



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

ZrN dangų ant AISI304 markės nerūdijančio plieno sintezė, struktūra ir elektrokatalizinis aktyvumas

Baigiamasis magistro projektas

Rugilė Jurgelionytė

Projekto autorė

Prof. dr. Eugenijus Valatka

Vadovas

Kaunas, 2025



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**ZrN dangu ant AISI304 markės nerūdijančio plieno sintezė,
struktūra ir elektrokatalizinis aktyvumas**

Baigiamasis magistro projektas

Rugilė Jurgelionytė

Projekto autorė

Prof. dr. Eugenijus Valatka

Vadovas

Doc. dr. Agnė Šulčiūtė

Recenzentė

Kaunas, 2025



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Rugilė Jurgelionytė

ZrN dangų ant AISI304 markės nerūdijančio plieno sintezė, struktūra ir elektrokatalizinis aktyvumas

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.

Rugilė Jurgelionytė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanė
prof. dr. Vaida Kitrytė-Syrpa

Suderinta:
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros
vedėja doc. dr. Kristina Kantminienė
2025 m. vasario mėn. 3 d.

Dekanės potvarkis Nr. V25-02-22
2025 m. gegužės mėn. 20 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema ZrN dangų ant AISI304 markės nerūdijančio plieno sintezė, struktūra ir elektrokatalizinis aktyvumas

Darbo tikslas ir
uždaviniai

Darbo tikslas: pagaminti cirkonio nitrido (ZrN) plonasluoksnes dangas ant plieno, ištirti jų elektrocheminį aktyvumą šarminiuose vandeniniuose tirpaluose ir įvertinti pagrindinius vandenilio gamybos šarminės elektrolizės metodu technologinius parametrus.

Darbo tikslui pasiekti buvo iškelti tokie uždaviniai:

1. magnetroninio dulkinimo metodu suformuoti ZrN dangas ant AISI304 markės nerūdijančio plieno ir ištirti jų struktūrą, morfologiją ir sudėtį.
2. ištirti pagamintų ZrN dangų elektrokatalizinį aktyvumą KOH tirpaluose, įvertinti vykstančių procesų mechanizmą ir nustatyti sintezės sąlygų įtaką aktyvumui.
3. pateikti šarminės vandens elektrolizės technologinę schemą ir apskaičiuoti pagrindinius technologinius parametrus.

Reikalavimai ir
sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanos 2024 m. kovo 6 d. potvarkiu Nr. V25-02-10 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

2025-02-03

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Rugilė Jurgelionytė

2025-02-03

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Jurgelionytė, Rugilė. ZrN dangų ant AISI304 markės nerūdijančio plieno sintezė, struktūra ir elektrokatalizinis aktyvumas. 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: cirkonio nitridas, vandens elektrolizė, vandenilis, amoniakas, katalizatoriai, dangos.

Kaunas, 2025. 62 p.

Santrauka

Darbe pateikta literatūros duomenų analizė apie vandenilio ir amoniako gamybą taikant elektrocheminius metodus bei cirkonio nitrido dangų sintezės būdus. Eksperimentinių tyrimų metu magnetroninio dulkinimo metodu ant AISI 304 markės nerūdijančio plieno skirtingomis sąlygomis buvo suformuotos 250nm storio cirkonio nitrido dangos. Taikant instrumentinės analizės metodus, išnagrinėta šių dangų struktūra, morfologija bei sudėtis. Dangų elektrocheminė elgsena naudojant įvairius elektrocheminius analizės metodus ištirta kalio šarmo 0,1 mol/l KOH elektrolite. Nustatyta sintezės sąlygų įtaką cirkonio nitrido dangų elektrokataliziniam aktyvumui. Didžiausias aktyvumas būdingas nanostruktūrinėms ZrN dangoms, kuriose santykis $Zr:N = 1:0,73$. Eksperimentiškai nustatyta, kad 0,1 mol/l KOH + N₂ elektrolite vyrauja vandenilio išsiskyrimo procesas.

Pateikta principinė šarminės vandens elektrolizės technologinė schema ir apskaičiuoti pagrindiniai technologiniai parametrai 10 MW galios gamybai parametrai bei aprašyta darbo sauga.

Jurgelionyte, Rugile. Synthesis, Structure and Electrocatalytic Activity of ZrN Coatings on AISI304 Stainless Steel. Master's Final Degree Project) / Prof. Dr. Eugenijus Valatka; Faculty of Chemical technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: zirconium nitride, water electrolysis, hydrogen, ammonia, catalyst, thin films.

Kaunas, 2025. 62 p.

Summary

The paper presents an analysis of literature data on production of hydrogen and ammonia by electrochemical methods. Methods of zirconium nitride coatings deposition is presented in literature review. ZrN coatings were deposited by magnetron sputtering on AISI304 type stainless steel under different conditions. The structure, morphology and composition of thin films were performed by instrumental analysis. The electrocatalytic activity of ZrN coatings were performed in 0,1 M KOH electrolyte using various electrochemical analysis techniques. The influence of the synthesis conditions on electrocatalytic activity of zirconium nitride thin films was determined. The highest activity is observed for nanostructured ZrN thin films with a ratio $\text{Zr:N} = 1:0,73$. It has been experimentally established that hydrogen evolution reaction dominates in 0,1 M KOH with N_2 electrolyte.

The principle technological scheme of alkaline water electrolysis is presented and the main technological parameters for production of 10 MW are calculated. Safety of plant is evaluated.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų sąrašas	10
Įvadas.....	11
1. Literatūros analizė.....	12
1.1. Energijos suvartojimas pasaulyje	12
1.2. Vandenilio gamyba elektrolizės būdu	13
1.3. Vandenilio išsiskyrimo reakcijos mechanizmas.....	18
1.4. Elektrocheminiai amoniako sintezės metodai	20
1.5. Elektrocheminės amoniako sintezės elektrolitai ir katalizatoriai	23
1.6. Cirkonio nitrido dangos savybės ir panaudojimas.....	27
2. Tiriamoji dalis.....	32
2.1. Tyrime naudotos medžiagos.....	32
2.2. Dangų padengimas	32
2.3. Tyrimo metodika	32
2.4. Tyrimo rezultatai	34
3. Inžinerinė dalis.....	48
3.1. Vandens paruošimas ir sąnaudos.....	50
3.2. KOH paruošimas ir sąnaudos	50
3.3. Transformatoriaus ir srovės lygintuvo poreikis.....	50
3.4. Vandenilio dujų paruošimas, saugojimas ir reikalavimai kokybei.....	51
3.5. Reikalavimai vandenilio (H ₂) talpoms	51
3.6. Atsinaujinančio energijos šaltinių integracijos su šarmine elektrolize galimybės	52
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	54
4.1. Vandenilis.....	54
4.2. Apsauga ir prevencija	54
4.3. Kalio hidroksidas.....	55
4.4. Darbuotojų apsaugos priemonės.....	56
4.5. Eksperimentuose naudotos pavojingos medžiagos	56
Išvados	57
Literatūros sąrašas	58

Lentelių sąrašas

1 lentelė. PEM elektrolizerio esami ir siekiami parametrai bei pagrindinės tyrimų sritys [3].....	15
2 lentelė. Šarminio elektrolizerio esami ir siekiami parametrai bei pagrindinės tyrimų sritys [3]....	16
3 lentelė. AEM elektrolizerio esami ir siekiami parametrai bei pagrindinės tyrimų sritys [3]	17
4 lentelė. Kietakūnio oksido elektrolizerio esami ir siekiami parametrai bei pagrindinės tyrimų sritys [3]	18
5 lentelė. Azoto elektrocheminės redukcijos parametrai skirtingų katalizatorių ir elektrolitų sąlygomis [17]	26
6 lentelė. AISI 304 elementinė sudėtis	32
7 lentelė. Tyrime naudojamų bandinių sutrumpinimai ir sintezės sąlygos	32
8 lentelė. ZrN dangų elektrokatalizinio aktyvumo parametrai 0,1 mol/l KOH elektrolite.....	41
9 lentelė. Elektrokatalitiškai aktyviausi katalizatoriai vandenilio išsiskyrimo reakcijoje.....	42
10 lentelė. ZrN dangų elektrokatalizinio aktyvumo parametrai 0,1 mol/l KOH + N ₂ elektrolite	45
11 lentelė. EDS rezultatai	47
12 lentelė. 10 MW galios šarminio elektrolizerio parametrai	49
13 lentelė. Vandenilio saugos informacija pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP) [41].....	54
14 lentelė. KOH saugos informacija pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP) [43].....	55
15 lentelė. N ₂ saugos informacija pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP) [46]	56

Paveikslų sąrašas

1 pav. Energijos suvartojimo pasaulyje dinamika 1950-2054 m. laikotarpiu [2].....	13
2 pav. Elektrolizerių tipai [3].....	14
3 pav. Vandenilio išsiskyrimo srovės tankio priklausomybė nuo Me-H ryšio stiprumo [5].....	20
4 pav. Temperatūros ir slėgio poveikis amoniako pusiausvyros molinei daliai [8]	21
5 pav. Protonams ir deguonies jonams laidžios membranos elektrolizerių schemas [12]	22
6 pav. Cheminio nusodinimo iš garų technologinė schema [24].....	28
7 pav. Magnetroninio dulkinimo metodo principinė schema [31]	30
8 Pav. ZrN dangos atviros grandinės įtampos kitimas 0,1 M KOH tirpale.....	34
9 pav. ZrN dangų ciklinės voltamperometrijos kreivės. Eksperimento sąlygos: 15 ciklų, 20 mV/s potencialo skleidimo greitis, 0,1 mol/l KOH elektrolitas.....	36
10 pav. Potencialo vertės esant 10 mA/cm ² srovės tankiui skirtingoms ZrN dangoms. Duomenys gauti naudojant 9 paveiksle pateiktus 5 ciklo eksperimentinius rezultatus	36
11 pav. ZrN dangų generuojamos katodinės srovės tankio priklausomybė nuo viršįtampio. Duomenys gauti naudojant 9 paveiksle pateiktus 5 ciklo eksperimentinius rezultatus	37
12 pav. ZrN dangų katodinės chronoamperometrinės kreivės. Elektrolitas – 0,1 mol/l KOH vandeninis tirpalas	38
13 pav. Tafel lygties priklausomybės, gautos skaičiavimams naudojant 12 paveiksle chronoamperometrijos eksperimentinius duomenis	40
14 pav. Katodinės chronopotenciometrinės kreivės skirtingiems ZrN/plienas elektrodams esant 10 mA/cm ² srovės tankiui. Elektrolitas – 0,1 mol/l KOH vandeninis tirpalas	41
15 pav. ZrN dangų ciklinės voltamperometrijos kreivės, gautos potencialą skleidžiant 20 mV/s greičiu 0,1 mol/L KOH + N ₂ elektrolite	42
16 pav. Potencialo vertės esant 10 mA/cm ² srovės tankiui skirtingoms ZrN dangoms. Duomenys gauti naudojant 15 paveiksle pateiktus 5 ciklo eksperimentinius rezultatus	43
17 pav. ZrN dangų generuojamos katodinės srovės tankio priklausomybė nuo viršįtampio. Duomenys gauti naudojant 15 paveiksle pateiktus 5 ciklo eksperimentinius rezultatus	43
18 pav. ZrN dangų katodinės chronoamperometrinės kreivės. Elektrolitas – 0,1 mol/l KOH +N ₂ ..	44
19 pav. Tafelio lygties priklausomybės, gautos skaičiavimams naudojant 18 paveiksle chronoamperometrijos eksperimentinius duomenis	45
20 pav. ZrN dangų ant AISI 304 nerūdijančio plieno rentgenogramos.....	46
21 pav. ZrN-1 dangos ant AISI304 nerūdijančio plieno SEM nuotraukos.	47
22 pav. ZrN-4 dangos ant AISI304 nerūdijančio plieno SEM nuotraukos.	47
23 pav. Principinė technologinė vandenilio sintezės schema [37]	48

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

BVP – bendrasis vidaus produktas;

PEM – protonų mainų membrana;

SOE – kietakūnio oksido elektrolitas;

AEM – anijonų mainų membrana;

TDMAZr – tetrakisdimethylamido cirkonis.

Ivadas

Nuolat kintant pasaulio klimatui vis ieškoma būdų kaip sumažinti šiltnamio dujų efektą. Vienas pagrindinių Paryžiaus susitarimo tikslų yra iki 2030 metų sumažinti išmetamo anglies dioksido kiekį iki 50 %. Europos sąjungos susitarimas skelbia, kad Europos sąjungos šalys iki 2050 metų sumažins CO₂ emisijas iki 0 % [1]. Norint pasiekti šiuos tikslus valstybės investuoja į naujas technologijas bei procesų tobulinimus. Daugelis chemijos pramonės gamybos procesų yra taršūs ir priklausomi nuo iškastinio kuro, todėl, norint mažinti šiltnamio dujų išmetamą kiekį reikia ieškoti alternatyvių energijos šaltinių. Vienas tokių šaltinių yra atsinaujinanti energetika. Tuo tikslu sparčiai plėtojama saulės ir vėjo energetika, tačiau ji reikalauja efektyvių energijos kaupimo technologijų siekiant subalansuoti energijos poreikį ir pasiūlą. Daugelio ekspertų vertinimu, vienas iš perspektyviausių būdų atsinaujinančių energijos šaltinių generuojamai elektros energijai kaupti yra jos konversija į cheminę vandenilio ar amoniako pavidalą. Todėl literatūros apžvalgoje didžiausias dėmesys yra skiriamas elektrocheminėms vandenilio ir amoniako sintezės technologijoms bei cirkonio nitrido, kaip perspektyvaus elektrokatalizatoriaus sintezei bei savybėms, aptarti.

Darbo tikslas – pagaminti cirkonio nitrido (ZrN) plonasluoksnes dangas ant plieno, ištirti jų elektrocheminį aktyvumą šarminiuose vandeniniuose tirpaluose ir įvertinti pagrindinius vandenilio gamybos šarminės elektrolizės metodu technologinius parametrus.

Darbo tikslui pasiekti buvo iškelti tokie uždaviniai:

1. magnetroninio dulkinimo metodu suformuoti ZrN dangas ant AISI304 markės nerūdijančio plieno ir ištirti jų struktūrą, morfologiją ir sudėtį.
2. ištirti pagamintų ZrN dangų elektrokatalizinį aktyvumą KOH tirpaluose, įvertinti vykstančių procesų mechanizmą ir nustatyti sintezės sąlygų įtaką aktyvumui.
3. pateikti šarminės vandens elektrolizės technologinę schemą ir apskaičiuoti pagrindinius technologinius parametrus.

1. Literatūros analizė

1.1. Energijos suvartojimas pasaulyje

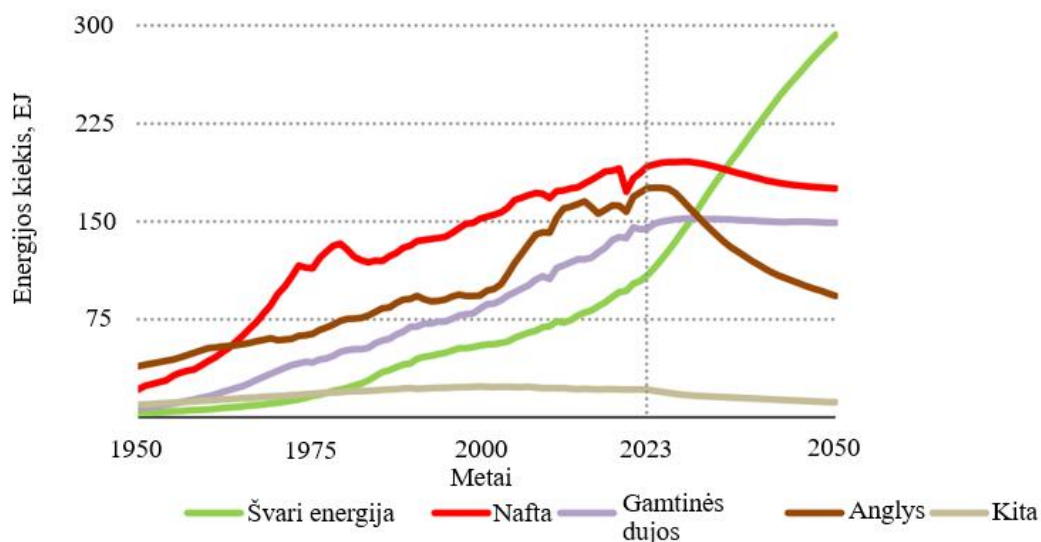
Energijos suvartojimo pasaulyje dinamika 1950-2023 m. laikotarpiu ir prognozė iki 2050 m. pateikta 1 paveiksle. Duomenys gauti remiantis Tarptautinės energetikos agentūros (angl. International Energy Agency, IEA) vertinimu, kuriame nagrinėjami įvairūs scenarijai, atsižvelgiant į pasaulio šalių priimtus energetikos politikos sprendimus [2].

Pastarąjį dešimtmetį iškastinio kuro dalis pasauliniame energijos balanse palaipsniui mažėjo nuo 82% 2013 metais iki 80 % 2023 metais. Per šį laikotarpį energijos paklausa išaugo 15%, o tai 1,4 % augimas per metus. 40% šio išaugusio poreikio patenkino švari energija – atsinaujinantys energijos šaltiniai, branduolinė energija ir mažai taršus kuras, įskaitant anglies dioksido surinkimą, naudojimą ir saugojimą. Išsivysčiusios ekonomikos šalyse bendra energijos paklausa per pastarąjį dešimtmetį sumažėjo vidutiniškai 0,5% per metus. Naftos paklausa šioje grupėje pasiekė aukščiausią tašką 2005 metais, nuo 2008 metų anglies paklausa sumažėjo, o gamtinių dujų paklausa nustojo augti. Branduolinės energijos paklausa mažėjo 0,5% per metus, o atsinaujinančios energetikos paklausa nuo 2013 metų išaugo 3% per metus.

Pagal tikėtiniausią Tarptautinės energetikos agentūros scenarijų energijos paklausa vidutiniškai lėtės iki maždaug 0,5% per metus. Šis sumažėjimas nėra sietinas su lėtesniu pasaulio ekonomikos augimu, nes numatoma, kad 2023-2025 metais pasaulio BVP augs vidutiniškai 3% per metus. Pagal šį scenarijų numatomas pasaulinės energijos paklausos lėtėjimas lems trijų pagrindinių veiksnių derinys [2]:

1. energijos vartojimo techninio efektyvumo didinimas, naudojant efektyvesnius procesus ir įrangą.
2. pasaulinės ekonomikos struktūros pokyčiai, labiau orientuoti į paslaugų, kurioms reikia mažiau energijos, teikimą ir siekį atsisakyti energijai imlių sektorių.
3. energijos paklausos pokyčiai dėl padidėjusios atsinaujinančių šaltinių energijos paklausos bei platesnio elektros energijos suvartojimo, kadangi procesai naudojantys elektrą yra efektyvesni už procesus naudojančius iškastinį kurą. Pastarieji procesai generuoja daug šilumos, bet didelė dalis šios šilumos prarandama dėl šilumos energijos nuostolių [2].

Pagal šį scenarijų švarios energijos paklausai prognozuojamas spartus augimas, todėl norint patenkinti šį poreikį pasaulyje ieškoma sprendimų kaip efektyviai plėtoti žaliąją energetiką.



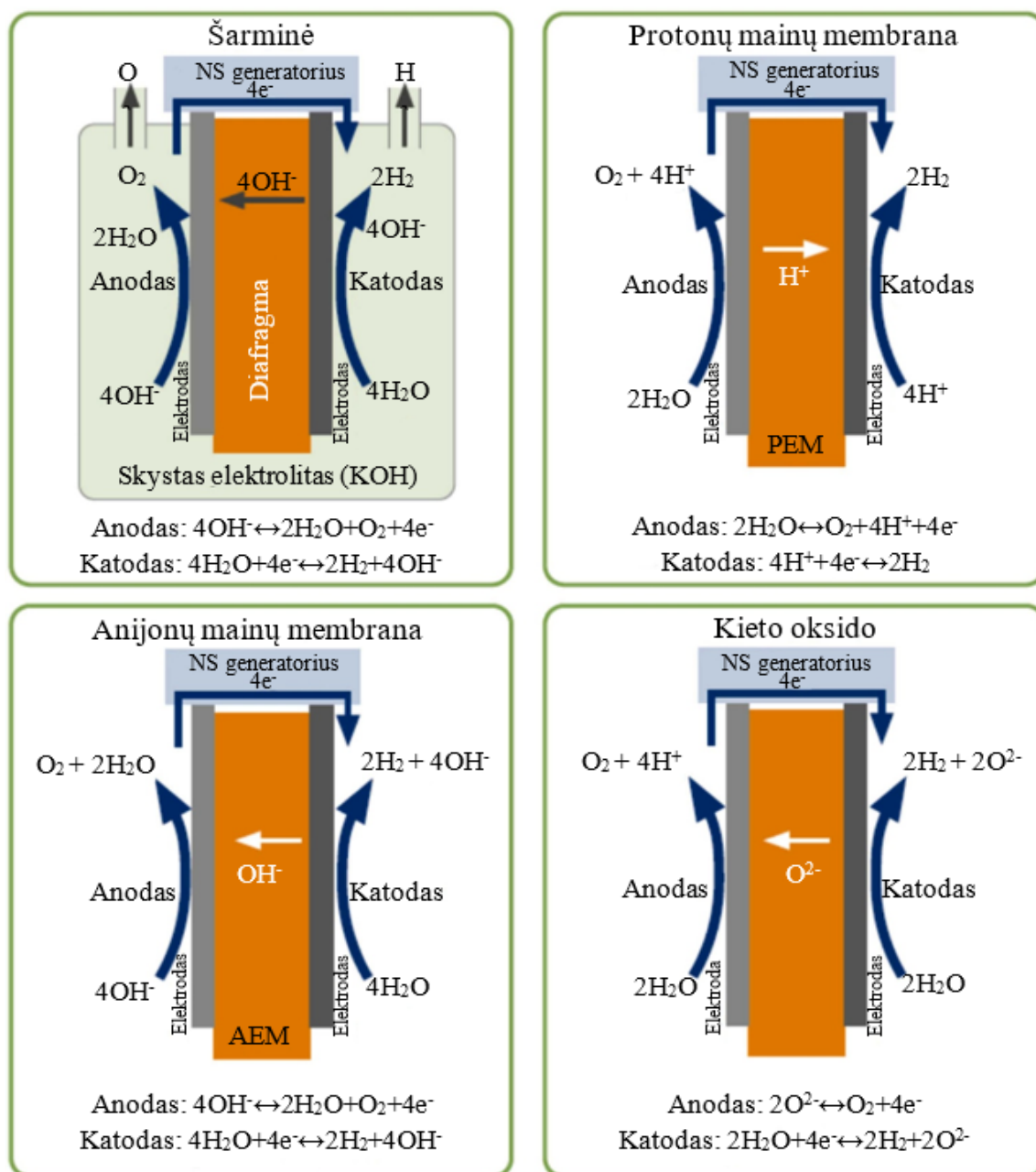
1 pav. Energijos suvartojimo pasaulyje dinamika 1950-2054 m. laikotarpiu [2]

1.2. Vandenilio gamyba elektrolizės būdu

Vandenilis šiuo metu daugiausiai yra išgaunamas perdirbant gamtines dujas, bet vis plačiau bandoma pritaikyti atsinaujinančią energiją vandenilio gamybai naudojant vandens elektrolizės metodą. Praktikoje vandeniliui gaminti vandens elektrolizės metodu yra žinomos šios technologijos [3]:

1. šarminė (angl. Alkaline Electrolysis);
2. protonų mainų membranos (angl. Proton Exchange Membrane, PEM);
3. kietakūnio oksido elektrolito (angl. Solid Oxide Electrolyzer, SOE);
4. anijonų mainų membranos (angl. Anion Exchange Membrane, AEM).

