojingos cheminės medžiagos

Bandymo metu buvo naudojamos šios pavojingos cheminės medžiagos: kalio hidroksidas ir acetonas bandinių paruošimui. Bandymų metu naudotų pavojingų cheminių medžiagų klasifikavimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP) pateikiamas 4.2 lentelėje.

**4.2 lentelė.** Bandymuose naudotos pavojingos medžiagos ir jų saugos duomenys

Cheminė medžiaga	Pavojingumo frazė	Atsargumo frazė	Išpėjamieji ženklai
Kalio hidroksidas	H290: Gali ėsdinti metalus. H302: Kenksminga prarijus. H314: Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.	P280: Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones P303+P361+P353: PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų) nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu [arba čiurkšle] P305+P351+P338 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis P310: Nedelsiant kreiptis į gydytoją	 
Acetonas	H225: Labai degūs skystis ir garai. H319: Sukelia smarkų akių dirginimą. H336: Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.	P210: Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, žiežirbų, atviros liepsnos, karštų paviršių. Nerūkyti. P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis P403+P233: Laikyti gerai vėdinamoje vietoje. Talpyklą laikyti sandariai uždarytą.	 

## Išvados

1. Literatūros duomenų analizė parodė, kad tiesioginė CO<sub>2</sub> elektrocheminė redukcija vandeniniuose tirpaluose yra lėtas procesas, o didžiausią potencialą turi skruzdžių rūgšties gamyba.
2. Ištirtos AISI markės nerūdijančių plienų elektrokatalizinės savybės KOH tirpaluose ir nustatyta, kad jų aktyvumas išsidėsto tokia seka: AISI316 > AISI302 > AISI304 ~ AISI321.
3. Įvertintas elektrocheminio deguonies susidarymo mechanizmas. Nustatyta, kad didesnių kaip 0,29 V viršįtampio sąlygomis limituojanti deguonies susidarymo stadija yra M=O junginių susidarymas, Tafelio konstantai  $b = 60-90$  mV/deg.
4. Eksperimentiškai ištyrus plienų korozijos greitį KOH tirpaluose nustatyta, kad mažiausia korozija būdinga AISI 304 ir AISI 316 markės plienams – apie 0,46 μm/metus.
5. Pateikta principinė technologinė šarminės vandens elektrolizės schema. Apskaičiuota, kad norint pagaminti 8 000 t H<sub>2</sub> per metus, reikalinga 56 MW galios elektrolizės sistema, kurios energijos sąnaudas gali siekti apie 400 GWh.

## Literatūros sąrašas

1. ARESTA, M. ir kt. Sud. *An Economy Based on Carbon Dioxide and Water: Potential of Large Scale Carbon Dioxide Utilization* [interaktyvus]. . Cham: Springer International Publishing, 2019. ISBN 978-3-030-15867-5.
2. YE, W. ir kt. A review on electrochemical synthesized copper-based catalysts for electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub>+ products. In *Chemical Engineering Journal* . 2021. Vol. 414, p. 128825. .
3. DUARAH, P. ir kt. Progress in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formic acid: A review on current trends and future prospects. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* . 2021. Vol. 9, no. 6, p. 106394. .
4. NOCITO, F. - DIBENEDETTO, A. Atmospheric CO<sub>2</sub> mitigation technologies: carbon capture utilization and storage. In *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* . 2020. Vol. 21, p. 34–43. .
5. JOUNY, M. ir kt. General Techno-Economic Analysis of CO<sub>2</sub> Electrolysis Systems. In *Industrial & Engineering Chemistry Research* . 2018. Vol. 57, no. 6, p. 2165–2177. .
6. LU, S. ir kt. Mass transfer effect to electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>: Electrode, electrocatalyst and electrolyte. In *Journal of Energy Storage* . 2022. Vol. 52, p. 104764. .
7. KUMAR, B. ir kt. Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>. In *Annual Review of Physical Chemistry* . 2012. Vol. 63, no. 1, p. 541–569. .
8. RESASCO, J. ir kt. Promoter Effects of Alkali Metal Cations on the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. In *Journal of the American Chemical Society* . 2017. Vol. 139, no. 32, p. 11277–11287. .
9. XIANG, H. ir kt. Enhanced selectivity of carbonaceous products from electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in aqueous media. In *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* . 2019. Vol. 30, p. 214–221. .
10. ZHANG, L. ir kt. Nanostructured Materials for Heterogeneous Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction and their Related Reaction Mechanisms. In *Angewandte Chemie International Edition* . 2017. Vol. 56, no. 38, p. 11326–11353. .
11. OGURA, K. ir kt. Selective formation of ethylene from CO<sub>2</sub> by catalytic electrolysis at a three-phase interface. In *Catalysis Today* . 2004. Vol. 98, no. 4, p. 515–521. .
12. LI, Q. ir kt. Energy storage through CO<sub>2</sub> electroreduction: A brief review of advanced Sn-based electrocatalysts and electrodes. In *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* . 2018. Vol. 27, p. 48–59. .
13. ZHANG, W. ir kt. Progress and Perspective of Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction for Renewable Carbonaceous Fuels and Chemicals. In *Advanced Science* . 2018. Vol. 5, no. 1, p. 1700275. .
14. ZHU, D.D. ir kt. Recent Advances in Inorganic Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide. In *Advanced Materials* . 2016. Vol. 28, no. 18, p. 3423–3452. .
15. WOLDU, A.R. ir kt. Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction (CO<sub>2</sub>RR) to multi-carbon products over copper-based catalysts. In *Coordination Chemistry Reviews* . 2022. Vol. 454, p. 214340. .
16. VASILEFF, A. ir kt. Surface and Interface Engineering in Copper-Based Bimetallic Materials for Selective CO<sub>2</sub> Electroreduction. In *Chem* . 2018. Vol. 4, no. 8, p. 1809–1831. .
17. GAWEL, A. ir kt. Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction - The macroscopic world of electrode design, reactor concepts & economic aspects. In *iScience* . 2022. Vol. 25, no. 4, p. 104011. .
18. SHIVA KUMAR, S. - LIM, H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. In *Energy Reports* . 2022. Vol. 8, p. 13793–13813. .
19. KOTHARI, R. ir kt. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* . 2008. Vol. 12, no. 2, p. 553–563. .
20. BARAUSKIENĖ, I. SYNTHESIS, STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF COBALT OXIDE FILMS. In . 2018. .
21. ANTIPIN, D. - RISCH, M. Calculation of the Tafel slope and reaction order of the oxygen evolution reaction between pH 12 and pH 14 for the adsorbate mechanism. In *Electrochemical Science Advances* [interaktyvus]. 2022. [žiūrėta 2023-05-11]. . Prieiga per internetą: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elsa.202100213>>.