Šarminė ir protonų mainų membranos elektrolizės technologijos yra taikomos pramonėje, tuo tarpu kietakūnio oksido elektrolito ir anijonų mainų membranos elektrolizės technologijos vis dar išlieka laboratorinio ir prototipavimo lygmens, nors ir stebimas spartus progresas jas tobulinant. Šių elektrolizerių principinės schemos pateiktos 2 pav [3].



2 pav. Elektrolizerių tipai [3]

Vandens elektrolizerio pagrindas yra du elektrodai, kuriuos skiria elektrolitas. Elektrolitas yra terpė, kuri yra atsakinga už anijonų ir katijonų pernešimą nuo vieno elektrodo link kito. Šarminėje terpėje OH⁻ anijonų pernašai užtikrinti dažniausiai naudojamas koncentruotas kalio hidroksido tirpalas. Elektrodus ir susidarančias dujas fiziškai atskiria akyta neorganinė diafragma, kuri yra pralaidi KOH tirpalui. PEM, AEM ir kietųjų oksidų elektrolizeriuose elektrodus skiria kietasis elektrolitas, kuris atlieka jonų pernešimo funkciją bei fiziškai atskiria susidariusias dujas. Šiuose elektrolizeriuose nereikia papildomo skysto elektrolito, jonai pernešami PEM, AEM arba kieto oksido membranos viduje [3].

1 lentelė. PEM elektrolizerio esami ir siejami parametrai bei pagrindinės tyrimų sritys [3]

PEM elektrolizeris	2020	Siekiamybė iki 2050	Pagrindinės temos moksliniams tyrimams ir plėtrai
Nominalus srovės tankis	1,0–2,0 A/cm ²	4,0–6,0 A/cm ²	Dizainas, membrana
Įtampa	1,4–2,5 V	< 1,7 V	Katalizatorius, membrana
Darbinė temperatūra	50–80 °C	80 °C	Poveikis patvarumui
Darbinis slėgis	< 30 bar	> 70 bar	Membrana, katalizatorius
Apkrovos diapazonas	5–120 %	5–300 %	Membrana
H ₂ grynumas	99,9–99,9999 %	99,9–99,9999 %	Membrana
Efektyvumas	50–68 %	> 80 %	Katalizatorius
Modulio energijos suvartojimas	47–66 kWh/kg H ₂	< 42 kWh/kg H ₂	Katalizatorius/membrana
Sistemos energijos suvartojimas	50–83 kWh/kg H ₂	< 45 kWh/kg H ₂	Papildoma gamybos įranga
Modulio tarnavimo trukmė	50 000–80 000 val.	100 000–120 000 val.	Membrana, katalizatorius, kolektorius
Modulio galia	1 MW	10 MW	Membrana, kolektorius
Elektrodų paviršiaus plotas	1500 cm ²	> 10 000 cm ²	Membrana, kolektorius
Šaltojo paleidimo trukmė (iki nominalios apkrovos)	< 20 min.	< 5 min.	Izoliacija
Kapitalinės sąnaudos modulio galios vienetui	325 €/kW	< 81 €/kW	Membrana, kolektorius, bipolės plokštelės
Kapitalinės sąnaudos sistemos galios vienetui	569–1138 €/kW	< 163 €/kW	Elektros srovės lygintuvas, vandens valymas

2 lentelė. Šarminio elektrolizerio esami ir siejami parametrai bei pagrindinės tyrimų sritys [3]

Šarminis elektrolizeris	2020	Siekiamybė iki 2050	Pagrindinės temos moksliniams tyrimams ir plėtrai
Nominalus srovės tankis	0,2–0,8 A/cm ²	> 2,0 A/cm ²	Diafragma
Įtampa	1,4–3,0 V	< 1,7 V	Katalizatorius
Darbinė temperatūra	70–90 °C	> 90 °C	Diafragma, rėmas, komponentų pusiausvyra
Darbinis slėgis	< 30 bar	> 70 bar	Diafragma, celė, diafragmos rėmas
Apkrovos diapazonas	15–100 %	5–300 %	Diafragma
H ₂ grynumas	99,9-99,9998 %	> 99,9999 %	Diafragma
Efektyvumas	50–68 %	> 70 %	Katalizatorius, temperatūra
Modulio energijos suvartojimas	47–66 kWh/kg H ₂	< 42 kWh/kg H ₂	Diafragma, katalizatorius
Sistemos energijos suvartojimas	50–83 kWh/kg H ₂	< 45 kWh/kg H ₂	Papildoma gamybos įranga
Modulio tarnavimo trukmė	60 000 val.	100 000 val.	Elektrodai
Modulio galia	1 MW	10 MW	Elektrodai
Elektrodų paviršiaus plotas	10 000-30 000 cm ²	30 000 cm ²	Elektrodai
Šaltojo paleidimo trukmė (iki nominalios apkrovos)	< 50 min.	< 30 min.	Izoliacija (dizainas)
Kapitalinės sąnaudos modulio galios vienetui	220 €/kW	< 81 €/kW	Elektrodai
Kapitalinės sąnaudos sistemos galios vienetui	407–813 €/kW	< 163 €/kW	Papildoma gamybos įranga

3 lentelė. AEM elektrolizerio esami ir siekiami parametrai bei pagrindinės tyrimų sritys [3]

AEM elektrolizeris	2020	Siekiamybė iki 2050	Pagrindinės temos moksliniams tyrimams ir plėtrai
Nominalus srovės tankis	0,2–2,0 A/cm ²	> 2,0 A/cm ²	Membrana, katalizatorius
Įtampa	1,4–2,0 V	< 2,0 V	Katalizatorius
Darbinė temperatūra	40–60 °C	80 °C	Poveikis patvarumui
Darbinis slėgis	< 35 bar	> 70 bar	Membrana
Apkrovos diapazonas	5–100 %	5–200 %	Membrana
H ₂ grynumas	99,9–99,999 %	> 99,9999 %	Membrana
Efektyvumas	52–67 %	> 75 %	Katalizatorius
Modulio energijos suvartojimas	51,5–66 kWh/kg H ₂	< 42 kWh/kg H ₂	Katalizatorius/membrana
Sistemos energijos suvartojimas	57–69 kWh/kg H ₂	< 45 kWh/kg H ₂	Papildoma gamybos įranga
Modulio tarnavimo trukmė	> 5 000 val.	100 000 val.	Membrana, elektrodai
Modulio galia	2,5 MW	2,0 MW	Membrana, katalizatorius,
Elektrodų paviršiaus plotas	< 300 cm ²	1 000 cm ²	Membrana, katalizatorius,
Šaltojo paleidimo trukmė (iki nominalios apkrovos)	< 20 min.	< 5 min.	Izoliacija (dizainas)
Kapitalinės sąnaudos modulio galios vienetui	–	< 81 €/kW	Membrana, katalizatorius,
Kapitalinės sąnaudos sistemos galios vienetui	–	< 163 €/kW	Elektros srovės lygintuvas

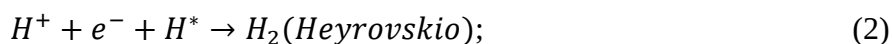
4 lentelė. Kietakūnio oksido elektrolizerio esami ir siekiami parametrai bei pagrindinės tyrimų sritys [3]

Kietakūnio oksido elektrolizeris	2020	Siekiamybė iki 2050	Pagrindinės temos moksliniams tyrimams ir plėtrai
Nominalus srovės tankis	0,3–1,0 A/cm ²	> 2,0 A/cm ²	Elektrolitas, elektrodai
Įtampa	1,0–1,5 V	< 1,48 V	Katalizatorius
Darbinė temperatūra	700–850 °C	< 600 °C	Elektrolitas
Darbinis slėgis	1 bar	> 20 bar	Elektrolitas, elektrodai
Apkrovos diapazonas	30–125 %	0–200 %	Elektrolitas, elektrodai
H ₂ grynumas	99,90 %	> 99,9999 %	Elektrolitas, elektrodai
Efektyvumas	75–85 %	> 85 %	Katalizatorius
Modulio energijos suvartojimas	35–50 kWh/kg H ₂	< 35 kWh/kg H ₂	Elektrolitas, elektrodai
Sistemos energijos suvartojimas	40–50 kWh/kg H ₂	< 40 kWh/kg H ₂	Sistemos pusiausvyra
Modulio tarnavimo trukmė	< 20 000 val.	80 000 val.	Visos
Modulio galia	5 kW	200 kW	Visos
Elektrodų paviršiaus plotas	200 cm ²	500 cm ²	Visos
Šaltojo paleidimo trukmė (iki nominalios apkrovos)	< 600 min.	< 300 min.	Izoliacija (dizainas)
Kapitalinės sąnaudos modulio galios vienetui	> 1626 €/kW	< 162 €/kW	Elektrolitas, elektrodai
Kapitalinės sąnaudos sistemos galios vienetui	–	< 244 €/kW	Visos

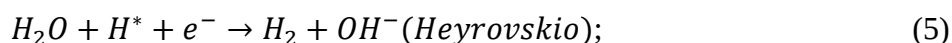
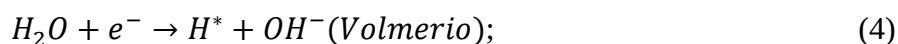
1.3. Vandenilio išsiskyrimo reakcijos mechanizmas

Nepriklausomai nuo terpės pH, pagrindinis daugiapakopės vandenilio išsiskyrimo reakcijos etapas yra vandenilio adsorbcija elektrodo paviršiuje. Šis procesas yra vadinamas Volmero reakcija. Antrasis vandenilio susidarymo etapas yra vandenilio desorbcija nuo katodo elektrocheminiu (Heyrovskio reakcija) arba cheminiu (Tafelio reakcija) būdu [4].

Rūgštinė terpė:



Šarminė terpė:



Vandenilio susidarymo mechanizmas nustatomas pagal Tafelio konstantos b vertes, kurios skirtingoms vandenilio susidarymo reakcijoms išreiškiamos taip [4]:

$$b_V = \frac{2,303RT}{\alpha F} (Volmerio); \quad (7)$$

$$b_H = \frac{2,303RT}{(1+\alpha)F} (Heyrovskio); \quad (8)$$

$$b_T = \frac{2,303RT}{2F} (Tafelio). \quad (9)$$

b – Tafelio konstanta (b_V – Volmerio, b_H – Heyrovskio, b_T – Tafelio);

α – krūvio pernašos koeficientas;

R – idealiųjų dujų konstanta;

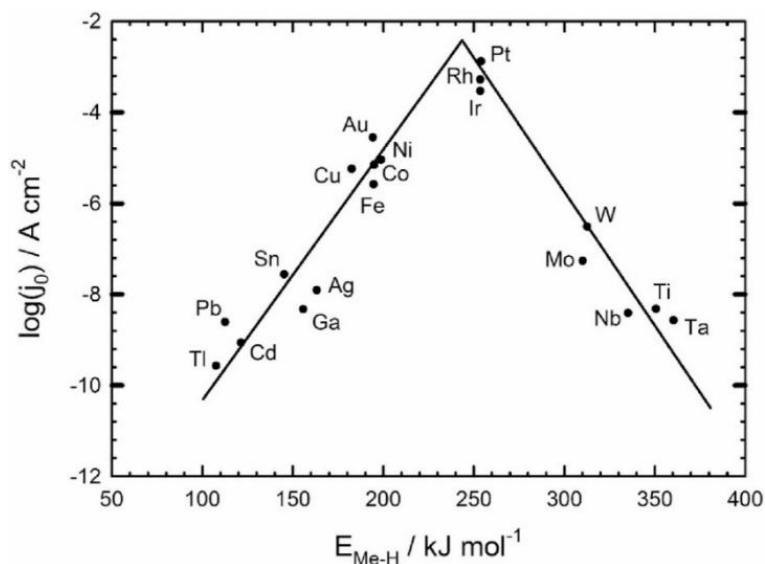
T – temperatūra;

F – Faradėjaus konstanta.

Kuo reakcijos greitis didesnis, tuo mažesnė yra Tafelio konstantos vertė. Šarminių tirpalų atveju Tafelio konstantos vertė Volmerio reakcijai yra apie 120 mV dec⁻¹, Tafelio reakcijai apskaičiuojamos vertė yra 25-35 mV dec⁻¹, o lėtesnei Heyrovskio reakcijos vertė būna didesnės nei 39 mV dec⁻¹. Laisvoji vandenilio adsorbcijos energija (ΔG_{H^*}) gali būti naudojamas kaip rodiklis nustatyti elektrokatalizatoriaus efektyvumą. Pavyzdžiui platinos elektrokatalizatorius, kurio laisvoji vandenilio adsorbcijos energija (ΔG_{H^*}) yra apytikriai lygi nuliui, pasižymi didžiausiu aktyvumu [4].

Esant per daug neigiamai ΔG_{H^*} , adsorbuotas H sunkiai desorbuojasi nuo elektrokatalizatoriaus paviršiaus, dėl to vyksta lėti Tafelio arba Heyrovskio procesai. Jei ΔG_{H^*} reikšmė yra per daug teigiama dėl prastos vandenilio ir elektrokatalizatoriaus sąveikos, vyksta Volmerio etapas. Tai reiškia, kad vandenilio išsiskyrimo elektrokatalizatoriaus sudėties optimizavimas priklauso nuo ΔG_{H^*} vertės koregavimo [4].

Skirtingų metalų elektrokatalizatorių aktyvumą parodo „vulkano“ grafikas (pav. 3). Šiame grafike ant oordinačių ašies yra pateiktos apskaičiuotos ΔG_{H^*} vertės, o ant abscisių ašies yra įvairių katalizatorių mainų srovės tankis. Ši diagrama yra paprastas būdas iliustruoti, palyginti ir optimizuoti skirtingų metalų aktyvumą ir sudėtį. Geras vandenilio išsiskyrimo elektrokatalizatorius privalo turėti daug aktyvių centrų su optimaliu elektronu tankiu, kuris užtikrintų vidutinio stiprumo ryšį su adsorbuotu H (Sabatjė principas), minimalią elektrinę varžą bei būti stabilus elektrolite [4].



3 pav. Vandenilio išsiskyrimo srovės tankio priklausomybė nuo Me-H ryšio stiprumo [5]

1.4. Elektrocheminiai amoniako sintezės metodai

Amoniakas yra bespalvės, nemalonų, deginantį kvapą turinčios dujos. Šios dujos gamtoje natūraliai susidaro vykstant gyvūnų ar augalų audinių puvinimui. Amoniakos atmosferiniame slėgyje virimo temperatūra yra $-33.3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ši medžiaga aplinkos temperatūroje išlieka skysta 9–10 barų slėgyje, todėl yra laikoma žemo slėgio cisternose, kurios yra panašios į naftai laikyti naudojamas talpas [6].

Didžioji dalis pasaulyje pagaminto amoniako, apie 70%, yra sunaudojama žemės ūkyje, nes iš jo gaminamos trąšos, kurios yra pagrindinis azoto šaltinis augalams. Azotas augaluose yra labai svarbus fotosintezės procese, nes būtent azotas yra vienas iš pagrindinių komponentų sudarančių chlorofilą. Kiti svarbūs cheminiai amoniako produktai yra azoto rūgštis, cianidai, hidrazinas ir amino rūgštys [1].

Pastaraisiais metais labai plačiai nagrinėjamos galimybės amoniaką naudoti kaip energijos šaltinį. Nors nuolatinis vandenilio ekonomikos vystymas turi privalumų, bet vis dar susiduriama su problemomis, susijusiomis su vandenilio saugojimu ir transportavimu. Kadangi amoniake yra daug vandenilio, ši medžiaga gali tapti alternatyva vandenilio kurui. Kaip ir vandenilis, amoniakas degdamas neišskiria anglies dioksido, tačiau šio proceso ekologiskumas priklauso nuo amoniako gamybos technologijos [7].

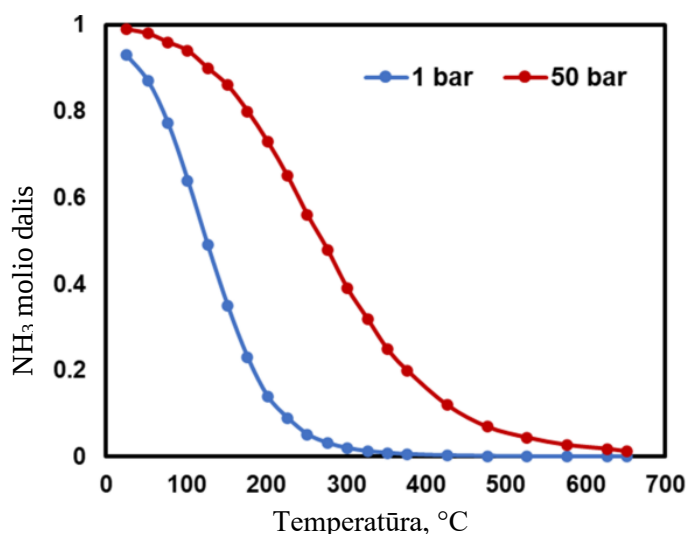
Pramoninėje amoniako sintezėje vyrauja Haberio–Bošo procesas, kuriam paprastai reikia $325\text{--}525\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūros, didelio 150–350 atm slėgio ir geležies katalizatorių. Temperatūros ir slėgio poveikio amoniako pusiausvyros molinei daliai pateiktas 3 paveiksle. Siekiant dar labiau patobulinti Haberio–Bošo procesą, atlikta daug tyrimų, įskaitant naujus katalizatorius, optimizuotus reakcijos procesus ir kt. Tačiau dėl sunkių reakcijos sąlygų šis procesas reikalauja labai daug energijos. Be to, didžioji dalis vandenilio gaunama iš gamtinių dujų, todėl išmetama daug anglies dioksido.

Pagrindiniai daug energijos reikalaujantys procesai yra šie [8]:

- 1) vandenilio gamyba naudojant iškastinį kurą, kuris yra endoterminis procesas (riformingas).;
- 2) intensyvus riformingo metu susidariusių produktų srauto valymas, siekiant pašalinti galimas katalizatoriaus nuodingąsias medžiagas, pavyzdžiui, anglies monoksidą ir sierą;

3) reaguojančių dujų suslėgimas, kad būtų pasiektos pramoniniu požiūriu priimtinos konversijos vertės.

Šie etapai reikalauja daug energijos, o reformingo proceso metu į atmosferą išmetamas didelis anglies dioksido kiekis [8].



4 pav. Temperatūros ir slėgio poveikis amoniako pusiausvyros molinei daliai [8]

Norint sumažinti CO₂ emisijas buvo pasiūlyta keletas naujų amoniako sintezės metodų, įskaitant elektrocheminį metodą, biologinį fermentinį, plazminį, fotokatalizinį metodą ir kt. Tarp jų elektrocheminis būdas gali būti sėkmingai integruotas su švaria atsinaujinančia energija, todėl jis laikomas ekologišku metodu, turinčiu didelį potencialą[9]. Šiame skyriuje bus aptariami elektrocheminiai amoniako sintezės metodai.

Elektrocheminė amoniako sintezė yra vienas iš perspektyvių būdų gaminti žaliąjį amoniaką, naudojant azotą, o vandenilį gaunant iš vandens elektrolizės būdu. Kadangi šiame procese kaip vandenilio šaltinis gali būti naudojamas vanduo, o vandeniui skaidyti reikalinga energija gali būti gaunama iš atsinaujinančios elektros energijos, galima pasiekti, kad anglies dioksido emisija būtų nulinė. Kitas elektrocheminės sistemos privalumas – ją lengva projektuoti įvairiose skalėse. Elektrocheminį procesą lengva pritaikyti tiek laboratorijoje, tiek pramoniniu dydžiu. Tai gali padėti sumažinti gabenamo amoniako kiekį pasauliniu mastu, nes procesą lengva pritaikyti įvairiuose regionuose. Tokiu būdu galima sumažinti transporto sektoriaus išmetamų teršalų kiekius. Deja, elektrocheminės amoniako gamybos technologinė pažanga vis dar yra pradiniam etape ir toli gražu nepriartėjo prie komercinio pritaikymo. Vis dėlto pastaraisiais metais daug mokslinių tyrimų buvo imtasi dėl ekologiškesnio ir veiksmingesnio NH₃ gamybos būdo, alternatyvaus Haberio–Bošo procesui, poreikio [10].

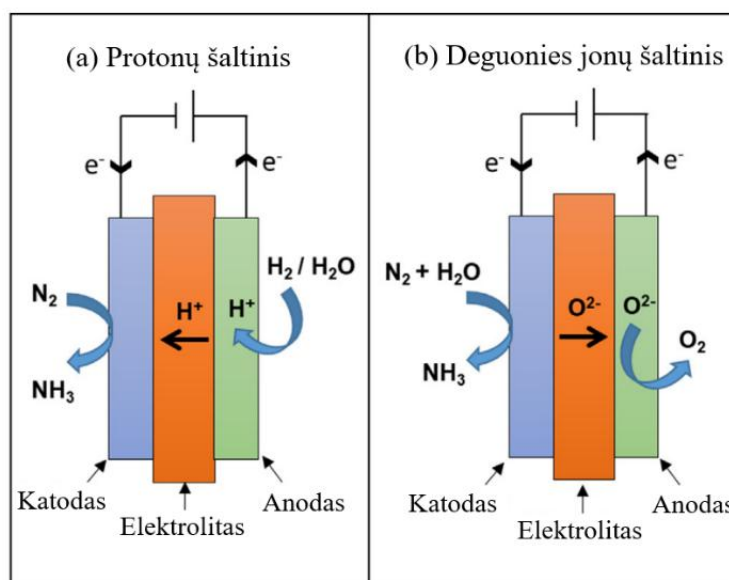
Pagal temperatūrinį režimą elektrocheminė amoniako sintezė skirstoma į:

- aukštatemperatūrę (500-800 °C);
- vidutinės temperatūros (100-500 °C);
- žematemperatūrę (<100 °C).

1.4.1. Aukštatemperatūrė amoniako sintezė

Aukštatemperatūrė amoniako sintezė yra pagrįsta aukštos temperatūros kuro elementų technologija. Šioje technologijoje naudojasi tuo, kad esant aukštesnei temperatūrai elektrolizei reikia mažiau energijos. Todėl aukštos temperatūros elektrolizerio bendrasis naudingumo koeficientas yra didesnis, palyginus su tokiu pačiu žemesnės temperatūros elektrolizeriu. Šioje sistemoje siekiant sumažinti elektros energijos sąnaudas sunaudojamas šilumai, galima naudoti geoterminę, saulės energiją ar gamtines dujas [11].

Sintezė vykdoma aukštesnėje nei 400-500 °C temperatūroje. Sintezės procese yra naudojamas kietas elektrolitas, todėl elektrolizeriai yra skirstomas pagal naudojamą elektrolitą. Egzistuoja dviejų rūšių kieti elektrolitai: protonams laidūs ir deguonies jonams laidūs elektrolitai. Vandenilis arba vanduo yra naudojamas kaip protonų šaltinis, šie protonai keliauja per kietą elektrolitą nuo vieno elektrodo, prie kito, kur sureaguoja su azoto suformuodami amoniako dujas. Naujausi tyrimai parodė, kad norint naudoti vandenį kaip protonų šaltinį reikia pažangesnių katalizatorių, nes kitaip gaunamas labai mažas amoniako gamybos greitis ($\sim 10^{-12}$ mol s⁻¹ cm²) [12].



5 pav. Protonams ir deguonies jonams laidžios membranos elektrolizerių schemos [12]

1.4.2. Vidutinės temperatūros amoniako sintezė

Sintezė vykdoma 100-500 °C temperatūroje [13]. Dažniausia kaip elektrolitai yra naudojami druskų lydalai arba kompozitai [14]. Druskų lydalai yra daug žadantys elektrolitai amoniako elektrocheminei sintezei, kadangi tokie elektrolitai gali suteikti alternatyvų amoniako išsiskyrimo mechanizmą hidrinant nitrido jonus. Tokie elektrolitai išlieka perspektyvūs, nors kai kurios druskos pradeda lydėtis tik nuo 170 °C temperatūros. Pagrindinis druskų lydalų elektrolizės principas yra druskų lydale susidariusių nitrido jonų redukcija į amoniaką, kai nitridų jonai spontaniškai virsta amoniaku reaguodami su vandeniliu arba vandeniu [15].

1.4.3. Žematemperatūrė amoniako sintezė

Dauguma dabartinių mokslinių tyrimų sutelkta į žemos temperatūros procesą, kuriame yra naudojama žemesnė nei 100 °C temperatūra. Trigubas ryšys tarp dviejų azoto atomų yra stipriausias ryšys chemijoje, todėl amoniako sintezė aplinkos sąlygose yra didelis iššūkis [10]. Kadangi procese nėra naudojama aukšta temperatūra, galima naudoti skystus šarminius ar rūgštinius elektrolitus. Rūgštinėje terpėje reikia dažnesnės įrangos priežiūros, brangesnės įrangos, palyginus su šarminiu elektrolitu. Tai sumažina ir galimų katalizatorių pasirinkimą. Nors PEM pasižymi ilga tarnavimo trukme bei greitu jonų judėjimu, amoniakas yra silpna bazė, todėl jis reaguotų su rūgštinėmis membranomis taip sumažindamas protonų laidumą bei membranos gyvavimo trukmę. Todėl geriau pasirinkti šarminę terpę ir anijonams laidžią membraną taip galima sumažinti elektrolizerio kainą, kadangi galima rinktis nebrangias konstrukcijas. Taip pat išauga ir katalizatorių pasirinkimas, kadangi daugelis katalizatorių geriau veikia šarminėje terpėje [16].

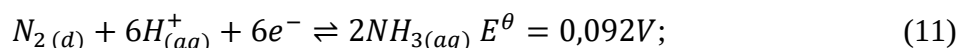
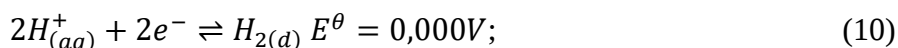
Nors elektrocheminė amoniako sintezė, palyginti su Haber-Boscho procesu, yra gerokai mažiau išvystyta, tikimasi, kad ji leis pasiekti didesnę energinį efektyvumą. Šio proceso metu sunaudojama apie 20 % mažiau energijos nei Haber-Boscho proceso metu. Procesas laikomas paprastu, todėl manoma, kad jo taikymas potencialiai sumažins sistemos įrangą ir valdymo sudėtingumą. Be to, investicijų sąnaudos gali būti mažesnės, palyginti su šiuo metu taikomomis amoniako sintezės sistemomis [10].

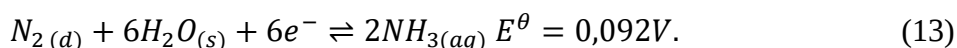
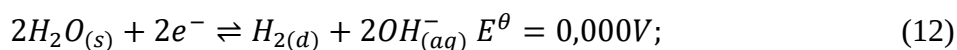
1.5. Elektrocheminės amoniako sintezės elektrolitai ir katalizatoriai

Azoto hidrinimas, norint pagaminti amoniaką yra termodinamiškai palankus procesas ($\Delta G_f^\theta = -16,48 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^\theta = -92,22 \text{ kJ/mol}$), tačiau šį procesą riboja kinetika. Keletas faktorių ribojančių reakcijos kinetiką [17]:

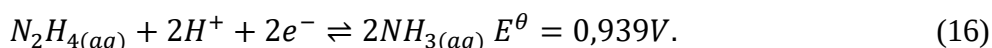
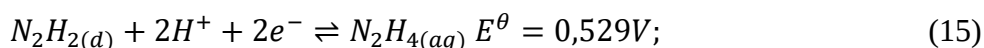
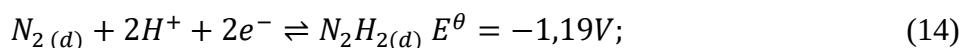
1. neigiamas elektronų giminingumas ($-1,9 \text{ eV}$);
2. didelis jonizacijos potencialas ($15,88 \text{ eV}$);
3. didelis energijos skirtumas ($10,82 \text{ eV}$);
4. mažas protonų giminingumas ($493,8 \text{ kJ/mol}$);
5. aukšta disociacijos energija ($941,0 \text{ kJ/mol}$) tarp žemiausio sluoksnio neužpildytos ir N_2 aukščiausios sluoksnio užpildytos elektronų orbitalės.
6. dalinai hidrinto diazeno (N_2H_2) ($\Delta H_f^\theta = 212,90 \text{ kJ/mol}$) ir hidrazino (N_2H_4) ($\Delta H_f^\theta = 95,34 \text{ kJ/mol}$) molekulių susidarymo entalpijos yra labai didelės. Dėl to net labai rūgštinėje terpėje N_2 sunkiai aktyvuojasi ir negali prisijungti protono.

Elektrocheminė azoto redukcija yra sudėtingas kelių stadijų procesas, kurio metu vyksta šešių elektronų ir šešių protonų atlaisvinimas ir prisijungimas. Vandenilio išsiskyrimo reakcijos ir azoto redukcijos rūgštinėje ir šarminėje terpėje lygtys yra pateiktos žemiau:

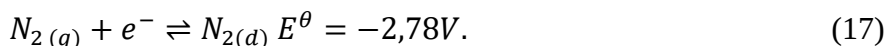




(10) ir (12) vandenilio susidarymo lygčių potencialiai yra panašūs (11) ir (13) azoto redukcijos reakcijų lygčių potencialams. Vykstant daliai vandenilio išsiskyrimo reakcijai, procese dalyvauja tik du elektronai, kurie sudaro vieną vandenilio atomą. Norint apskaičiuoti standartinį elektrodo potencialą (E^θ) yra naudojamas kelių etapų vidurkis, šiuo atveju naudojami 6 elektronai, kurie dalyvauja azoto redukcijos reakcijoje į amoniaką. Naudojant E^θ vertes, (14) ir (15) lygtyse yra pateikiami termodinaminiai azoto redukcijos į amoniaką parametrai reaguojant dviem elektronams. Standartinis elektrodo potencialas apskaičiuotas naudojant eksperimentiškai nustatytą standartinę Gibso laisvąją energiją ($\Delta G_f^\theta, 298K$) [17].



Žema srovės išeiga amoniako sintezės metu parodo, kad (14) lygtyje užrašytas procesas yra energijai imlus, todėl norint, kad reakcija vyktų, procesui reikia suteikti energijos. Termodinaminiai apribojimai, taikomi hipotetiniams vieno elektrono redukcijos produktams, gali būti panaudojami paaiškinti azoto redukcijos ciklą. Standartinis elektrodo potencialas nustato vieno elektrono redukciją pagal dujų fazės elektronų giminingumą N_2 , tai galima pamatyti (17) lygtyje [17].



Todėl galima teigti, kad vandenilio išsiskyrimas yra energetiškai palankesnis nei elektrocheminė azoto redukcija į NH_3 , kaip parodyta (10–13) lygtyse. Pirminiams procesams svarbių tarpinių produktų susidarymą stabdo daug įvairių kliūčių. Šias kliūtis galima įveikti parenkant tinkamus elektrolitus ir kuriant efektyvesnius katalizatorius [17].

Tinkamo elektrolito parinkimas yra labai svarbus siekiant padidinti elektrokatalizatorių efektyvumą azoto redukcijos reakcijoje į amoniaką. Elektrolitas jonizacijos metu skyla į jonus, kurie tolygiai pasiskirsto po visą tirpiklį. Elektrolitų laidumas yra vienas svarbiausių savybių, norint, kad būtų pasiekama krūvio pusiausvyra ir sumažintas pasipriešinimas krūvio perdavimui. N_2 blogai tirpsta vandeniniuose elektrolituose kambario temperatūroje (0,66 mmol/l). Azoto tirpumas yra glaudžiai susijęs su protonų koncentracija elektrolituose. Tirpale naudojant skirtingą fiksuotą azoto koncentraciją ir skirtingas HCl koncentracijas, didesnės protonų koncentracijos gali sumažinti azoto koncentraciją prie katalizatoriaus paviršiaus. Druskų koncentracija elektrolite taip pat turi įtaką azoto tirpumui. Pavyzdžiui, esant didesnei nei 0,6 mol/l $LiClO_4$ koncentracijai, azoto tirpumas sumažėja, todėl reikia parinkti elektrolitą, kuris pasižymėtų dideliu dujų tirpumu, kad būtų išvengta reakcijos apribojimų [17].

Elektrolitas yra pagrindinis redukcijos reakcijoje dalyvaujančių protonų šaltinis. Labai svarbu kontroliuoti protonų koncentraciją arba padidinti protonų perdavimą į katalizatoriaus paviršių, o tai galima padaryti reguliuojant elektrolitą [17].

Norint pagerinti elektrolizės našumą reikia atsižvelgti į elektrolito savybes, kurios turi įtakos elektrokatalizatoriaus aktyvumui ir selektyvumui: dujų tirpumą, jonų laidumą, pH ir protonų pernašos greitį [17].

Amoniado elektrocheminėje sintezėje daugiausiai naudojami vandeniniai elektrolitai, kurie pasižymi maža kaina, ekologiškumu, dideliu laidumu ir dideliu elektrocheminio veikimo diapazonu. Tai leidžia elektrocheminę redukciją atlikti plačiame potencialų režyje. Taip pat vandens elektrolituose lengviau susidaro tarpiniai produktai reikalingi azoto redukcijai į amoniaką. Vandeniniai elektrolitai paprastai skirstomi į šarminius, neutralius, rūgštinius ir koncentruotų druskų elektrolitus (water-in-salt) [17].

Šarminiai elektrolitai plačiai naudojami elektrocheminėje azoto redukcijoje į amoniaką dėl savybės skatinti NH_3 susidarymo selektyvumą ir slopinti vandenilio išsiskyrimą. Panaudojus tą patį polimerinį katalizatorių tos pačios koncentracijos rūgštiniame ir šarminiame elektrolite, galima matyti, kad amoniako išeiga šarminiame elektrolite yra didesnė nei rūgštiniame terpėje. Iš šių duomenų galima spręsti, kad didesnė protonų koncentracija rūgštiniuose elektrolituose gerokai padidina vandenilio išsiskyrimą ir taip slopina azoto redukciją į amoniaką [17].

Siekiant išvengti korozijos šarminiuose ir rūgštiniuose elektrolituose, bandoma elektrocheminę azoto redukcijos reakciją į amoniaką vykdyti neutraliuose elektrolituose. Taip pat neutraliuose elektrolituose, kuriuose yra maža protonų koncentracija galima sumažinti vandenilio išsiskyrimo ir azoto redukcijos reakcijų konkurenciją, padidinant azoto redukcijos reakcijos selektyvumą [17].

Rūgštiniai elektrolitai pasižymi didesniu azoto tirpumu, palyginus su šarminiais ar neutraliais elektrolitais. Nepaisant to, tokiuose elektrolituose dominuoja vandenilio išsiskyrimo reakcija dėl didelio protonų kiekio. Rūgštinio elektrolito azoto redukcijos į amoniaką reakcija gali būti efektyviai kontroliuojamas keičiant protonų kiekį tirpale [17].

Koncentruotų druskų elektrolitai palyginus yra visai naujas elektrolitų tipas. Šie elektrolitai pasižymi didele druskų koncentracija, taip siekiama padidinti elektrocheminės azoto redukcijos į amoniaką reakcijos efektyvumą. Pirmiausia didelė druskų koncentracija slopina vandenilio išsiskyrimą, kadangi elektrolite yra mažiau laisvų vandens molekulių. Todėl tokiam elektrolite lengva kontroliuoti vandens molekulių koncentraciją. Taip pat tokie elektrolitai yra mažai toksiški. Verta paminėti, kad šie elektrolitai gali padidinti elektrocheminį stabilumą iki 3,0 V, tai gali padėti įveikti vandeniniams elektrolitams būdingus ribojančius vandenilio išsiskyrimo ir deguonies išsiskyrimo reakcijų parametrus [17].

Taip pat egzistuoja nevandeniniai elektrolitai, kurių didžiausias privalumas – galimybė juos panaudoti aukštesnėse temperatūrose. Šie elektrolitai skirstomi į druskų lydalų elektrolitus ir membraninius elektrolitus (kietuosius elektrolitus). Druskų lydalų elektrolitai yra tinkami elektrocheminei azoto redukcijos reakcijai dėl didelio azoto tirpumo ir mažo vandens kiekio [17]. Tokie elektrolitai taip pat pasižymi geru laidumu ir pastoviu stabilumu [18]. Vienas iš šių elektrolitų privalumų yra tai, kad procesas gali vykti aukštoje temperatūroje nuo 300 °C iki 500 °C. Kitas nevandeninių elektrolitų tipas yra kompozitų membraniniai elektrolitai. Tokie elektrolitai dažniausiai sudaryti iš polimerų arba keramikos kompozitų, kurie turi kanalėlius. Šie kanalėliai praleidžia

protonus arba deguonies jonus tarp katodo ir anodo [19]. 5 lentelėje palyginamos katalizatorių elektrocheminės savybės įvairiuose vandeniniuose elektrolituose.

5 lentelė. Azoto elektrocheminės redukcijos parametrai skirtingų katalizatorių ir elektrolitų sąlygomis [17]

Elektrolitas	Elektrokatalizatorius	Susidariusio NH_3 kiekis	Srovinė išeiga, %
0,1 mol/l N_2SO_4	TiO_2/Ti	$9,16 \cdot 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	2,5
0,1 mol/l N_2SO_4	MnO/Ti	$1,11 \cdot 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	8,02
0,1 mol/l N_2SO_4	$\text{MoS}_2/\text{anglis}$	$8,08 \cdot 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	1,17
0,1 mol/l N_2SO_4	Cr_2O_3 mikrosferos	$25,30 \text{ } \mu\text{g mgkat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$	6,78
0,1 mol/l N_2SO_4	TiO_2 -grafenas	$15,13 \text{ } \mu\text{g mgkat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$	3,3
0,1 mol/l N_2SO_4	Fe_2O_3 nanovamzdeliai	$15,90 \text{ } \mu\text{g mgkat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$	0,94
0,1 mol/l N_2SO_4	MoS_2 nanostruktūros	$29,28 \text{ } \mu\text{g mgkat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$	8,34
0,1 mol/l N_2SO_4	$\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ti}$	$0,012 \text{ } \mu\text{g h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	2,6
0,5 mol/l LiClO_4	Au nanostruktūros	$3,90 \text{ } \mu\text{g h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	30,2
0,5 mol/L LiClO_4	$\beta\text{-FeOOH}$ nanovamzdeliai	$23,32 \text{ } \mu\text{g mgkat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$	6,7
0,1 mol/l HCl	Ru/anglis	$3,43 \cdot 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	0,28
0,01 mol/l H_2SO_4	Mo nanodanga	$3,09 \cdot 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	0,72
0,1 mol/l HCl	Mo_2N	$4,60 \cdot 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	4,5
0,1 mol/l HCl	VN/Ti	$8,40 \cdot 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	2,25
0,1 mol/l HCl	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{CeO}_2$	$23,21 \text{ } \mu\text{g mgkat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$	10,16
0,05 mol/l H_2SO_4	N-legiruota porėta anglis	$23,80 \text{ } \mu\text{g mgkat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$	1,4
0,1 mol/l HCl	B_4C	$26,57 \text{ } \mu\text{g mgkat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$	15,95
0,1 mol/l HCl	Nb_2O_5 nanopluoštas	$43,60 \text{ } \mu\text{g mgkat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$	9,26
0,1 mol/l HCl	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{anglis}$	$28,13 \text{ } \mu\text{g mgkat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$	8,56
0,1 mol/l HCl	Au/TiO_2	$21,40 \text{ } \mu\text{g mgkat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$	8,11
0,1 mol/l HCl	$\alpha\text{-Au}/\text{CeO}_x$ -grafenas	$8,31 \text{ } \mu\text{g mgkat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$	10,1
0,1 mol/l HCl	MoN	$0,06 \text{ } \mu\text{g h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	1,15
0,05 mol/l H_2SO_4	Ru/Ti	$7,34 \text{ } \mu\text{g h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	–
0,1 mol/l HCl	Au nanostruktūros	$25,57 \text{ } \mu\text{g mgkat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$	6,05
0,1 mol/l KOH	Au nanovamzdeliai	$1,648 \text{ } \mu\text{g mgkat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$	3,88

1.5.1. Katalizatoriai

Pagrindiniai katalizatorių panaudojimą elektrocheminėje azoto redukcijos į amoniaką reakcijoje apibūdinantys parametrai yra amoniako išeiga, srovės išeiga bei katalizatoriaus stabilumas. Amoniako išeiga yra pats svarbiausias parametras, kuris parodo susidariusio amoniako kiekį. Srovės išeiga dažnai vertinamas kartu su vandenilio išsiskyrimo ir N_2H_4 susidarymo reakcijomis, kadangi jos vyksta kartu su azoto redukcijos į amoniaką reakcija. Šios pašalinės reakcijos yra svarbios

įvertinant amoniako susidarymo reakcijos selektyvumą. Elektrocheminės azoto redukcijos reakcijos srovės išeigą galima apibrėžti kaip amoniako gamybai sunaudotos elektros energijos kiekio ir viso per elektrodą praleisto elektros energijos kiekio santykį. Pagrindinis katalizatorių praktinę vertę parodantis parametras yra jų stabilumas. Kadangi norint katalizatorių aktyviai naudoti pramonėje, reikia užtikrinti, kad medžiaga būtų stabili ir nevyktų jos skylimas ar dezaktyvacija [20].

Elektrocheminės azoto redukcijos reakcijos katalizatoriai skirstomi į tauriųjų ir netauriųjų metalų bei nemetalų (organinių polimerų, anglies, boro ir fosforo) katalizatorius. Tarp tauriųjų metalų veiksmingiausi katalizatoriai yra rutenio. Šių katalizatorių pranašumas – elektrocheminės azoto redukcijos į amoniaką reakcijos skatinimas bei sparti azoto adsorbcija. Taurieji metalai turi tuščią d orbitalę, todėl gali prisijungti azoto jonus ir aktyvuoti N-N ryšius. Pagrindinis šių katalizatorių minusas yra aukšta jų kaina, kuri trukdo platesniam šių metalų panaudojimui. Kadangi tauriųjų metalų katalizatoriai nėra idealūs, buvo ištirta daugybė netauriųjų metalų ir jų medžiagų. Daugiausiai yra tyrinėjami pereinamieji metalai, kadangi jie kaip ir taurieji metalai turi laisvą d orbitalę. Nors metalų katalizatoriai dominuoja, daug dėmesio sulaukė ir nemetalų katalizatoriai. Šios medžiagos gali sudarant M-H ryšius, kurie paskatina vandenilio išsiskyrimą. Elektrocheminės azoto redukcijos metu metalų katalizatoriai gali oksiduotis ar redukuotis, kas apsunkina jų perdirbimą [20].

1.6. Cirkonio nitrido dangos savybės ir panaudojimas

Pereinamųjų metalų nitridai pastaruoju metu atkreipė mokslininkų dėmesį kaip aktyvios medžiagos daugeliui su energetika susijusių sričių panaudojimui, nuo katalizatorių iki energijos kaupiklių. Šių medžiagų unikalios savybės paskatino tolimesnį metalų nitridų tyrinėjimą. Metalų ir azoto ryšiai šiose medžiagose susideda iš kovalentinio, joninio bei metališkojo ryšio, kurie kiekvienas turi įtakos medžiagos savybėms. Metališkieji ryšiai medžiagai suteikia mažas elektrines varžas ir didelį atsparumą korozijai. Kovalentiniai ryšiai padidina atsparumą įtempimams, suteikia medžiagai didelį kietumą. Joninis ryšys lemia elektroninę struktūrą, kuri yra panaši į tauriųjų metalų, tokių kaip platina ar paladis, struktūrą. Šis panašumas atsiranda dėl d orbitalių susitraukimo ir pradinio metalo gardelės išsiplėtimo [21].

Tarp daugelio pereinamųjų metalų nitridų ZrN buvo nustatyta kaip perspektyvus pigus katalizatorius deguonies redukcijos ir azoto redukcijos į amoniaką reakcijose [21].

Cirkonio nitrido danga šiuo metu daugiausiai yra naudojama dėl didelio kietumo, tamprumo modulio bei gero biologinio suderinamumo, šios savybės leidžia medžiagą naudoti biomedicinoje. Cirkonio nitridas dėl spalvų gamos, kuri priklauso nuo dangos storio ir dengimo sąlygų, yra dažnai naudojama kaip dekoratyvinė danga juvelyrikoje. ZrN panaudojimas sparčiai plečiasi gaminant įrankius, kuro elementus, kondensatorius, saulės energijos kolektorius [22].

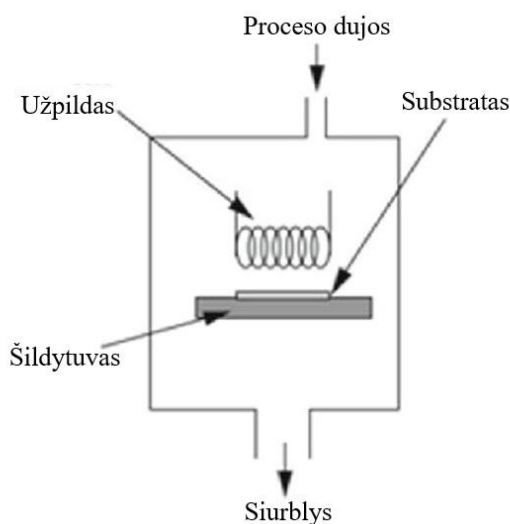
Pastaraisiais metais ZrN sulaukė didelio dėmesio dėl savo puikių cheminių ir fizikinių savybių, kurios paskatino ieškoti dar daugiau panaudojimo sričių. Ši medžiaga pasižymi geromis optinėmis savybėmis, turi aukštą lydimosi temperatūrą, dielektrinę konstantą bei pasižymi maža varža [22].

1.6.1. Dangų nusodinimo būdai

Šiame skyriuje bus aptarti dažniausiai naudojami cirkonio nitrido sintezės metodai, jų veikimo principas, metodo privalumai bei panaudojimas cirkonio nitrido sintezei. Dangų nusodinimas iš garų yra skirstomas pagal nusodinimo principą į cheminį garų nusodinimą ir fizikinį garų nusodinimą.