22. ALOBAID, A. ir kt. Mechanism and Kinetics of HER and OER on NiFe LDH Films in an Alkaline Electrolyte. In *Journal of The Electrochemical Society* . 2018. Vol. 165, no. 15, p. J3395–J3404. .
23. LEE, K.-G. ir kt. Importance of Entropic Contribution to Electrochemical Water Oxidation Catalysis. In *ACS Energy Letters* . 2019. Vol. 4, no. 8, p. 1918–1929. .
24. ZAMANIZADEH, H.R. ir kt. Tailoring the oxide surface composition of stainless steel for improved OER performance in alkaline water electrolysis. In *Electrochimica Acta* . 2022. Vol. 424, p. 140561. .
25. ANANTHARAJ, S. Hydrogen evolution reaction on Pt and Ru in alkali with volmer-step promoters and electronic structure modulators. In *Current Opinion in Electrochemistry* . 2022. Vol. 33, p. 100961. .
26. KARTHIK, N. ir kt. Effect of femtosecond laser-texturing on the oxygen evolution reaction of the stainless-steel plate. In *Molecular Catalysis* . 2023. Vol. 541, p. 113072. .
27. LIU, Y. ir kt. Standing NiFe LDH nanosheets on stainless steel fibers felt: A synergistic impact on the oxygen evolution reaction (OER) for the water splitting. In *Catalysis Communications* . 2022. Vol. 164, p. 106425. .
28. LYU, X. ir kt. Investigation of oxygen evolution reaction with 316 and 304 stainless-steel mesh electrodes in natural seawater electrolysis. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* . 2023. Vol. 11, no. 3, p. 109667. .
29. WU, F. ir kt. Boosting OER activity of stainless steel by cathodic plasma surface modification. In *Journal of Materials Research and Technology* . 2021. Vol. 15, p. 6721–6725. .
30. KANG, H.E. ir kt. Characterization of CrAl coating on stainless steel bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. In *International Journal of Hydrogen Energy* . 2023. p. S0360319923010352. .
31. SALARVAND, V. ir kt. Microstructure and corrosion evaluation of as-built and heat-treated 316L stainless steel manufactured by laser powder bed fusion. In *Journal of Materials Research and Technology* . 2022. Vol. 18, p. 4104–4113. .
32. ALHARBI, A.F. ir kt. Stainless steel as gas evolving electrodes in water electrolysis: Enhancing the activity for hydrogen evolution reaction via electrodeposition of Co and CoP catalysts. In *International Journal of Hydrogen Energy* . 2023. p. S0360319923020335. .
33. GEBRESLASE, G.A. ir kt. NiCoP/CoP sponge-like structure grown on stainless steel mesh as a high-performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. In *Electrochimica Acta* . 2023. Vol. 438, p. 141538. .
34. CAI, Y. ir kt. A single-step fabrication approach for development of antimicrobial surfaces. In *Journal of Materials Processing Technology* . 2019. Vol. 271, p. 249–260. .
35. ZHAO, Y. ir kt. Erosion–corrosion behavior and corrosion resistance of AISI 316 stainless steel in flow jet impingement. In *Wear* . 2015. Vol. 328–329, p. 464–474. .
36. SMOLINKA, T. ir kt. Hydrogen Production from Renewable Energies—Electrolyzer Technologies. In *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing* [interaktyvus]. [s.l.]: Elsevier, 2015. p. 103–128. [žiūrėta 2023-05-28]. ISBN 978-0-444-62616-5 Prieiga per internetą: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444626165000085>>.
37. IRENA (2020), Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5°C Climate Goal, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. [žiūrėta 2023-05-28]. ISBN: 978-92-9260-295-6. Prieiga per internetą: < [https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Dec/IRENA\\_Green\\_hydrogen\\_cost\\_2020.pdf](https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Dec/IRENA_Green_hydrogen_cost_2020.pdf) >
38. Gaschema. SAUGOS DUOMENŲ LAPAS Vandenilis. 2012. [žiūrėta 2023-06-05]. Prieiga per: [https://gaschema.lt/wp-content/uploads/2020/06/H2-5.0\\_LT.pdf](https://gaschema.lt/wp-content/uploads/2020/06/H2-5.0_LT.pdf)
39. LR Seimas. 403 Dėl Slėginių indų priežiūros taisyklių patvirtinimo. LRS. [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-01-03]. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.196494>



40. Lifosa. Civilinė sauga. Lifosa [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-12-25]. Prieiga per internetą: <https://www.lifosa.com/socialine-atsakomybe/sauga/civiline-saug>