1.6.2. Cheminis nusodinimas iš garų

Cheminis nusodinimas iš garų (angl. Chemical vapour deposition) – tai procesas, kurio metu reaguoja dujos, kurios yra išvirkščiamos į kamerą, įprastai šis procesas vykdomas vakuume. Kamera įkaitinama iki reakcijos temperatūros, kad dujos sureaguotų ir nusėstų ant norimo paviršiaus. Laikui bėgant dengiamoji medžiaga kaupiasi ir padengia visą veikiamos detalės paviršių. Pagrindinis šio metodo privalumas yra tai, kad reakcijos metu danga susiriša su paviršiumi, todėl gaunamas geresnis sukibimas. Be to vienu dengimu padengiamas visas paviršiaus plotas [23].



6 pav. Cheminio nusodinimo iš garų technologinė schema [24]

Cheminio nusodinimo iš garų metodas buvo taikytas M. Benerjee ir bendraautorių straipsnyje [25], kuriame pristatytas naujų cirkonio junginių naudojimas ZrO_2 ir ZrN dangų formavimui naudojant metalorganinę cheminę garų nusodinimo technologiją. Šis metodas buvo parinktas, nes šis metodas turi keletą privalumų: danga padengia didelį plotą, galima kontroliuoti dangos sudėtį bei tolygus bet kokių paviršių padengimas [25]

ZrN danga buvo nusodinta naudojant reaktorių, veikiantį žemame slėgyje. Dangos nusodinimui ant $Si(100)$ plokštelių buvo naudojama autorių susintetintas cirkonio organinis junginys. Plokštelių temperatūra buvo keičiama nuo $400\text{ }^{\circ}C$ iki $800\text{ }^{\circ}C$, pirmtako garintuve buvo palaikoma $130\text{ }^{\circ}C$ temperatūra. Nusodinimas vyko 20 min. esant 1 mbar slėgiui reaktoriuje. Atlikus tolimesnius tyrimus, nustatyta, kad ant paviršiaus susiformavo ZrN ir $ZrON$ kristalinė struktūra [25].

1.6.3. Atomų sluoksnių nusodinimas

Atominių sluoksnių nusodinimo metodas (angl. Atomic layer deposition) yra labai panašus cheminiam nusodinimui iš garų. Kadangi metodas yra labai tikslus, galima kontroliuoti dangos storį angstromų lygiu. Visos reakcijos vyksta ciklu, kiekvieno ciklo metu yra nusodinamas vieno atomo sluoksnis, todėl dangos storis priklauso nuo ciklų skaičiaus [26].

Reakcijos metu medžiaga reaguoja su substrato paviršiumi, užpildydamas visus laisvus tarpus. Kai nebėra laisvo paviršiaus, reakcija pasibaigia – baigiasi vienas ciklas. Šiuo metodu gaunasi labai struktūriškai stiprios dangos, kurios neturi defektų [26].

Atominio sluoksnio nusodinimo metodas buvo taikytas S. Bhattacharya ir bendraautorai straipsnyje [27], kuriame aprašoma nanokristalinės ZrN dangos nusodinimas naudojant atominio sluoksnio nusodinimo metodą ant urano oksidų miltelių.

ZrN dangos nusodinimas ant urano oksido miltelių buvo atliktas naudojant tetrakisdimetilamido cirkonį (TDMAZr) ir amoniaką (NH_3) kaip prekursorius. Atominio sluoksnio nusodinimo metodo metu substratas buvo pakaitintas iki $245\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros, tuomet jis buvo veikiamas TDMAZr. Toliau buvo atliekamas nupūtymas naudojant azoto dujas, siekiant pašalinti likusius reagentus ir reakcijos produktus. Toliau substratas veikiamas amoniaku, po to atliekamas antrasis nupūtymas azoto dujomis. Sintezė vykdyta tokia eiga:

- t_1 – 1s paveikimas TDMAZr;
- t_2 – 15 s pirmasis nupūtymas N_2 ;
- t_3 – 0,1 s paveikimas NH_3 ;
- t_4 – 15 s antrasis nupūtymas N_2 .

Kartojant šiuos ciklus auga cirkonio nitrido plėvelė, vienas ciklas padidina dangos storį $1,05\text{ Å}$. Buvo atlikta 9500 ciklų, kurių metu ant urano oksido nusodinta 1 mm storio danga, sintezė vykdyta 81 valandą. Tyrimų metu nustatyta, kad nusodinta danga sudaryta iš kubinio kristalinio ZrN ir nanokristalinio ZrN. Danga gauta amorfinė su 1:1 ZrN stechiometrija [27].

1.6.4. Katodinio lanko dengimo metodas

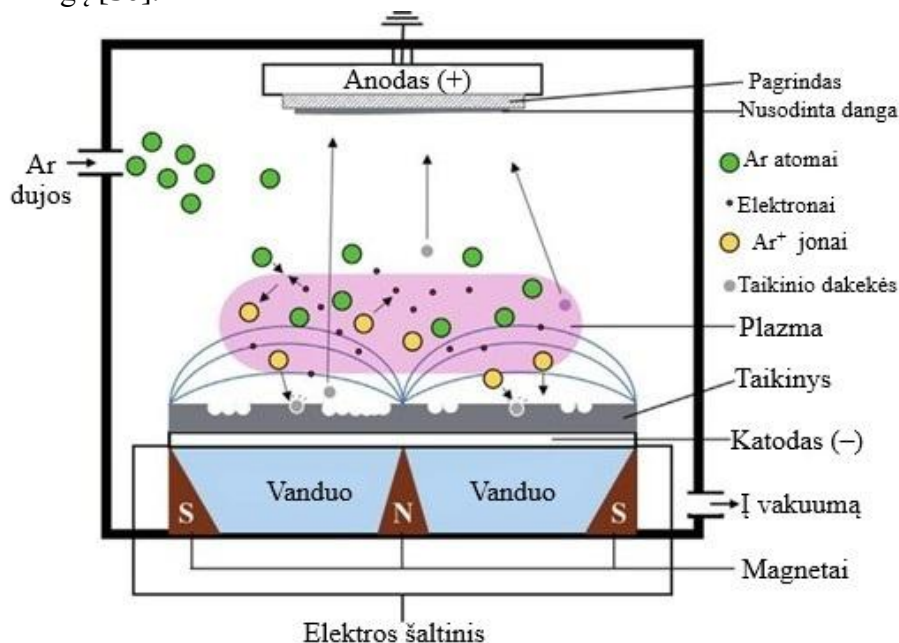
Katodinio lanko dengimo metodas (angl. Cathodic arc deposition) yra fizikinis padengimo iš garų metodas. Šiuo metodo pagrindas yra dangų dengimas naudojant elektrolizę, kur medžiagos garuoja iš taikinio, kuris elgiasi kaip katodas. Medžiaga nusėda ant dengiamo paviršiaus kaip kondensatas. Norint kontroliuoti greitį taip pat yra naudojamas elektromagnetinis laukas – naudojamas, jei medžiaga turi žemą lydymosi temperatūrą. Dujų molekulės, susidurdamos su katodiniu lanku, yra sužadinamos – vyksta jonizacija ir disociacija, todėl susidaro plėvelės sudarytos iš kelių komponentų. Pagrindinis šio metodo minusas yra tai, kad ilgai kaitinant vieną tašką, blogėja dangos savybės – blogai susiformavusios makrodalės [28].

D. F. Arias ir bendraautorai straipsnyje [29] naudojo katodinio lanko dengimą titano nitrido ir cirkonio nitrido dangoms gauti. Šiame tyrime sistemoje pagrindas veikia kaip anodas, o katodas yra taikinis. Eksperimente kaip pagrindas buvo naudojamas nerūdijantis 316 markės plienas. Taikiniu naudotas grynas cirkonis, slėgis kameroje $0,52\text{ mbar N}_2$, šaltinio galia 340 V , tarpas tarp elektrodų 7 mm . Sintezė vykdyta 20 minučių. Tyrime nusodintos ZrN dangas ištyrus, nustatyta, kad ZrN dangos struktūra yra kristalinė, kubinės konfigūracijos. Nustatyta cheminė dangos sudėtis, kuri sudaryta iš $\text{ZrN}_{0,71}$, ZrO_2 ir ZrN [29].

1.6.5. Magnetroninis dulkinimas

Magnetroninis dulkinimas (angl. Magnetron sputtering) – tai nusodinimo technologija, kai naudojant dujinę plazmą ir kinetinę energiją vakuume sukuriamas purškiamos medžiagos srautas, kuris yra nusodinamas ant norimo objekto. Magnetroninio dulkinimo plazmoje esantys didelės energijos jonai bombarduoja taikinio (pradinės medžiagos) paviršių ir dulkinimo proceso metu išlaisvintus atomus,

kad susidarytų garų debesis. Garai juda per vakuumo zoną, nusėda ant pagrindo paviršiaus ir sukuria plonos plėvelės dangą [30].



7 pav. Magnetroninio dulkinimo metodo principinė schema [31]

Magnetronis dulkinimas skirstymas pagal naudojamas dujas:

Nereaktyvus magnetroninis dulkinimas – šiame metode yra naudojamos tik argono dujos. Šis metodas yra vadinamas neaktyvus, nes procese metalo jonai susiduria tik su argono dujomis. Danga gaunama tokia pati kaip ir taikinio medžiaga [32].

Reaktyvus magnetroninis dulkinimas – šiame metode naudojamas dujų mišinys, pagrindu išlieka argono dujos, kurios yra reikalingos uždegti plazmą. Kaip pagalbinės dujos, kurios padeda susidaryti norimiems junginiams yra leidžiamos: deguonies, azoto, chloro, fluoro dujos. Reaktoriuje vyksta reakcija tarp taikinio jonų ir reaguojančių dujų. Susidarę reakcijos produktai nusėda ant paviršiaus [32]. Magnetroninis dulkinimas taip pat yra skirstomas pagal galios šaltinius.

1.6.6. Nuolatinės srovės magnetroninis dulkinimas

Nuolatinės srovės (angl. Direct current magnetron sputtering) metodu tarp anodo ir katodo palaikomas pastovus potencialų skirtumas. Šis metodas yra plačiai taikomas formuojant tiek metalų, tiek dielektrikų dangas. Katodas, kuris yra neigiamo potencialo, yra nuolatos bombarduojamas teigiamais jonais, kurie yra gaunami iš inertinių dujų, tokių kaip argonas. Dulkinimas vyksta efektyviai ir gaunamas didelis dangų dengimo greitis, tačiau šį procesą limituoja taikinio pasirinkimas, kadangi procesas efektyvus dengiant tik iš metalų taikinių. Šiuo procesu negalima gauti nelaidžių medžiagų, kadangi negalima sukurti plazmos. Taip pat nepatartina šio metodo naudoti su reaguojančių dujų atmosfera, kadangi procesas ne toks efektyvus ir dialektiniai sluoksniai gaunami ne tokie kokybiški kaip kitais metodais. Dalis taikinio, reaguodamas su reaktyviomis dujomis, pasidengia dielektrine plėvele dėl to sumažėja dangos susidarymo greitis. Taip pat plėvelė įsielektrina teigiamai, kadangi ją veikia teigiami jonai. Dėl šio šalutinio proceso susidaro taikinio paviršiaus išlydžiai – susidaro defektai dangose ir procesas tampa lėtas ir neefektyvus [33].

1.6.7. Impulsinis nuolatinės srovės magnetroninis dulkinimas

Impulsinis nuolatinės srovės magnetroninis dulkinimas (angl. Impulse direct current magnetron sputtering) metodas yra naudojamas norint medžiagą padengti dielektriku ar metalo oksidu. Impulsinio metodo atveju tam tikrais laiko momentais yra keičiamas taikinio įtampos poliškumas. Neigiamo impulso metu taikiniu yra suteikiamas neigiamas krūvis, dėl to inertinių dujų jonai bombarduoja taikinį – išmuša atomus ir elektronus. Esant teigiamam impulsui elektronai judėdami link taikinio, neutralizuoja susikaupusį teigiamą krūvį, kuris susikaupė neigiamo impulso metu [33].

1.6.8. Radijo dažnio magnetroninis dulkinimas

Radijo dažnio dulkinimo metodas yra vienintelis magnetroninio dulkinimo būdas gauti elektrai nelaidžių medžiagų dangas. Elektrinis laukas kinta radijo dažniu, inertinių dujų jonai yra mažesnio greičio nei elektronai, dėl to elektronai nukeliauja didesnę atstumą. Elektronai jonizuoja inertinių dujų atomus, o taip pat suteikia neigiamą krūvį taikiniui. Analogiškai kaip ir impulsinio metodo atveju susidaro katodo-anodo sistema, šioje sistemoje katodas yra taikinys. Svarbus šio metodo taikymo aspektas yra tai, kad šiuo metodu proceso išeiga būna mažiausiai 2 kartus mažesnė nei impulsiniu metodu [33].

M. Del Ra ir bendraautorių straipsnyje apie ZrN nusodinimą naudojant reaktyvųjų magnetroninį dulkinimą [34] Cirkonio nitrido danga buvo nusodinta ant borosilikatinio stiklo. Sintezė vykdėta 10^{-7} Torr slėgyje. Sintezės metu naudotos argono ir azoto dujos, kurių santykis palaikytas pastovus. Taikiniu naudotas gryno 99,2% cirkonio diskas, o srovė 200 mA. Atlikus šios dangos stochiometrijos tyrimus, nustatyta ZrN ir ZrN₂ stochiometrijos [34].

2. Tiriamoji dalis

2.1. Tyrime naudotos medžiagos

Tyrime naudotos medžiagos:

- Ar;
- N₂;
- 0,1 mol/l KOH(Chempur, Lenkija);
- ZrN(Testbourne, Didžioji Britanija);
- AISI 304 nerūdijantis plienas(Goodfellow, Didžioji Britanija).

6 lentelė. AISI 304 elementinė sudėtis

Elementas	Elemento kiekis, %
Anglis	0,08
Manganas	2,00
Fosforas	0,045
Siera	0,030
Silicis	1,00
Chromas	18,00–20,00
Nikelis	8,00–10,50

2.2. Dangų padengimas

Cirkonio nitrido dangos nusodintos ant AISI 304 nerūdijančio plieno naudojant nuolatinės srovės reaktyvų magnetroninį dulkinimą. Kaip reaktyvios dujos į kamerą leistos N₂ dujos. Dangos nusodintos iš ZrN taikinio. Dangų storis 250 nm.

7 lentelė. Tyrime naudojamų bandinių sutrumpinimai ir sintezės sąlygos

		Sintezės sąlygos		
Nr.	Bandinys	Galia	Ar/N ₂ dujų santykis, %	Sintezės trukmė, min
1	ZrN-1	350 W	100/0	25
2	ZrN-2	350 W	95/5	25
3	ZrN-3	350 W	90/10	36
4	ZrN-4	350 W	85/15	36

2.3. Tyrimo metodika

Cirkonio nitrido danga padengtų AISI 304 nerūdijančio plieno bandinių elgsena tirta naudojant elektrocheminius metodus:

- atviros grandinės įtampos matavimas
- ciklinė voltamperometrija
- chronoamperometrija
- chronopotenciometrija

Dangų sudėtis bei struktūra nustatyta naudojant Rentgeno difrakcinę analizę ir skenuojantį elektroninį mikroskopą su energijos dispersinę rentgeno spindulių spektroskopiją.

2.3.1. Elektrocheminiai matavimai

Elektrocheminiai matavimai atlikti naudojant BioLogic SP-150 potenciostatą (BioLogic Science Instruments, Prancūzija). Tyrimų duomenys buvo surinkti ir apdoroti naudojant EC-Lab V 10,39 programinę įrangą.

Elektrocheminę celę sudaro:

- AISI 304 nerūdijančio plieno, padengto cirkonio nitrido danga, plokštelė – darbinis elektrodas;
- platinos vielos pagalbinis elektrodas;
- Ag,AgCl|KCl_{sot.} lyginamasis elektrodas.

2.3.2. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Norint nustatyti nusodintų cirkonio nitrido dangų kristalinę struktūrą atlikta rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė. Analizė atlikta naudojant Bruker D8 Discover (Bruker AXS GmbH, Billerica, MA, USA) difraktometrą. Analizei naudoti parametrai:

- Cu K_α spinduliuotė;
- 0,01° detektoriaus judėjimo žingsnis;
- Cu anodas;
- Lynx eye PSD detektorius

2.3.3. Skenuojanti elektroninė mikroskopija ir energijos dispersinė rentgeno spindulių spektroskopija

Skenuojamoji elektroninė mikroskopija atlikta naudojant Hitachi S-3400N (Hitachi High-Technologies, Tokyo, Japan) mikroskopą.

Energijos dispersinė rentgeno spindulių spektroskopija atlikta naudojant BrukerXFlash QUAD 5040 (Bruker AXS GmbH, Billerica, MA, USA).

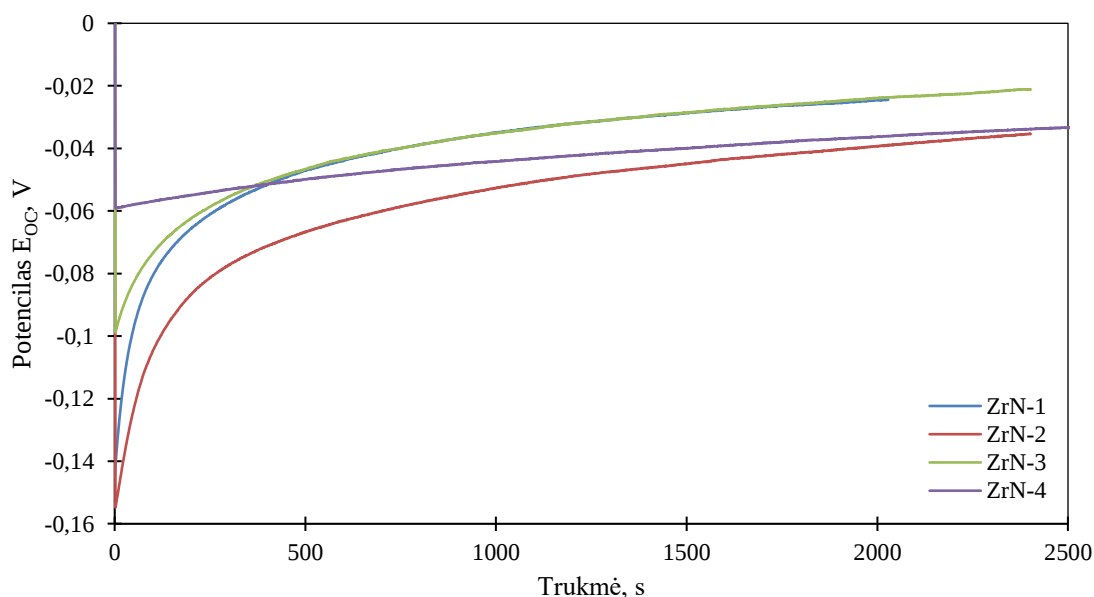
2.4. Tyrimo rezultatai

2.4.1. Cirkonio nitrido dangų elektrokatalizinis aktyvumas

Pagamintų ZrN dangų ant nerūdijančio plieno elektrocheminė elgsena vandenilio išsiskyrimo ir azoto redukcijos procesuose tirta šarminiuose tirpaluose. Tyrimai atlikti naudojant dviejų rūšių elektrolitus:

- 0,1 mol/l KOH tirpalas;
- 0,1 mol/l KOH tirpalas, į kurį nuolatos buvo tiekiamos azoto dujos (toliau tekste toks elektrolitas žymimas 0,1 mol/l KOH + N₂).

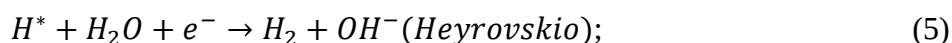
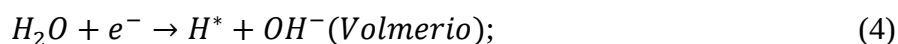
8 paveiksle pateikti įvairių ZrN dangų, pagamintų skirtingomis sąlygomis, atvirosios grandinės potencialo matavimo rezultatai. Atvirosios grandinės potencialo E_{oc} pokyčiai, užfiksuoti išorinei srovei netekant nagrinėjama sistema, rodo, kad ZrN dangų paviršiuje sąlytyje su KOH elektrolitu vyksta įvairūs dinaminiai procesai. Kaip ir kitų metalų nitridų atveju, ZrN šarminėje terpėje gali oksiduotis, sudarydamas paviršiaus ZrO_xN_y , ZrO_2 arba $Zr(OH)_4$ sluoksnius, kuris keičia elektrodo potencialą. Laikui bėgant, atvirosios grandinės potencialas teigiamėja, tačiau pusiausvyra nebuvo visiškai pasiekta. Zr atomai paviršiuje gali tiesiogiai jungtis su OH^- jonais, sudarydami Zr-OH jungtis. Defektai (pvz., azoto vakansijos ZrN_{1-x} arba dislokacijos) ZrN paviršiuje gali padidinti OH^- adsorbcijos vietų skaičių, nes jie gali pakeisti paviršiaus elektroninę struktūrą ir padidinti aktyvųjį plotą.



8 Pav. ZrN dangos atviros grandinės įtampos kitimas 0,1 mol/l KOH tirpale

9 paveiksle pateikiamos ZrN dangų ant nerūdijančio plieno būdingos ciklinės voltamperometrijos kreivės, gautos 0,1 mol/l KOH vandeniniame tirpale. Katodo potencialas buvo mažinamas nuo 0 iki -1,6 V, esant 20 mV/s potencialo skleidimo greičiui. Iš kreivių matomas, kad srovė atsiranda ties -1,2 V potencialu, o tai sietina su vandenilio susidarymo procesu.

Kaip pateikta literatūros apžvalgoje (4-6 reakcijos), vandens elektrocheminės redukcijos mechanizmas šarminiuose tirpaluose yra aprašomas tokiais procesais:



Priklausomai nuo elektrokatalizatoriaus prigimties, kiekviena iš šių stadijų gali nulemti bendrą vandenilio išsiskyrimo greitį, todėl eksperimentinių matavimų tikslas yra identifikuoti lėčiausiai vykstančią reakciją.

Teorinį ryšį tarp katodinės srovės tankio bei elektrodo potencialo sieja Butler-Volmer lygtis:

$$j = -j_0 \cdot \left(e^{\frac{-\alpha_c z F}{RT} (E - E_{eq})} \right) \quad (18)$$

čia j – elektrodo srovės tankis; j_0 – mainų srovės tankis; E – elektrodo potencialas; E_{eq} – pusiausviris potencialas, V; T – temperatūra; z – reakcijoje dalyvaujančių elektronų skaičius; F – Faradėjaus konstanta; R – universalioji dujų konstanta; α_c – katodinio krūvio pernašos koeficientas.

Skirtumas tarp išmatuoto ir pusiausvirojo potencialų yra vadinamas viršįtampiu, kuris yra viena svarbiausių elektrokatalizatorių charakteristikų. Jis apskaičiuojamas pagal tokią formulę:

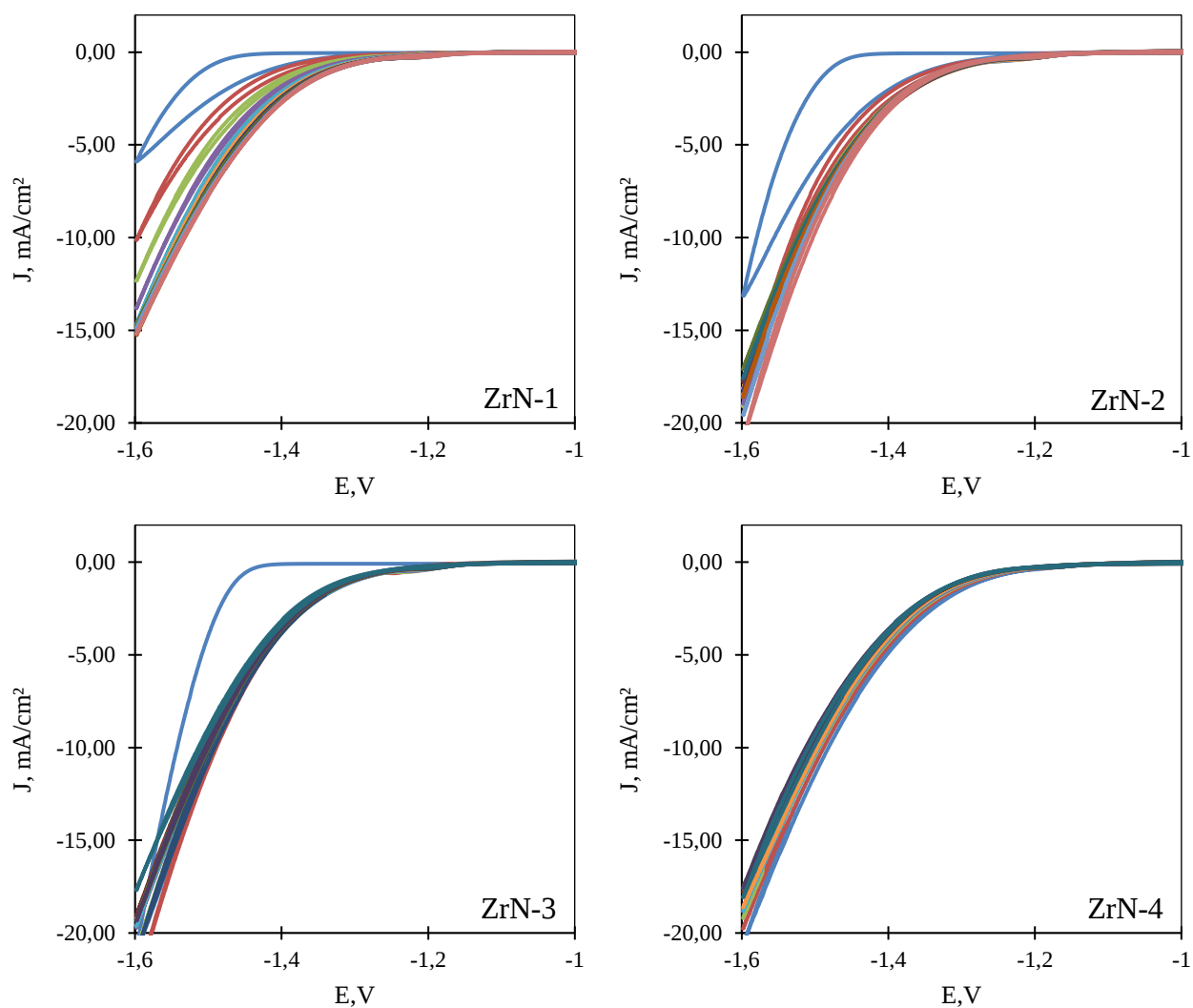
$$\eta = E - E_{eq} \quad (19)$$

Naudojant gautus eksperimentinius duomenis, viršįtampis buvo apskaičiuotas pagal tokią lygtį:

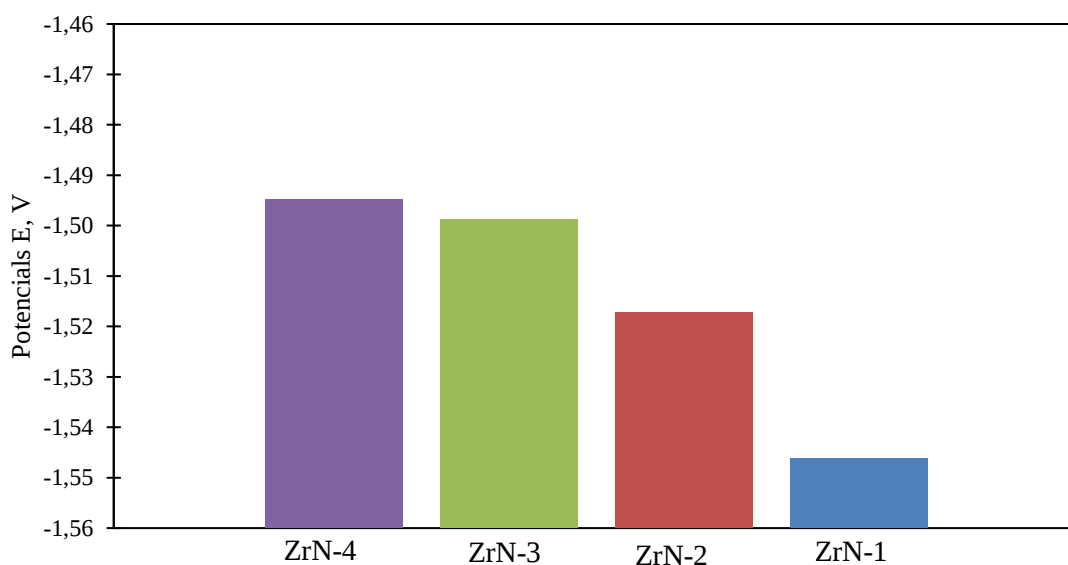
$$\eta = E_{Ag/AgCl} + 0,059 \cdot pH + E_{Ag/AgCl}^0 \quad (20)$$

čia η – viršįtampis; $E_{Ag/AgCl}$ – pusiausviris potencialas lyginamojo Ag, AgCl | KCl elektrodo atžvilgiu, V; $E_{Ag/AgCl}^0$ – standartinis lyginamojo Ag, AgCl | KCl elektrodo potencialas.

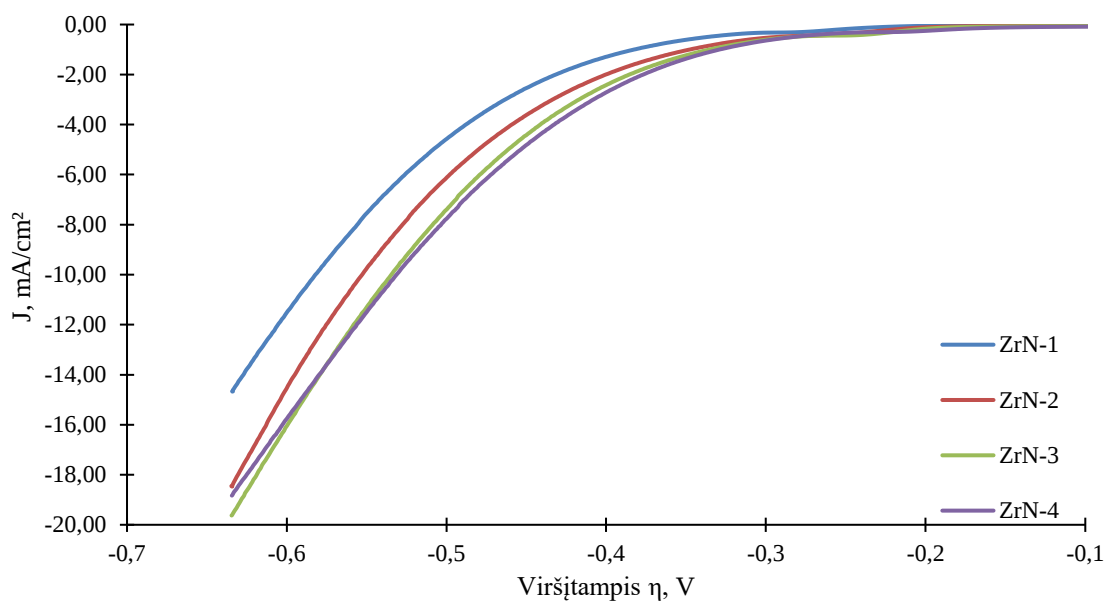
Iš 9 paveiksle pateiktų eksperimentinių duomenų matyti, kad katodinės srovės vertės jau po keleto ciklų praktiškai tampa pastoviomis. Siekiant palyginti atskirų ZrN dangų generuojamų srovių vertes tomis pačiomis sąlygomis, 10 paveiksle pateiktos potencialo vertės esant 10 mA/cm² srovės tankiui 5 ciklo metu. Tokia pat tendencija matyti ir sudarius srovės tankio priklausomybę nuo viršįtampio (11 pav.). Iš 10 ir 11 paveiksluose pateiktų duomenų matyti, kad aktyviausios yra ZrN-4 dangos.



9 pav. ZrN dangų ciklinės voltamperometrijos kreivės. Eksperimento sąlygos: 15 ciklų, 20 mV/s potencialo skleidimo greitis, 0,1 mol/l KOH elektrolitas

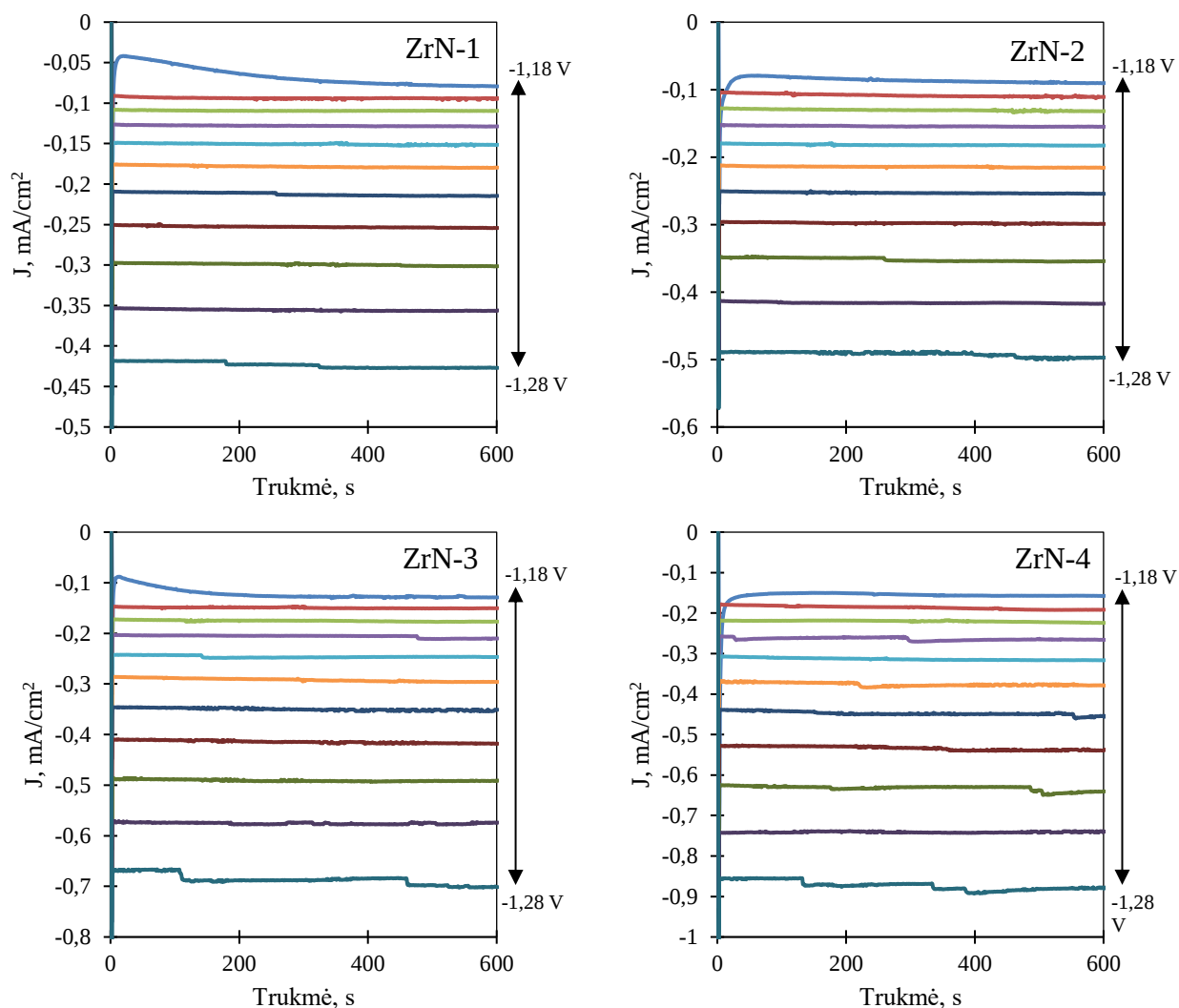


10 pav. Potencialo vertės esant 10 mA/cm² srovės tankiui skirtingoms ZrN dangoms. Duomenys gauti naudojant 9 paveiksle pateiktus 5 ciklo eksperimentinius rezultatus



11 pav. ZrN dangų generuojamos katodinės srovės tankio priklausomybė nuo viršįtampio. Duomenys gauti naudojant 9 paveiksle pateiktus 5 ciklo eksperimentinius rezultatus

Siekiant tiksliau įvertinti ZrN dangų generuojamos srovės priklausomybę nuo viršįtampio, buvo atlikta chronoamperometrinė analizė. ZrN dangų katodinės chronoamperometrinės kreivės pateikiamos 12 paveiksle. Grafikuose matomas srovės tankio verčių kitimas esant pastoviam elektrodo potencialui, kuris kas 5 min buvo keičiamas 0,01 V žingsniu potencialo ribose nuo -1,18 iki -1,28 V. Chronoamperometrinės analizės duomenys panaudoti Tafelio lygties grafinėms priklausomybėms sudaryti (13 pav.).



12 pav. ZrN dangų katodinės chronoamperometrinės kreivės. Elektrolitas – 0,1 mol/l KOH vandeninis tirpalas

12 paveiksle pateikti eksperimentiniai duomenys buvo panaudoti apskaičiuojant Tafel lygties parametrus. Ši lygtis aprašo viršįtampio priklausomybę nuo srovės tankio, o joje esantys parametrai leidžia palyginti elektrokatalizatorių aktyvumą, įvertinti reakcijos mechanizmą bei bendrą proceso greitį limituojančius procesus. Tafel lygties išraiška:

$$\eta = a \pm b \cdot \log j \quad (21)$$

čia η – viršįtampis; j – srovės tankis; a ir b – konstantos.

Konstanta a atitinka viršįtampį, kai srovės tankis yra vienetas ($j = 1 \text{ A/cm}^2$). Ji susijusi su elektrocheminės reakcijos kinetiniais parametrais, tokiais kaip mainų srovės tankis ir reakcijos aktyvacijos energija. Konstanta a netiesiogiai atspindi aktyvacijos energiją, reikalingą elektrocheminei reakcijai vykti. Kuo didesnė konstantos a vertė, tuo didesnė proceso aktyvacijos energija, todėl reakcija kinetiniu požiūriu yra lėtesnė.

Konstanta b nusako, kaip greitai viršįtampis didėja didėjant srovės tankiui ir priklauso nuo reakcijos mechanizmo, ypač nuo krūvio pernašos efektyvumo.

Mainų srovės tankis j_0 gaunamas Tafelio lygties grafinės priklausomybės, ekstrapolijuojant tiesę iki $\eta = 0$.

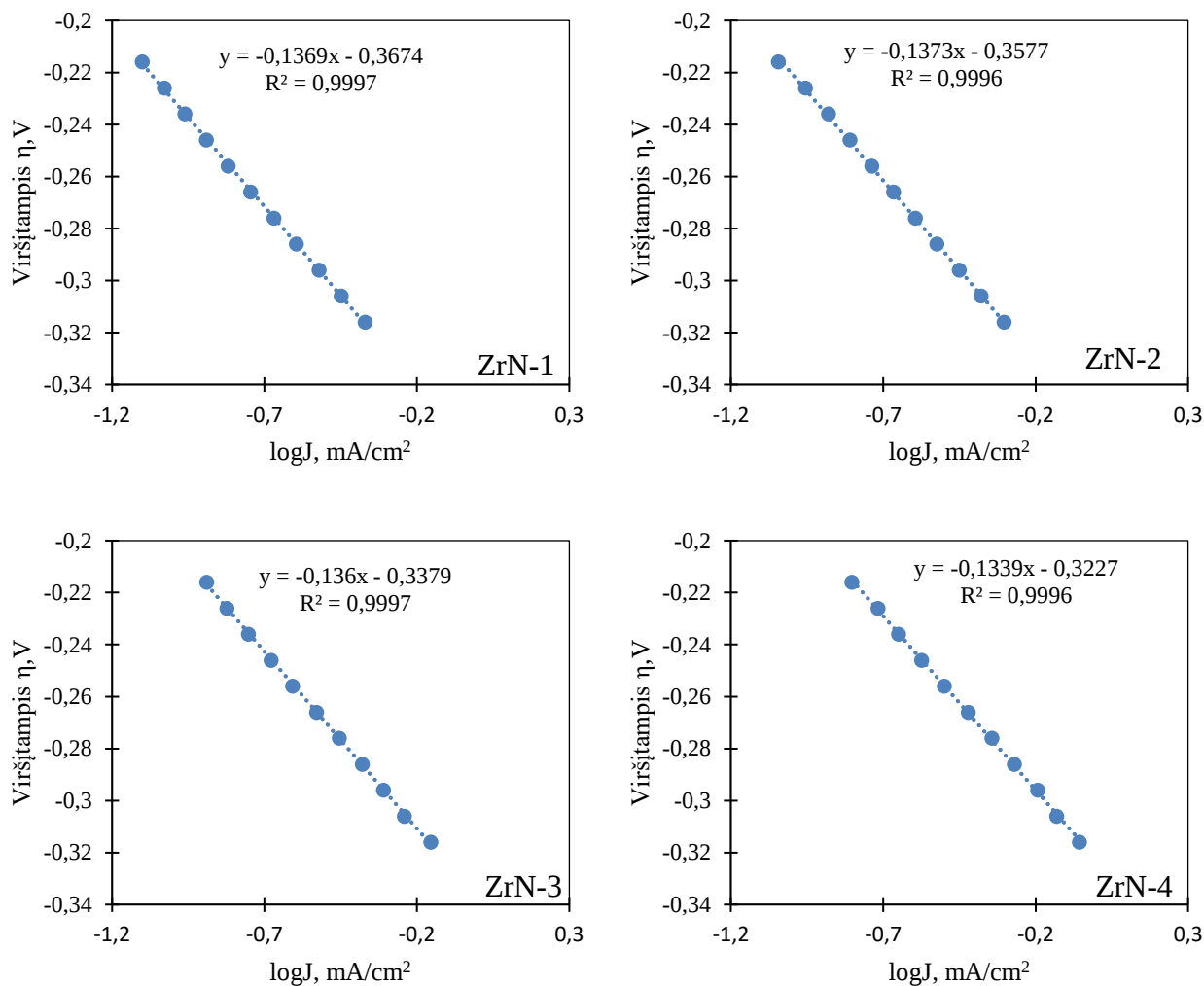
$$j_0 = 10^{-\frac{a}{b}} \quad (22)$$

Kuo mažesnės konstantų a ir b bei didesnės mainų srovės tankio j_0 vertės, tuo aktyvesnis yra elektrokatalizatorius, nes procesui vykti reikalingas mažesnis viršįtampis.

Mainų srovės tankis yra esminis elektrocheminės kinetikos parametras, apibūdinantis elektrodinės reakcijos greitį pusiausvyroje, kai viršįtampis yra lygus 0. Mainų srovės tankis nusako, koku greičiu vyksta tiek tiesioginė (pvz., oksidacija), tiek atvirkštinė (pvz., redukcija) reakcijos, kai elektrodo potencialas yra lygus pusiausvirajam potencialui. Mainų srovė labai priklauso nuo elektrodo paviršiaus savybių, tokių kaip cheminė sudėtis, kristalinė struktūra, defektai ar adsorbuoti junginiai. Pavyzdžiui, nanostruktūrizuoti paviršiai gali padidinti j_0 dėl didesnio aktyviųjų centrų skaičiaus. Eksperimentiškai nustatyta, kad aktyviausio vandenilio išsiskyrimo elektrokatalizatoriaus platinos mainų srovės tankis yra apie 0,1 mA/cm² esant 0,1 mol/l KOH elektrolitui.

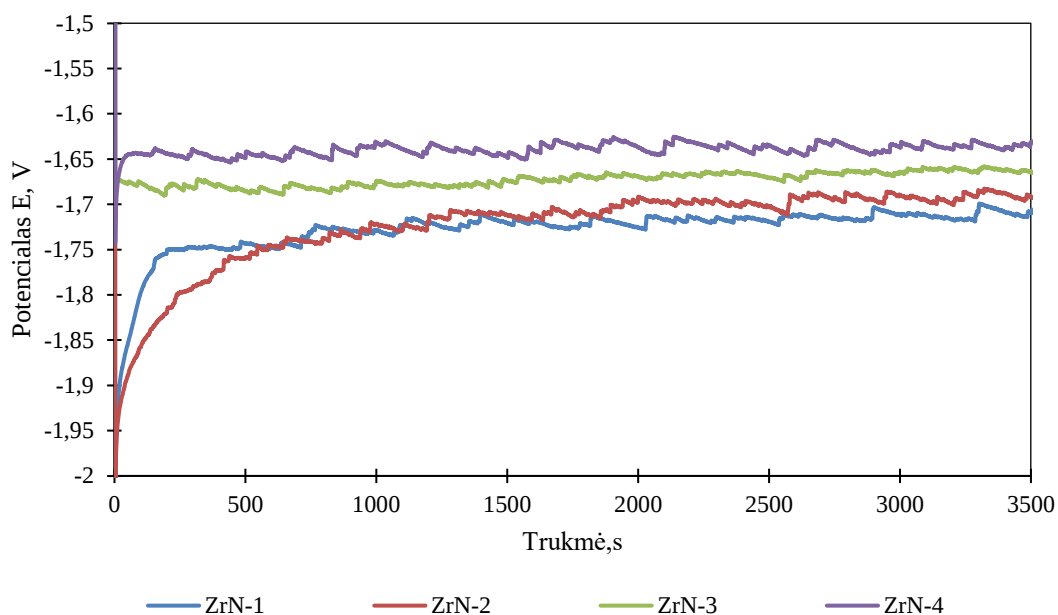
Labai svarbus parametras yra krūvio pernašos koeficientas α , kurio vertė gali būti nuo 0 iki 1, tačiau dažnai įgyja vertę artimą 0,5 (dėl šios priežasties jis dar vadinamas simetrijos koeficientu). Krūvio pernašos koeficientas α nurodo, kaip efektyviai taikomas potencialas (viršįtampis) sumažina reakcijos aktyvacijos energiją – kokia dalis elektros energijos efektyviai sumažina reakcijos energetinį barjerą. Kai krūvio pernašos koeficiento vertė yra mažesnis už 0,5, tai rodo, kad reakcijos tarpinė (aktyvuotoji) būseną yra arčiau galutinės būsenos (produktų) nei pradinės būsenos (reagentų). Fizikiniu požiūriu tai reiškia, kad tik dalis viršįtampio energijos yra efektyviai sunaudojama elektrocheminės reakcijos aktyvacijos energijai sumažinti. Tai būdinga lėtoms reakcijoms, pavyzdžiui, vandenilio išsiskyrimui šarminiuose tirpaluose, kuomet procesą ribojanti stadija yra vandens disociacija (Volmer reakcija).

Grafinės Tafel lygties išraiškos katodinei sričiai pateikiamos 13 paveiksle. Kaip matome, skirtingoms ZrN dangoms Tafel lygties konstantos b vertės yra labai panašios ir jos gali būti priskirtos Volmer, kaip lėčiausios vandenilio išsiskyrimo stadijos, reakcijai. Remiantis šia prielaida, pagal (7) lygtį apskaičiuotos krūvio pernašos vertės. Apskaičiuoti ZrN dangų elektrokatalizinio aktyvumo parametrai 0,1 mol/l KOH elektrolite pateikti 8 lentelėje.



13 pav. Tafel lygties priklausomybės, gautos skaičiavimams naudojant 12 paveiksle chronoamperometrijos eksperimentinius duomenis

Katodinės chronopotenciometrinės kreivės naudojant skirtingus ZrN dangas pateikiamos 14 paveiksle. Kreivės gautos palaikant pastovų 10 mA/cm² srovės tankį. Matome, kad dangų sintezės sąlygos turi įtakos dangų elektrokataliziniam aktyvumui, kuris išsidėsto tokiu eiliškumu: ZrN-1 < ZrN-2 < ZrN-3 < ZrN-4.



14 pav. Katodinės chronopotenciometrinės kreivės skirtingiems ZrN/plienas elektrodams esant 10 mA/cm^2 srovės tankiui. Elektrolitas – $0,1 \text{ mol/l KOH}$ vandeninis tirpalas

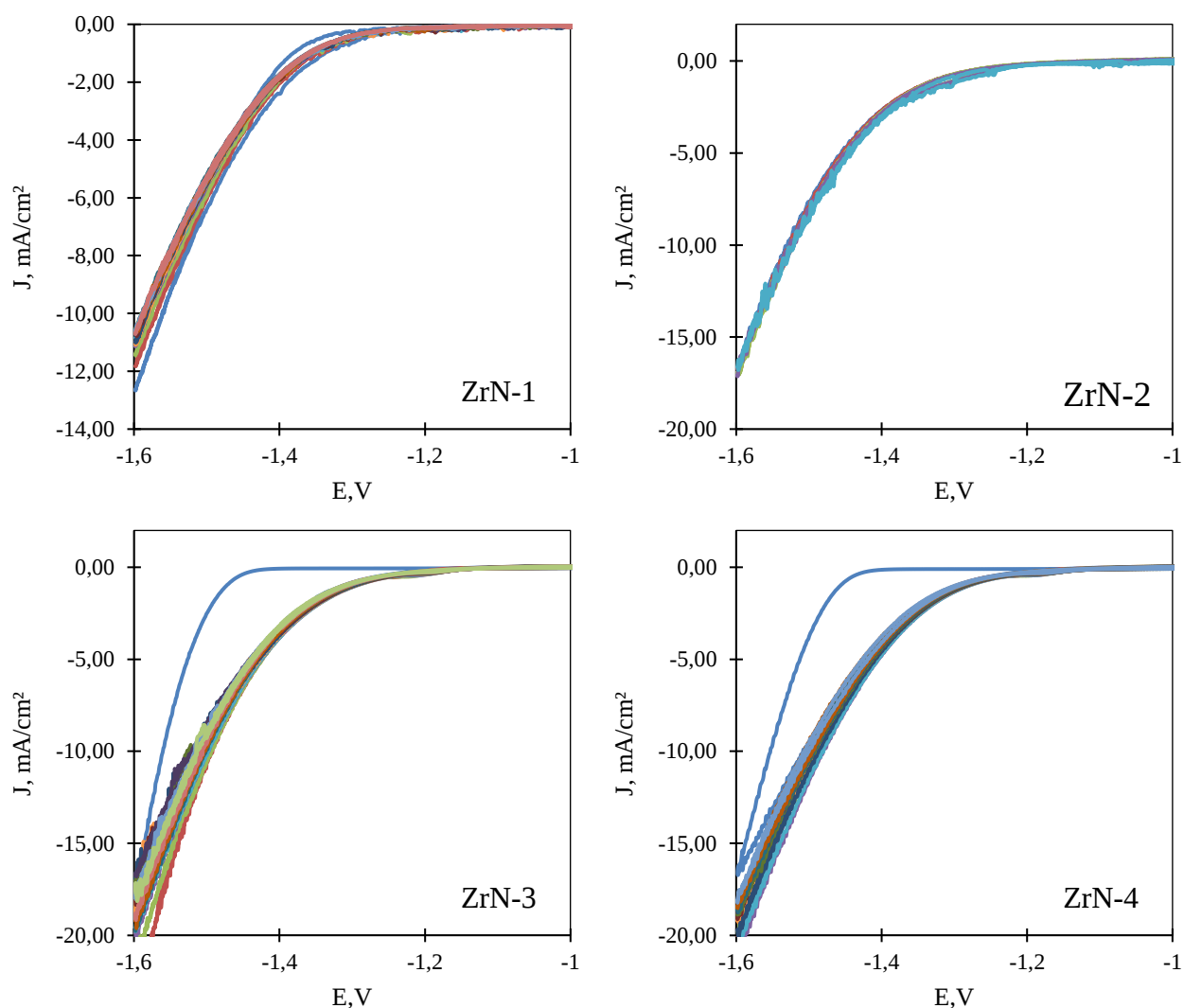
8 lentelė. ZrN dangų elektrokatalizinio aktyvumo parametrai $0,1 \text{ mol/l KOH}$ elektrolite

ZrN bandinys	Tafelio lygties konstantos b vertės, V/dec	Tafelio lygties konstantos a vertės, V	Krūvio pernašos koeficientas α	Mainų srovės tankis j_0 , $\text{mA/cm}^2, \times 10^{-4}$
ZrN-1	0,137	0,37	0,43	2,0
ZrN-2	0,137	0,36	0,43	2,3
ZrN-3	0,136	0,34	0,43	3,2
ZrN-4	0,134	0,32	0,44	4,1

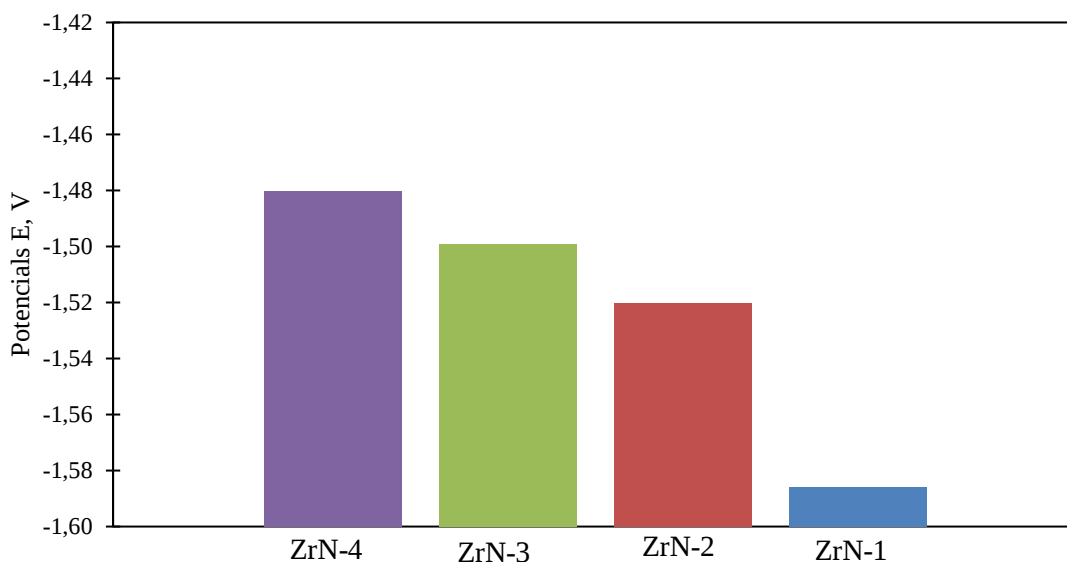
Siekiant įvertinti azoto įtaką katodiniams procesams, buvo atlikti tyrimai, kurių metu į $0,1 \text{ mol/l KOH}$ tirpalą buvo nuolatos tiekiamos azoto dujos. 15 paveiksle pateikiamos ciklinės voltamperometrijos duomenys, gauti ZrN/plienas elektrodus poliarizuojant potencialų intervale nuo $-1,0$ iki $-1,6 \text{ V}$. Gautųjų kreivių pobūdis yra panašus į gautųjų KOH elektrolite (9 pav.). Analizuojant šiuos duomenis, nustatyta tokia pati dangų aktyvumo seka – ir $0,1 \text{ mol/L KOH} + \text{N}_2$ elektrolite aktyviausios yra ZrN-4 dangos (16 ir 17 pav.).

9 lentelė. Elektrokatalitiškai aktyviausi katalizatoriai vandenilio išsiskyrimo reakcijoje

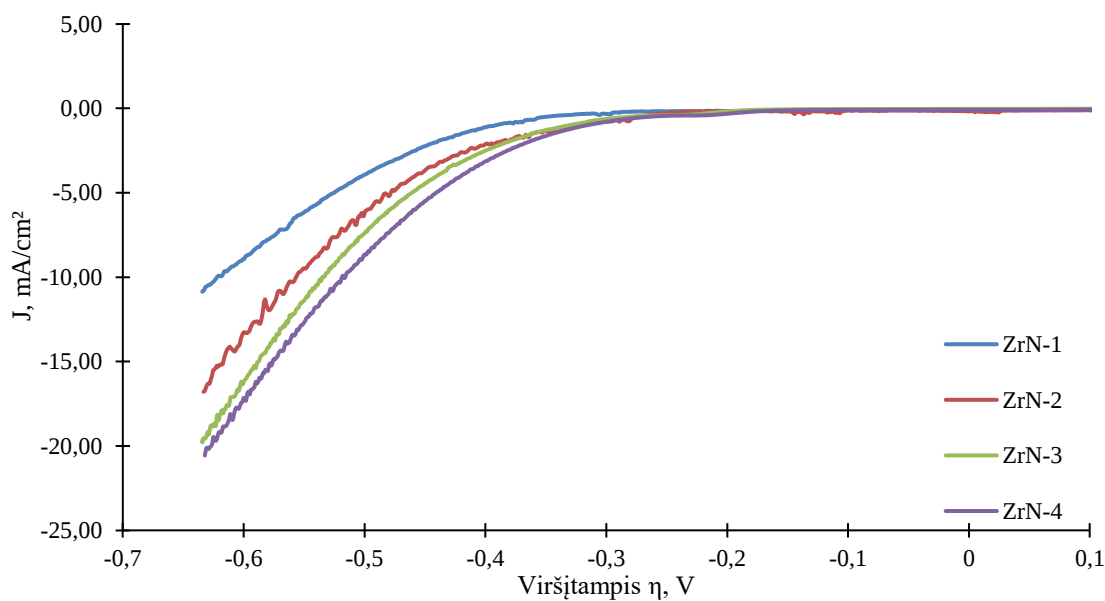
Elektrolitas	Katalizatorius	Tafelio lygties konstantos b vertės, mV/dec	Mainų srovės tankis j_0 , mA/cm ² ,	Šaltiniai
0,1 M KOH	Pt	113	0,62	[35]
0,1 M KOH	Pt/C	114	0,23	[35]
0,1 M KOH	Ir/C	-	0,37	[35]
0,1 M KOH	Ni	135	0,051	[36]
0,1 M KOH	Fe	131	0,049	[36]
0,1 M KOH	Cu	226	0,058	[36]



15 pav. ZrN dangų ciklinės voltamperometrijos kreivės, gautos potencialą skleidžiant 20 mV/s greičiu 0,1 mol/l KOH + N₂ elektrolite

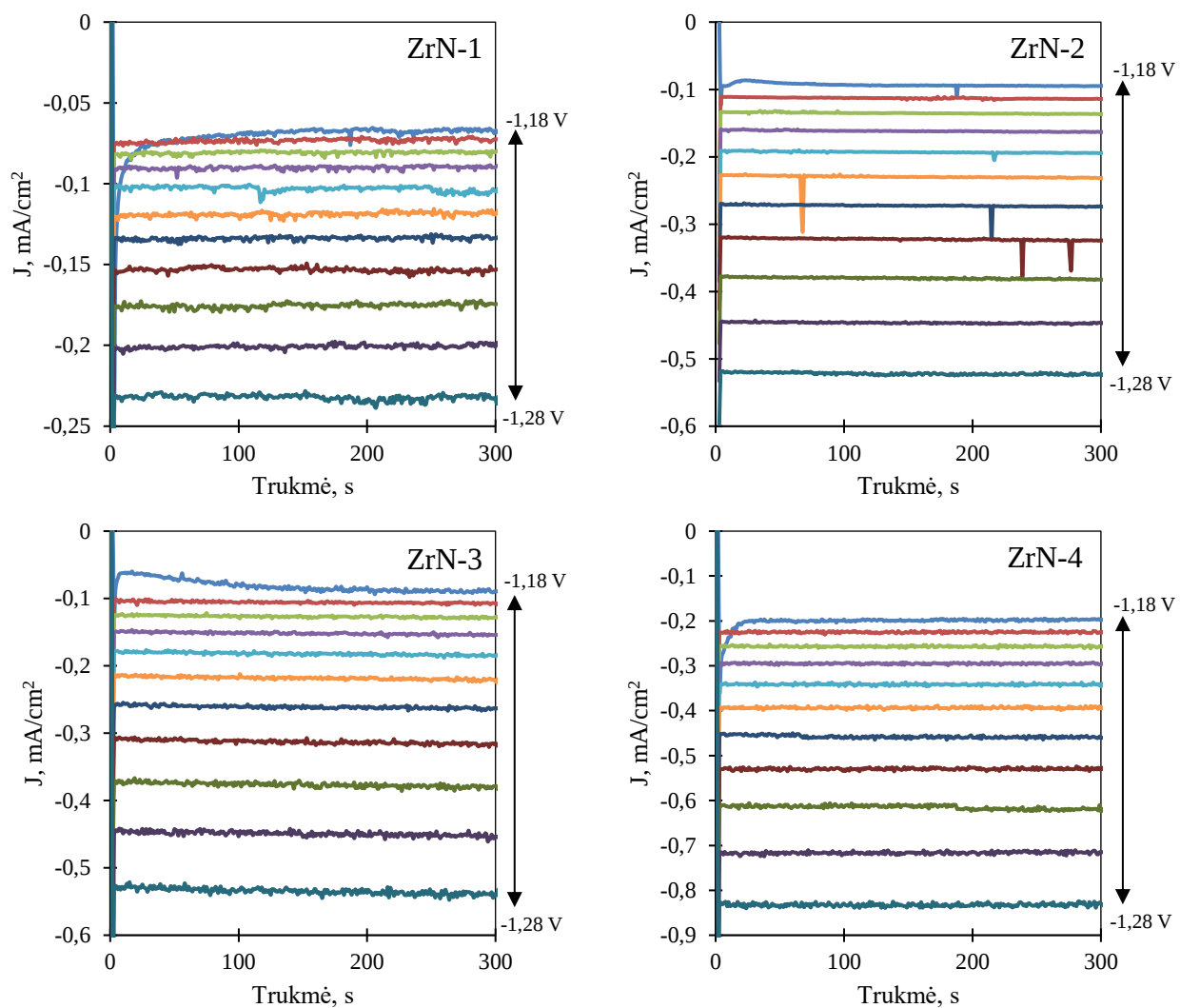


16 pav. Potencialo vertės esant 10 mA/cm^2 srovės tankiui skirtingoms ZrN dangoms. Duomenys gauti naudojant 15 paveiksle pateiktus 5 ciklo eksperimentinius rezultatus

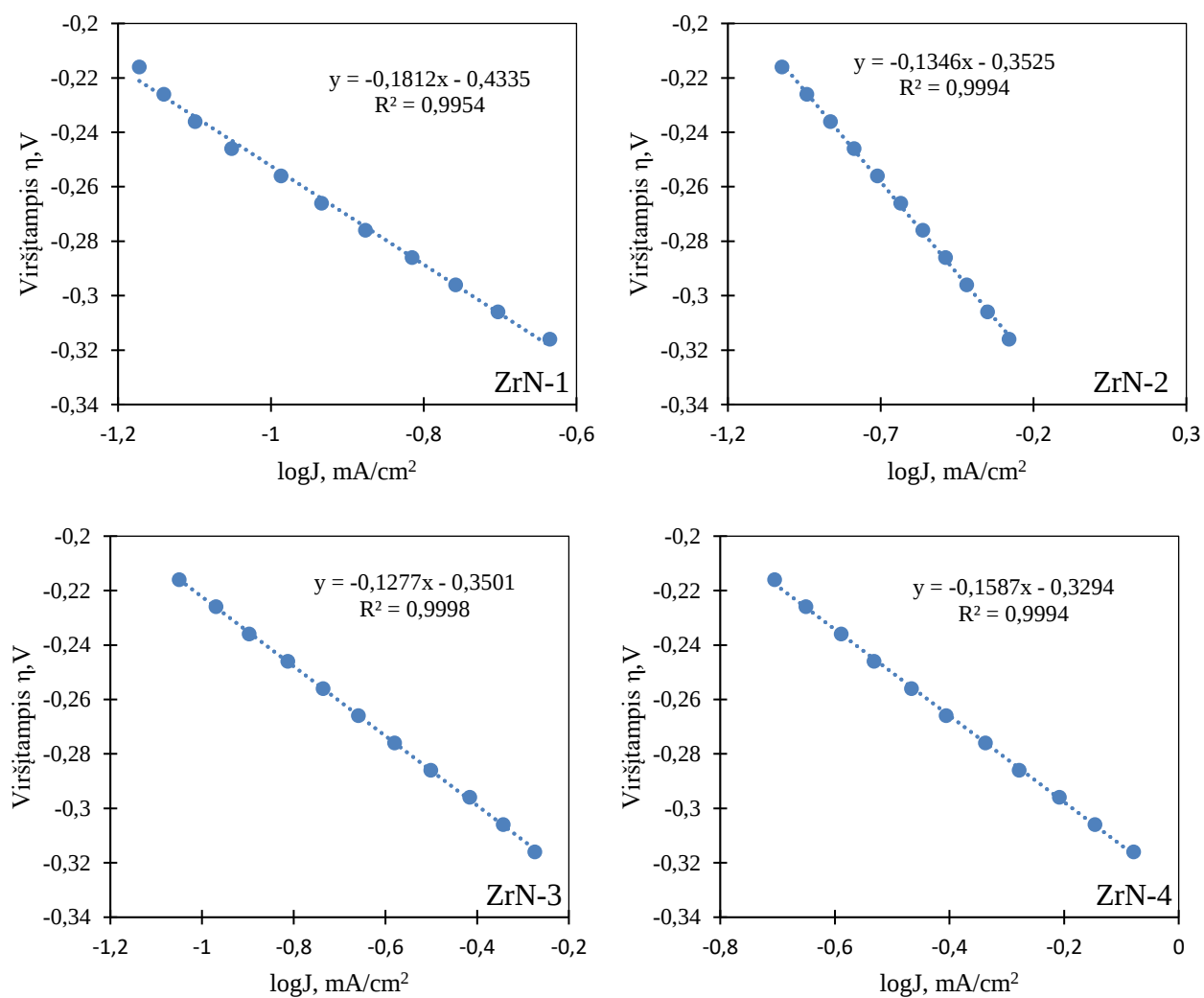


17 pav. ZrN dangų generuojamos katodinės srovės tankio priklausomybė nuo viršįtampio. Duomenys gauti naudojant 15 paveiksle pateiktus 5 ciklo eksperimentinius rezultatus

ZrN dangų katodinės chronoamperometrinės kreivės naudojant $0,1 \text{ mol/l KOH} + \text{N}_2$ elektrolitą pateikiamos 18 paveiksle. Jame pateikiamos srovės tankio vertės kitimas esant pastoviam elektrodo potencialui, jį keičiant $5 \text{ min } 0,01 \text{ V}$ žingsniu potencialo ribose nuo $-1,18$ iki $-1,28 \text{ V}$. Chronoamperometrinės analizės duomenys panaudoti Tafelio lygties grafinėms priklausomybėms sudaryti (19 pav.). Remiantis šiais eksperimentiniais duomenimis, apskaičiuoti ZrN dangų elektrokatalizinio aktyvumo parametrai $0,1 \text{ mol/l KOH} + \text{N}_2$ elektrolite (8 lent.). Šių parametru interpretacija yra sudėtinga, kadangi jie yra atspindys dviejų vienu metu vykstančių procesų – vandenilio išsiskyrimo ir azoto redukcijos, kurios mechanizmas nebuvo šiame darbe detaliau tirtas.



18 pav. ZrN dangų katodinės chronoamperometrinės kreivės. Elektrolitas – 0,1 mol/l KOH + N₂



19 pav. Tafelio lygties priklausomybės, gautos skaičiavimams naudojant 18 paveiksle chronoamperometrijos eksperimentinius duomenis

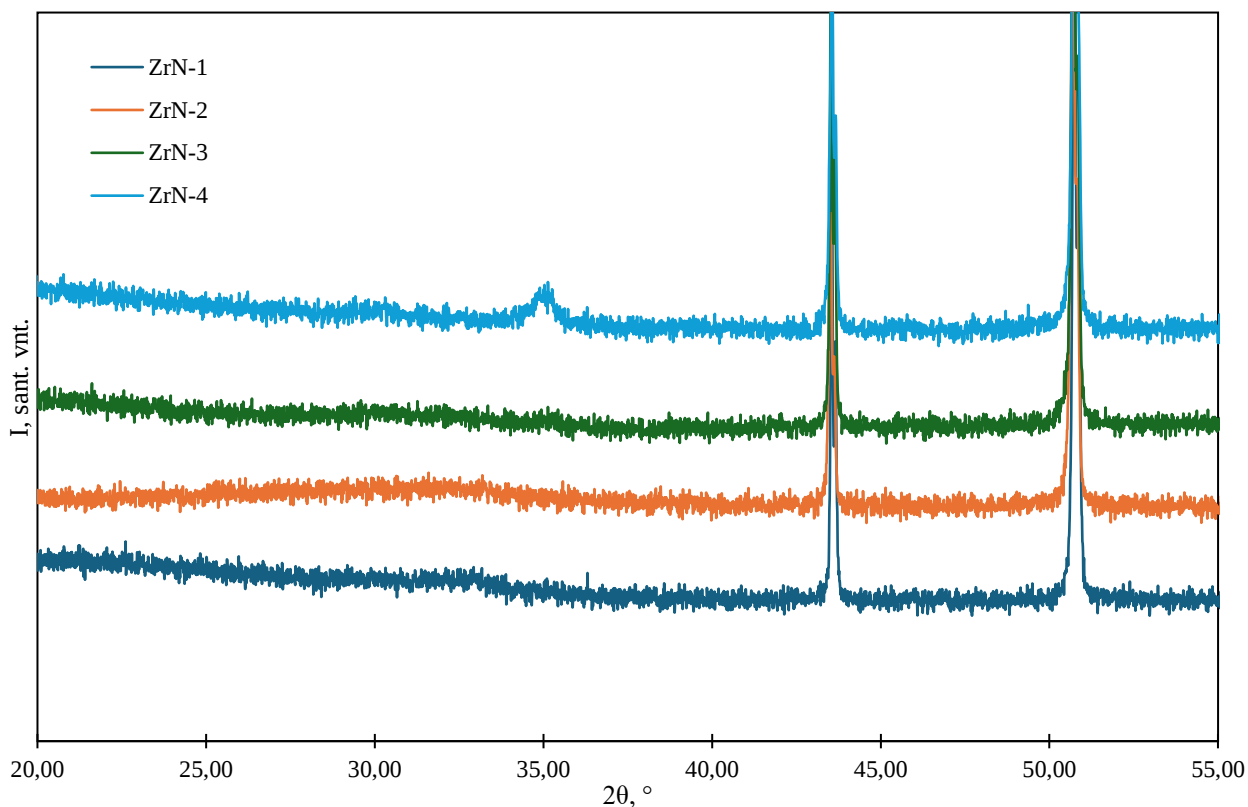
10 lentelė. ZrN dangų elektrokatalizinio aktyvumo parametrai 0,1 mol/l KOH + N₂ elektrolite

ZrN bandinys	Tafelio lygties konstantos b vertės, V/dec	Tafelio lygties konstantos a vertės, V	Krūvio pernašos koeficientas α	Mainų srovės tankis j_0 , mA/cm ² , $\times 10^{-4}$
ZrN-1	0,181	0,43	0,17	4,2
ZrN-2	0,135	0,35	0,23	2,6
ZrN-3	0,128	0,35	0,24	1,8
ZrN-4	0,159	0,33	0,19	8,4

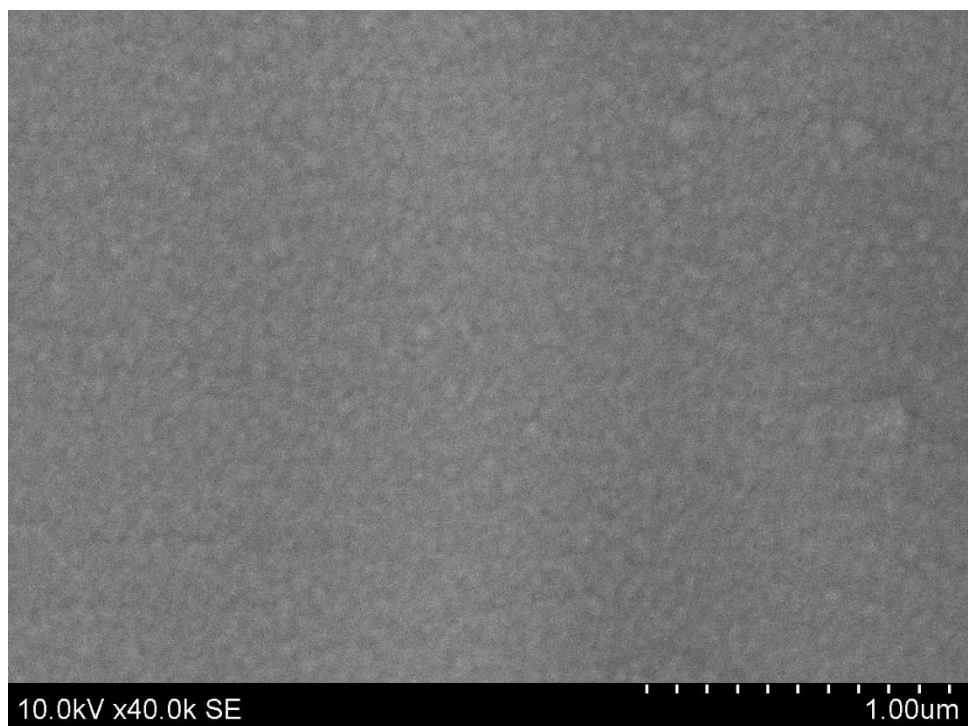
2.4.2. ZrN dangų struktūra

Siekiant paaiškinti stebimą elektrokatalizinio aktyvumo priklausomybę nuo ZrN dangų sintezės sąlygų, buvo atlikta dangų struktūros, sudėties ir morfologijos analizė, didžiausią dėmesį skiriant mažiausio ir didžiausio aktyvumo dangoms – ZrN-1 ir ZrN-4.

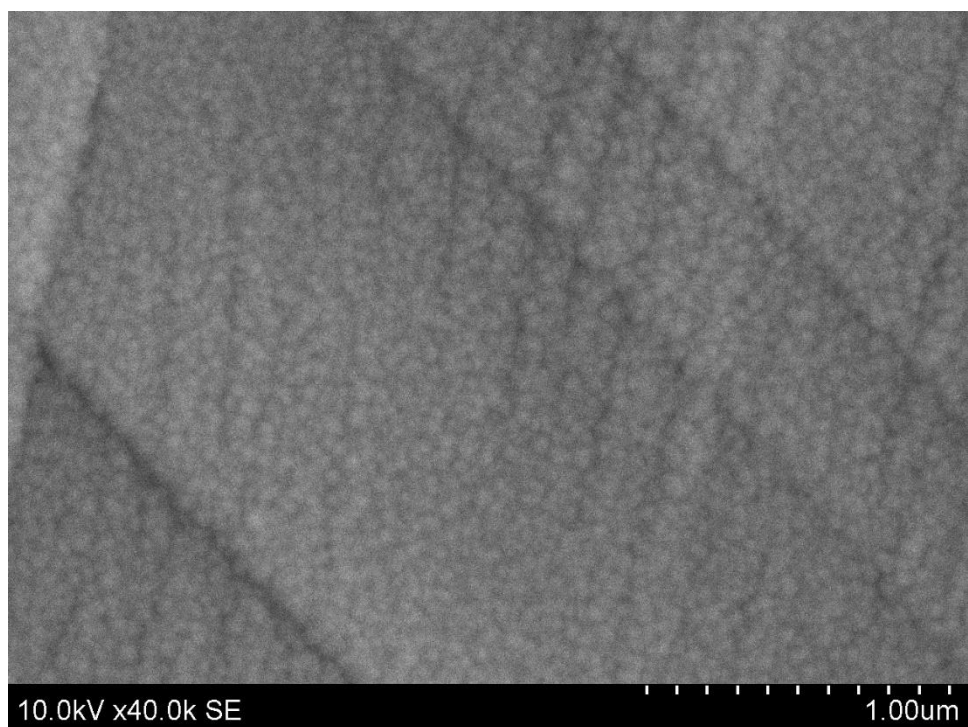
Naudojant Rentgeno difrakcinę analizę nustatyta fazinė ZrN dangų nerūdijančio plieno AISI304 fazinė sudėtis (20 pav.). Rentgenogramose matomos dvi ryškios smailės ties $43,7^\circ$ ir $50,8^\circ$ 2θ vertėmis, remiantis literatūra jos rodo austenito (γ -Fe) buvimą. Austenitas yra plačiai naudojamas įvairiuose nerūdijančiuose plienuose.



20 pav. ZrN dangų ant AISI 304 nerūdijančio plieno rentgenogramos



21 pav. ZrN-1 dangos ant AISI304 nerūdijančio plieno SEM nuotraukos



22 pav. ZrN-4 dangos ant AISI304 nerūdijančio plieno SEM nuotraukos

11 lentelė. EDS rezultatai

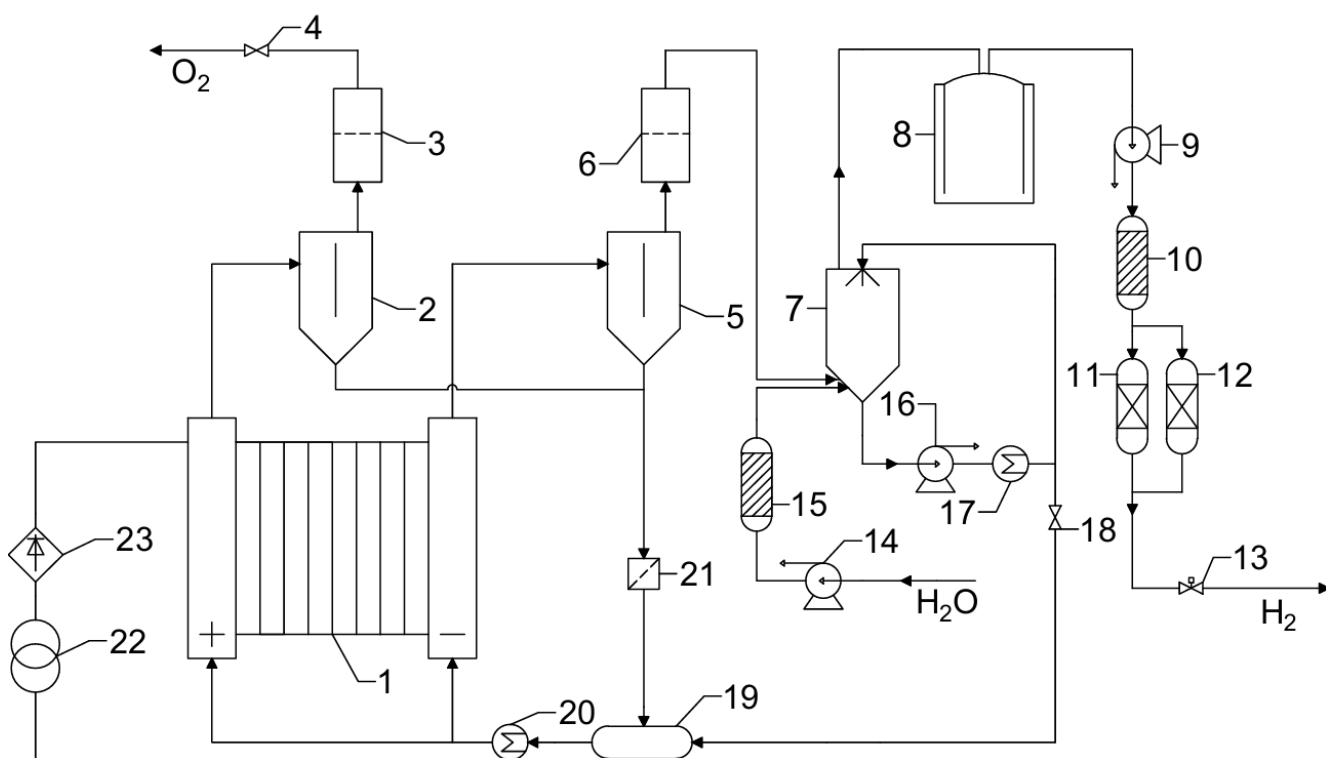
ZrN bandinys	Zr, at. %	N, at. %	Santykis Zr:N
ZrN-1	14,59	14,59	1
ZrN-4	15,64	11,37	1:0,73

3. Inžinerinė dalis

Lietuvoje iki šiol pramoninės šarminės vandens elektrolizės technologija nėra įdiegta, todėl šiame skyriuje pateikiama principinė technologinė schema ir technoekonominiai 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.

Šarminė vandens elektrolizė praktikoje taikoma jau daugiau nei šimtmetį ir lyginant su kitomis elektrolizės technologijomis ji yra plačiausiai paplitusi. Vandenilio sintezės šarminės elektrolizės būdu principinė schema pateikta 23 paveiksle. Ši sistema yra pritaikyta veikti atmosferinio slėgio sąlygomis.



23 pav. Principinė technologinė vandenilio sintezės schema: 1 – šarminis elektrolizeris; 2, 5 – dujų separatorius; 3, 6 – dujų filtras; 4, 18 – sklendės; 7 – dujų plovimo kolona; 8 – dujų saugykla; 9, 14, 16 – siurbliavys; 10 – reaktorius su katalizatoriumi pašalinti deguonies dujas; 11, 12 – absorberiai; 13 – valdoma sklendė; 15 – vandens gryninimas; 17, 20 – šilumokačiai; 19 – kalio šarmo talpykla; 21 – filtras; 22 – transformatorius; 23 – elektros lygintuvas [37]

Sistemoje kaip elektros šaltinis naudojama atsinaujinanti vėjo jėgainių energija, kuri yra eina per transformatorių (22) į elektros lygintuvą (23), kuris pakeičia kintamą elektros srovę į nuolatinę. Iš elektrolizerio (1) elektrolitas iš katodo pusės yra pastoviai tiekiamas į separatorių (5), kur iš elektrolito yra atskiriamos susidariusios vandenilio dujos ir kalio šarmo elektrolitas. Elektrolitas yra grąžinamas į sistemą, o vandenilio dujų srautas tiekiamas į rūko filtrą (6), kuriame

yra pašalinami smulkūs kalio šarmo lašeliai. Anodo pusėje elektrolitas nuolatos tiekiamas į separatorių (2), kuriame susidariusios deguonies dujos atskiriamos nuo elektrolito. Kalio šarmas grąžinamas atgal į sistemą, o deguonies dujos toliau tiekiamos per rūko filtrą (3), kur separatoriaus neatskirti kalio šarmo lašeliai yra nusodinami. Susidariusios deguonies dujos toliau yra pašalinamos iš sistemos. Išsiskyrusios vandenilio dujos iš rūko filtro (3) tiekiamos į dujų plovimo sistemą (7), šiame įrenginyje yra galutinai pašalunami kalio šarmo likučiai. Iš separatorių į sistemą grąžintas elektrolitas pirmiausiai yra prafiltruojamas nuo priemaišų filtre (21) ir laikomas cisternoje (19) iš kurios toliau yra tiekiamas į elektrolizerį. Vanduo, kuris reikalingas palaikyti pastovią kalio šarmo elektrolito koncentraciją į sistemą yra tiekiamas naudojant siurbį (14). Vanduo prieš patekdamas į sistemą yra dejonizuojamas vandens gryninimo kolonoje (15). Vandenilio dujos iš dujų plovimo kolonos (7) teikiamas į žemo slėgio vandenilio dujų talpyklą (8), ši talpykla yra įrengta norint užtikrinti tolygų vandenilio dujų srautą tolimesniuose valymo įrenginiuose. Šioje stadijoje vandenilio grynumas yra nuo 99,3% iki 99,99 %, norint užtikrinti vandenilio pastovų grynumą toliau technologijoje vyksta dujų gryninimas. Pirmiausia vandenilio dujos tiekiamos į koloną (10), šioje kolonoje yra sumažinamos deguonies dujų priemaišos iki 10 ppm. Kolonoje vyksta reakcija tarp deguonies ir katalizatoriaus įkrovos. Toliau vandenilio dujos yra džiovinamos adsorbcijos kolonose (11,12), kuriose yra pasiekus rasos tašką yra pašalinamas užsilikęs vanduo. Po šio etapo vandenilio dujų grynumas yra 99,999% [37].

Remiantis viešai prieinama informacija apie įvairių gamintojų pateikiamų šarminės elektrolizės įrenginių parametrus, 12 lentelėje pateikti apskaičiuoti vandenilio gamybos technologiniai parametrai.

12 lentelė. 10 MW galios šarminio elektrolizerio parametrai

Parametrai	Vertė
Temperatūra, °C	80
Slėgis, atm	30
KOH koncentracija, %	30
Modulių skaičius	2
Efektyvumas, %	64
Suvartojamos energijos kiekis, kWh/kg H ₂	50
Pagaminamo H ₂ kiekis, kg/val.	200
Pagaminamo H ₂ kiekis, t/m. (8000 val./m.)	1600
Užimamas plotas, m ²	450*
Tarnavimo laikas, metai	10
Investicinė kaina, mln. eurų	6-9**

*Plotas, reikalingas elektrolizės moduliams, elektros šaltiniui ir valdymo pultui, tačiau nevertinant vandens paruošimo, KOH talpų, vandenilio apdorojimo ir saugojimo bei kitų įrangos poreikio.

**Priklauso nuo papildomos įrangos poreikio (tokios įrangos kaštai gali siekti iki 55% galutinės kainos).

3.1. Vandens paruošimas ir sąnaudos

Vanduo, naudojamas pramoninei šarminei elektrolizei, turi būti labai švarus, siekiant užtikrinti efektyvų ir ilgalaikį elektrolizės procesą. Galima išskirti tokius pagrindinius vandens paruošimo etapus [38]:

- Pirminis vandens valymas – pašalinti mechanines priemaišas, smėlį, dumblius, molį ir pan. Naudojami filtrai, nusodinimo bakai, koagulantai.
- Minkštinimas – sumažinti Ca^{2+} ir Mg^{2+} jonų kiekį apnašų susidarymui išvengti elektrolizės metu. Dažniausiai naudojamos jonų mainų dervos (katijonitai).
- Demineralizacija (dejonizacija) – pašalinti beveik visus ištirpusius jonus (druskas). Atvirkštinė osmozė pašalina iki 99 % ištirpusių medžiagų, kurios veikimo principas – vanduo pumpuojamas per pusiau laidžią membraną, kuri praleidžia tik vandens molekules, bet sulaiko druskas, bakterijas, sunkiuosius metalus, virusus ar organinius teršalus. Įprastas darbinis slėgis yra 4–30 barų. Kartais papildomai taikoma elektrodejonizacija norint pasiekti labai mažą elektrinį laidumą ($< 1 \mu\text{S/cm}$).

Elektrolizės metu nuolatos atliekama vandens lygio ir grynumo kontrolė, kurios tikslas – užtikrinti, kad vandens pH, elektrinis laidumas ir ištirpusių dalelių kiekis atitiktų šarminei elektrolizei keliamus reikalavimus [38].

Teoriškai 1 tonai vandenilio pagaminti reikia 9 tonų vandens, tačiau realiose sistemose vandens sąnaudos gali būti didesnės ir siekti 10–12 t/t vandenilio, priklausomai nuo sistemos efektyvumo (pvz., garavimo, cirkuliacijos nuostolių) [38].

3.2. KOH paruošimas ir sąnaudos

KOH šarminėje elektrolizėje naudojamas kaip elektrolitas, užtikrinantis tirpalo elektrinį laidumą. Praktikoje naudojamas 20–30 % koncentracijos KOH tirpalas, o jo kiekis priklauso nuo elektrolizerio tūrio. KOH tiesiogiai nedalyvauja cheminėje reakcijoje, teoriškai jis nėra sunaudojamas, tačiau praktikoje reikalinga apie 0,1–0,5 kg KOH papildymas 1 tonai vandenilio pagaminti, priklausomai nuo sistemos sandarumo ir eksploatacijos sąlygų.

KOH yra stiprus šarmas, todėl naudojamos talpos turi būti atsparios cheminiam poveikiui ir užtikrinti saugų laikymą bei transportavimą. Talpos gaminamos iš korozijai atsparių medžiagų, tokių kaip polipropilenas arba polietilenas, nerūdijantis plienas (pvz., AISI316 markės ar Teflonu dengtos talpos. KOH talpos turi būti atsparios 60–80 °C temperatūros šarminiam tirpalui. Dažnai naudojamos talpos su maišymo mechanizmais vienodai KOH koncentracijai užtikrinti [38].

3.3. Transformatoriaus ir srovės lygintuvo poreikis

Šarminėje elektrolizėje transformatorius ir srovės lygintuvus reikalingi šiems tikslams:

Transformatorius sumažina elektros tinklo kintamosios srovės įtampą iki žemesnės, tinkamos elektrolizės procesui (paprastai keli voltai, priklausomai nuo sistemos). Jis taip pat leidžia reguliuoti srovės stiprį, kuris yra svarbus kontroliuojant elektrolizės efektyvumą ir greitį.

Srovės lygintuvus konvertuoja kintamąją srovę į nuolatinę srovę, užtikrindamas stabilų srovės tekėjimą per elektrolizės celę, nes elektrolizė reikalauja nuolatinės srovės [38].

3.4. Vandenilio dujų paruošimas, saugojimas ir reikalavimai kokybei

Šarminės elektrolizės metu susidariusios vandenilio dujos turi būti išvalomos nuo įvairių priemaišų siekiant jas tinkamai paruošti tolesniam naudojimui (pvz., kuro elementams, pramonei, suskystinimui ir kt.). Valymas vyksta keliais etapais [38]:

- Mechaninis ir fazinis atskyrimas. Tikslas – pašalinti skystas (pvz., šarmą, vandenį) ir stambias kietas priemaišas. Tuo tikslu naudojami atskyrimo bakai ar ciklonai (atskiria vandens garus ir šarmą nuo dujų), naudojami lašelių separatoriai, demisteriai (rūko surinktuvai).
- Drėgmės pašalinimas. Vandenilis aušinamas vandens kondensatas pašalinti naudojant šilumokaičius ar kondensatorius.
- Cheminis valymas arba adsorbcija. Tikslas – pašalinti likusias dujų priemaišas (pvz., deguonį, CO₂, šarminius garus). Taikoma katalizinė deguonies šalinimo sistema, kurioje vandenilio dujos teka per katalizatorių (pvz., paladžio ar platinos) reakcijai su deguonimi užtikrinti. Adsorbcijos aktyvuota anglimi ar molekuliniais sietais metu pašalinamos organinės medžiagos, CO₂, vandens garai.
- Džiovinimas (sausų dujų gavimas). Tikslas – galutinai pašalinti vandens garus. Naudojami molekuliniai sietai, silikagelis ar kintančio slėgio adsorbcija (angl. Pressure Swing Adsorption, PSA).
- Galutinė grynumo kontrolė, kurios tikslas – užtikrinti atitiktį standartams (vandenilio grynumas, drėgmė, deguonies likučiai, CO/CO₂, amoniakas. Naudojami dujų analizatoriai (pvz., masės spektrometrai, chromatografai).

3.5. Reikalavimai vandenilio (H₂) talpoms

Vandenilis yra labai degus, lengvas ir sprogus dujas, todėl talpos turi atitikti griežtus sertifikavimo reikalavimus. Talpos dažniausiai gaminamos iš nerūdijančio plieno arba kitų korozijai atsparių lydinų, nes vandenilis gali sukelti metalų trapumą. Taip pat naudojami aukšto slėgio kompozitiniai rezervuarai su polimeriniais įdėklais. Talpos turi atlaikyti aukštą slėgį, nes vandenilis dažnai laikomas suslėgtas (paprastai 30–700 bar, priklausomai nuo sistemos). Talpos turi būti hermetiškos siekiant išvengti vandenilio nuotėkio, kuris gali sukelti gaisrą ar sprogimą. Reikalinga nuotėkio aptikimo sistema (pvz., vandenilio jutikliai). Talpos turi atlaikyti temperatūros svyravimus nuo -40 °C [37] iki +85 °C [38].

Skirtingos pramonės srityse keliama reikalavimai vandenilio grynumui yra tokie [38]:

- Kuro elementai (transportas, energetika). Labai aukštas grynumas $\geq 99.999\%$ arba net 99.9999%. Tai susiję su tuo, kad katalizatoriai (dažniausiai platinos) kuro elementuose yra itin jautrūs net ir labai mažoms priemaišų koncentracijoms – ypač CO, NH₃ ir sieros junginiams.
- Elektronikos ir puslaidininkių pramonė. Ultrašvarus vandenilis – reikalingas grynumas iki 99.999999%, nes net ir pėdsakai O₂, H₂O, CO priemaišų gali sukelti puslaidininkių defektus.

- Metalurgija, suvirinimas. Vidutinio aukšto grynumo 99.9% ar 99.99%. Svarbus sausumas ir inertinių dujų (pvz., N₂, CO₂) nebuvimas, o per didelė drėgmė ar deguonis gali paveikti suvirinimo siūlės kokybę.
- Chemijos pramonė (pvz., amoniako sintezė, riebalų hidrinimas). Vidutinis grynumas – dažnai pakanka 99.5% – 99.9%. Dažnai leidžiama daugiau CO₂, N₂ ar CH₄, jei jos nekenkia vykdomoms reakcijoms.

Pagrindiniai pramoniniai metodai, naudojami aukšto grynumo vandenilio dujoms paruošti, priklausomai nuo jų taikymo srities, yra šie [38]:

- Kintančio slėgio adsorbcija (angl. Pressure Swing Adsorption, PSA). Tai dažniausiai naudojamas metodas pramonėje. Jo metu į adsorbcijos koloną tiekiamas vandenilio mišinys su priemaišomis (CO, CO₂, CH₄, N₂, H₂O). Adsorbentai (pvz., ceolitai, aktyvuota anglis) selektyviai sugeria priemaišas, praleisdami H₂. Tačiau šis metodas ne visada pašalina labai mažus priemaišų (pvz., NH₃ ar O₂) kiekius, todėl papildomai integruojamas su adsorbciniais-kataliziniais metodais, pavyzdžiui, naudojant molekulinis sietus.
- Kriogeninis (žemo slėgio) valymas. Naudojamas, kai reikia labai aukšto grynumo H₂ ar kartu norima atskirti kitus komponentus (pvz., He, N₂).
- Membraninės sistemos (Pd, kompozitinės membranos). Labai selektyvus ir švarus būdas gauti ultrašvarų H₂, nes dujos praeina per paladžio arba jo lydinio membraną, pro kurią prasiskverbia tik H₂ molekulės. Veikia aukštoje temperatūroje (~300–500 °C).

3.6. Atsinaujinančio energijos šaltinių integracijos su šarmine elektrolize galimybės

Siekiant tiesiogiai naudoti atsinaujinančios energijos šaltinių (vėjo, saulės) generuojamą elektros energiją šarminei elektrolizei, t. y. integruoti šias sistemas, kyla tokios pagrindinės problemos [39]:

- Elektros energijos tiekimo nepastovumas: atsinaujinanti energija yra kintanti, priklausanti nuo oro sąlygų, todėl elektrolizės procesas gali būti pertraukiamas, o tai mažina efektyvumą ir įrangos ilgaamžiškumą. Nestabili galia reikalauja pažangių valdymo sistemų, kurios realiu laiku reguliuotų elektrolizerio apkrovą. Šios sistemos yra brangios ir techniškai sudėtingos.
- Įrangos nusidėvėjimas ir efektyvumo nuostoliai: Šarminiai elektrolizeriai nėra pritaikyti dažniems įjungimo/išjungimo ciklams ar galios svyravimams, nes tai gali sukelti techninius gedimus, greitesnį įrangos nusidėvėjimą, tuo pačiu sumažėja elektrolizerio veikimo efektyvumas (elektrodai greičiau dėvisi, spartėja korozija ar medžiagų skilimas, atsiranda membranos pažeidimai, sutrinka vienodas vandenilio ir deguonies išsiskyrimas, pradeda kauptis dujų burbuliukai, kurie didina vidinę varžą, dėl energijos tiekimo pertrūkių elektrolizės temperatūra gali svyruoti ir sutrikti elektrolito cirkuliacija, dėl to blogėja šilumos ir masės pernaša elektrolizeryje).
- Papildomos sąnaudos energijos kaupimui ir tinklo balansavimui: norint užtikrinti stabilų elektrolizės procesą, reikalingos energijos kaupimo sistemos (pvz., baterijos), kurios didina investicijų kaštus. Atsinaujinančios energijos perteklių gali būti sunku efektyviai integruoti į elektros tinklus, o tai riboja elektrolizės mastą.

- Ekonominiai iššūkiai: dėl atsinaujinančios energijos sezoniškumo ir elektrolizės sistemos prastovų gali pailgėti investicijų atsipirkimo laikas.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

4.1. Vandenilis

Vandenilis yra labai degios ir potencialiai sprogios dujos, todėl jas sandėliuojant, tvarkant ir naudojant reikia imtis griežtų saugos priemonių. Kadangi vandenilis yra bespalvė ir bekvapė medžiaga, jo nuotėkiai yra sunkiai aptinkami. Vandenilis susimaišęs su oru kelia didelį gaisro ar sprogimo pavojų. Platus degumo diapazonas nuo 4 iki 74 % ore bei maža užsiliepsnojimo energija reiškia, kad net ir nedideli nuotėkiai gali sukelti pavojingas sąlygas [40] Vandenilio saugos informacija pateikta 13 lentelėje.

13 lentelė. Vandenilio saugos informacija pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP) [41]

Pavojingumo klasė	Kategorija	Ispėjamieji ženklai	Pavojingumo frazė
Labai degios dujos	1		H220: labai degios dujos.
Suspaustos dujos	Suspaustos dujos		H280: viduje suslėgtos dujos, kaitinant gali sprogti.

4.2. Apsauga ir prevencija

Kadangi vandenilio dujos yra labai degios, reikia užtikrinti tinkama dujų sandėliavimą ir nuolatinę priežiūrą. Vandenilis dažniausiai sandėliuojamas kaip žemoje temperatūroje suspaustos dujos skystoje būsenoje. Tokios sandėliavimo sistemos turi būti tvirtos, jose turi būti įrengti viršslėgio išleidimo vožtuvai. Norint išvengti statinės iškrovos, sandėliavimo cisternos privalo būti įžemintos. Vandenilis yra bespalvės ir bekvapės dujos, todėl šių dujų nuotėkį nustatyti yra labai sunku. Pramonėje šiam tikslui yra naudojami dujų detektoriai, kurie būna įrengti prie elektrolizerio, sandėliavimo cisternų ir kitų didelę nuotėkio riziką keliančių įrengimų. Taip pat svarbu užtikrinti tinkamą ventiliaciją, kuri turi būti uždara ir skirta tik atitinkamai vandenilio sandėliavimo patalpai, taip užtikrinant, kad nelaimės atveju dujos ar ugnis sunkiau plis per gamyklą. Dujos turėtų būti laikomos toliau nuo oksidatorių, tokių kaip halogenai.

Šalia aparatūros negalima naudoti ugnies, rūkyti, naudoti kibirkštį sukelenčius įrankius. Elektros įrenginiai turi būti izoliuoti ir būti atsparūs sprogamams.

Nuotėkio atveju pirmiausia reikia evakuoti personalą, kadangi dujos yra ypač degios. Jei įmanoma reikia likviduoti nuotėkio šaltinį. Įvykus užsidegimui ugnis yra labai sunkia randama, kadangi vandenilio dujos dega šviesiai mėlynos spalvos ugnimi, kurią sunku matyti dienos metu. Prieš gesinat svarbu kuo greičiau likviduoti nuotėkio šaltinį, kadangi dujos su ore esančiu deguonimi gali sudaryti srogų mišinį. Vandenilio ugnį galima gesinti: CO₂ ir sausų miltelių gesintuvais, vanduo nepatartinas, kadangi sistemoje yra naudojamos aukštos elektros srovės [42].

4.3. Kalio hidroksidas

Kalio šarmas yra metalų koroziją skatinanti medžiaga. Ši medžiaga yra labai kenksminga odai ir akims, sąlyčio metu gali labai smarkiai nudeginti. Medžiaga yra pavojinga gamtai.

14 lentelė. KOH saugos informacija pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP) [43]

Pavojingumo klasė	Kategorija	Ispėjamieji ženklai	Pavojingumo frazė
Korodinga medžiaga	1		H290
Odą graužianti, dirginanti medžiaga	1A		H314
Smarkiai pažeidžia akis	1		H318

Kalio šarmas yra labai korozinga medžiaga, kuri ėda metalą bei stiklą, todėl ją sandėliuoti reikia plastikinėje polietileno ar polipropileno talpyklose. Nors kalio hidroksidas nėra degi medžiaga, ji reaguodama su vandeniu išskiria daug šilumos, kuri gali uždegti aplinkines medžiagas, todėl svarbu medžiagą laikyti sausoje vietoje [44].

KOH yra sveikatai pavojinga medžiaga, kuri gali sukelti apakimą, skrandžio žaizdas, kosėjimą, kraujotakos nepakankamumą, vėmimą, pilvo skausmą, ragenos pažeidimus. Kalio šarmu žmogus gali apsinuodyti, o didesnė dozė gali būti mirtina. Suvalgymo atveju reikia išskalauti burną, jokia būdu negalima priverstinai sukelti vėmimo, praėjus kelioms minutėms po skalavimo, galima išgerti mažą stiklinę vandens. Šiuo atveju labai svarbu kreiptis į medicininę pagalbą, kadangi kalio šarmas gali pažeisti virškinimo organus [44].

Kontaktas su oda gali sukelti žaizdas, net trumpas kontaktas su koncentruotu tirpalu gali sukelti antro ar trečio laipsnio cheminius nudegimus. Nutikus kontaktui su oda svarbiausia pirmiausia nusimesti užterštus rūbus ir bent penkiolika minučių plauti odą su daug vandens, tuo metu dėl nudegimų labai svarbu kreiptis į pirmąją pagalbą [44].

Patekus į akis kalio šarmas gali sukelti neatstatomų pažeidimų, dėl ko žmogus gali apakti. Pirmiausia akis reikia plauti daug vandens, jei žmogus nešioja kontaktus, labai svarbu, jei įmanoma juos išimti. Dėl pažeidimų ir tolimesnio gydymo kreiptis į greitąją pagalbą [44].

Įkvėpus medžiagos yra dirginanti kvėpavimo organus, todėl įkvėpimo atveju reikia žmogų išvesti į gryną orą ir kviesti greitąją. Užsiliepsnojimo atveju medžiaga išskiria toksiškas koroziją sukeliančias dujas, kurios degina įkvėpus. Kalio šarmui sušlapus jis reaguoja su aliuminiu, alavu, cirkonių išskirdami degias vandenilio dujas. Degantį kalio šarmą galima gesinti naudojant: vandenį, alkoholiui atsparias putas, sausus gesinimo miltelius, anglis dioksido gesintuvus [44].

4.4. Darbuotojų apsaugos priemonės

Kadangi elektrocheminėje vandenilio gamybos pramonėje yra naudojamos aukštos elektros srovės, reikia užtikrinti, kad darbuotojai turėtų tinkamas aprangas. Pirmiausia svarbu, kad darbuotojai dėvėtų akių ir dengiančias rankų apsaugas. Darbuotojų aprangos negali būti sudarytos iš nailono, šilko ar vilnos, kadangi šie pluoštai generuoja statinę krūvį, kuris gali uždegti degų vandenilio ir deguonies dujų mišinį [45].

4.5. Eksperimentuose naudotos pavojingos medžiagos

Azoto dujos nėra kenksmingos dujos, vienintelį pavojų kelia jų sandėliavimas. Kadangi dujos yra sandėliuojamos suslėgtos būsenos dujų balionuose.

15 lentelė. N₂ saugos informacija pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP) [46]

Pavojingumo klasė	Kategorija	Išpėjamieji ženklai	Pavojingumo frazė
Suspaustos dujos	Suspaustos dujos		H280: viduje suslėgtos dujos, kaitinant gali sprogti.

Išvados

1. Magnetroninio dulkinimo metodu suformuotos 250 nm storio ZrN dangos ant AISI304 markės nerūdijančio plieno, ištirta jų struktūra, morfologija ir sudėtis.
2. Ištyrus pagamintų ZrN dangų elektrocheminę elgseną 0,1 mol/l KOH tirpaluose nustatyta, kad jų elektrokatalizinis aktyvumas vandenilio išsiskyrimo reakcijoje priklauso nuo sintezės sąlygų: didžiausias aktyvumas būdingas nanostruktūrinėms ZrN dangoms, kuriose santykis $\text{Zr:N} = 1:0,73$. Eksperimentiškai nustatyta, kad 0,1 mol/l KOH + N₂ elektrolite vyrauja vandenilio išsiskyrimo procesas.
3. Įvertinus vykstančių procesų mechanizmą nustatyta, kad limituojanti vandenilio išsiskyrimo stadija yra Volmerio reakcija esant tokiems kinetiniams parametrams: Tafelio konstanta $b = 135 \text{ mV/dec}$, krūvio pernašos koeficientas $\alpha = 0,44$, o mainų srovės tankis $j_0 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$. Aktyviausios ZrN dangos generuoja 10 mA/cm^2 srovę 0,53 V viršįtampio sąlygomis.
4. Pateikta principinė šarminės vandens elektrolizės technologinė schema ir apskaičiuoti pagrindiniai technologiniai parametrai 10 MW galios gamybai.

Literatūros sąrašas

1. IEA. *Ammonia Technology Roadmap*. [Interaktyvus] Paris: OECD Publishing. Spalis, 2021. Prieiga per: <https://doi.org/10.1787/f6daa4a0-en>. [žiūrėta 2025-04-03].
2. IRENA. *World Energy Outlook 2024*. [Interaktyvus]IRENA - International Renewable Energy Agency. , 2024 Informit Analysis and Policy Observatory (APO). Prieiga per: <https://apo.org.au/node/328717>. [žiūrėta 2025-03-07].
3. IRENA. *Green Hydrogen Cost Reduction*. [Interaktyvus] IRENA - International Renewable Energy Agency. Gruodis, 2020. Prieiga per: <https://www.irena.org/publications/2021/Jun/Renewable-Power-Costs-in-2020>. [žiūrėta 2025-04-01].
4. RAVEENDRAN, Asha; CHANDRAN, Mijun ir DHANUSURAMAN, Ragupathy. A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts. *RSC Advances* [Interaktyvus] (2023), vol. 13, nr. 6, pp. 34. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/ra/d2ra07642j>. [žiūrėta 2025-02-17].
5. ĐUROVIČ, Martin; HNÁT, Jaromír ir BOUZEK, Karel. Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review. *Journal of Power Sources* [Interaktyvus] (2021), vol. 493, pp. 229708. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775321002494>. [žiūrėta 2025-03-08].
6. GIDDEY, S.; BADWAL, S. P. S. ir KULKARNI, A. Review of electrochemical ammonia production technologies and materials. *International Journal of Hydrogen Energy* [Interaktyvus] (2013), vol. 38, nr. 34, pp. 14576–14594. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913022775>. [žiūrėta 2025-04-04].
7. LAN, Rong; IRVINE, John T. S. ir TAO, Shanwen. Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy* [Interaktyvus] (2012), vol. 37, nr. 2, pp. 1482–1494. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911022968>. [žiūrėta 2025-02-17].
8. GUNDUZ, Seval; DEKA, Dhruba J. ir OZKAN, Umit S. A review of the current trends in high-temperature electrocatalytic ammonia production using solid electrolytes. *Journal of Catalysis* [Interaktyvus] (2020), vol. 387, pp. 207–216. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951720301603>. [žiūrėta 2025-03-10].
9. WANG, Bin; LI, Tao; GONG, Feng; OTHMAN, Mohd Hafiz Dzarfan ir XIAO, Rui. Ammonia as a green energy carrier: Electrochemical synthesis and direct ammonia fuel cell - a comprehensive review. *Fuel Processing Technology* [Interaktyvus] (2022), vol. 235, pp. 107380. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037838202200220X>. [žiūrėta 2025-02-17].
10. LAN, Rong; IRVINE, John T. S. ir TAO, Shanwen. Synthesis of ammonia directly from air and water at ambient temperature and pressure. *Scientific Reports* [Interaktyvus] (2013), vol. 3, nr. 1, pp. 7. Prieiga per: <https://www.nature.com/articles/srep01145>. [žiūrėta 2025-05-19].
11. MCCAY, Mary H. ir SHAFIEE, Shahin. 22 - Hydrogen: An Energy Carrier *In: Future Energy (Third Edition)*, pp. 475–493 Trevor M. Letcher. Elsevier, 2020. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081028865000220>. [žiūrėta 2025-02-17].

12. GUNDUZ, Seval; DEKA, Dhruba J. ir OZKAN, Umit S. A review of the current trends in high-temperature electrocatalytic ammonia production using solid electrolytes. *Journal of Catalysis* [Interaktyvus] (2020), vol. 387, pp. 207–216. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951720301603>. [žiūrėta 2025-02-10].
13. VIERI, Hizkia Manuel; KIM, Moo-Chang; BADAHSH, Arash ir CHOI, Sun Hee. Electrochemical Synthesis of Ammonia via Nitrogen Reduction and Oxygen Evolution Reactions—A Comprehensive Review on Electrolyte-Supported Cells. *Energies (Basel)* [Interaktyvus] (2024), vol. 17, nr. 2, pp. 441. Prieiga per: <https://www.proquest.com/docview/2918733747>. [žiūrėta 2025-03-15].
14. KYRIAKOU, V.; GARAGOUNIS, I.; VASILEIOU, E.; VOURROS, A. ir STOUKIDES, M. Progress in the Electrochemical Synthesis of Ammonia. *Catalysis Today* [Interaktyvus] (2017), vol. 286, pp. 2–13. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586116304138>. [žiūrėta 2025-03-10].
15. YAO, Yao; WANG, Jing; SHAHID, Usman Bin; GU, Meng; WANG, Haijiang ir kt. Electrochemical Synthesis of Ammonia from Nitrogen Under Mild Conditions: Current Status and Challenges. *Electrochemical Energy Reviews* [Interaktyvus] (2020), vol. 3, nr. 2, pp. 239–270. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00061-3>. [žiūrėta 2025-03-10].
16. RENNER, Julie N.; GREENLEE, Lauren F.; AYRES, Katherine E. ir HERRING, Andrew M. Electrochemical Synthesis of Ammonia: A Low Pressure, Low Temperature Approach. *The Electrochemical Society interface* [Interaktyvus] (2015), vol. 24, nr. 2, pp. 51–57. Prieiga per: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.F04152if>. [žiūrėta 2025-03-18].
17. MAHMOOD, Sajid; WANG, Haiyan; CHEN, Fang; ZHONG, Yijun ir HU, Yong. Recent progress and prospects of electrolytes for electrocatalytic nitrogen reduction toward ammonia. *Chinese Chemical Letters* [Interaktyvus] (2024), vol. 35, nr. 4, pp. 108550. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001841723003960>. [žiūrėta 2025-03-02].
18. YASIR, Muhammad; ZHAO, Zhiliang; ZENG, Min; SHANMUGAM, Sangaraju ir ZHANG, Xinyi. Recent progress and prospects in electroreduction of nitrogen to ammonia in non-aqueous electrolytes. *Current opinion in electrochemistry* [Interaktyvus] (2024), vol. 45, nr. 101487, pp. 6. Prieiga per: <https://dx.doi.org/10.1016/j.coelec.2024.101487>. [žiūrėta 2025-02-17].
19. GIDDEY, S.; BADWAL, S. P. S. ir KULKARNI, A. Review of electrochemical ammonia production technologies and materials. *International Journal of Hydrogen Energy* [Interaktyvus] (2013), vol. 38, nr. 34, pp. 14576–14594. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913022775>. [žiūrėta 2025-02-17].
20. ZHAO, Xue; HU, Guangzhi; CHEN, Gao-Feng; ZHANG, Haibo; ZHANG, Shusheng ir kt. Comprehensive Understanding of the Thriving Ambient Electrochemical Nitrogen Reduction Reaction. *Advanced Materials* [Interaktyvus] (2021), vol. 33, nr. 33, pp. 2007650. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/adma.202007650>. [žiūrėta 2025-04-01].
21. GLAUBER, Jean-Pierre; LORENZ, Julian; LIU, Ji; MÜLLER, Björn; BRAGULLA, Sebastian ir kt. A sustainable CVD approach for ZrN as a potential catalyst for nitrogen reduction reaction. *Dalton Transactions* [Interaktyvus] (2024), vol. 53, nr. 37, pp. 15451–15464. Prieiga per: <http://dx.doi.org/10.1039/D4DT01252F>. [žiūrėta 2025-02-21].

22. GHANTASALA, Sri Bharani ir SHARMA, Sumitra. Magnetron Sputtered Thin Films Based on Transition Metal Nitride: Structure and Properties. *physica status solidi (a)* [Interaktyvus] (2023), vol. 220, nr. 2, pp. 2200229. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/pssa.202200229>. [žiūrėta 2025-03-17].
23. SUN, Luzhao; YUAN, Guowen; GAO, Libo; YANG, Jieun; CHHOWALLA, Manish ir kt. Chemical vapour deposition. *Nature Reviews Methods Primers* [Interaktyvus] (2021), vol. 1, nr. 1, pp. 5. Prieiga per: <https://doi.org/10.1038/s43586-020-00005-y>. [žiūrėta 2025-05-20].
24. MORTAZAVI, S.; GHORANNEVISS, Mahmood; DADASHBABA, M. ir ALIPOUR, Ramin. Synthesis and investigation of silicon carbide nanowires by HFCVD method. *Bulletin of Materials Science* [Interaktyvus] (2016), vol. 39, pp. 8. Prieiga per: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12034-016-1183-1>. [žiūrėta 2025-02-17].
25. BANERJEE, Manish; SRINIVASAN, Nagendra Babu; ZHU, Huaizhi; KIM, Sun Ja; XU, Ke ir kt. Fabrication of ZrO₂ and ZrN Films by Metalorganic Chemical Vapor Deposition Employing New Zr Precursors. *Crystal Growth & Design* [Interaktyvus] (2012), vol. 12, nr. 10, pp. 5079–5089. Prieiga per: <https://doi.org/10.1021/cg3010147>. [žiūrėta 2025-04-01].
26. GEORGE, Steven M. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chemical reviews* [Interaktyvus] (2010), vol. 110, nr. 1, pp. 111–131. Prieiga per: <https://doi.org/10.1021/cr900056b>. [žiūrėta 2025-05-22].
27. BHATTACHARYA, Sumit; JAMISON, Laura; SEIDMAN, David N.; MOHAMED, Walid; BEI, Y. ir kt. Nanocrystalline ZrN thin film development via atomic layer deposition for U-Mo powder. *Journal of Nuclear Materials* [Interaktyvus] (2019), vol. 526, pp. 151770. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311519305082>. [žiūrėta 2025-02-17].
28. UL-HAMID, Anwar. The effect of deposition conditions on the properties of Zr-carbide, Zr-nitride and Zr-carbonitride coatings – a review. *Materials Advances* [Interaktyvus] (2020), vol. 1, nr. 5, pp. 24. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ma/d0ma00232a>. [žiūrėta 2025-05-20].
29. ARIAS, D. F.; ARANGO, Y. C. ir DEVIA, A. Study of TiN and ZrN thin films grown by cathodic arc technique. *Applied Surface Science* [Interaktyvus] (2006), vol. 253, nr. 4, pp. 1683–1690. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433206002704>. [žiūrėta 2025-02-17].
30. KELLY, P. J. ir ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum* [Interaktyvus] (2000), vol. 56, nr. 3, pp. 159–172. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X9900189X>. [žiūrėta 2025-05-02].
31. HISHIMONE, Philipus; NAGAI, Hiroki ir SATO, Mitsunobu. Methods of Fabricating Thin Films for Energy Materials and Devices In: *Lithium-ion Batteries - Thin Film for Energy Materials and Devices*, pp. 22 Anonymous IntechOpen, 2020. Prieiga per: <https://www.intechopen.com/chapters/70339>. [žiūrėta 2025-05-19].
32. SWANN, S. Magnetron sputtering. *Physics in Technology* [Interaktyvus] (1988), vol. 19, nr. 2, pp. 67. Prieiga per: <https://dx.doi.org/10.1088/0305-4624/19/2/304>. [žiūrėta 2025-04-01].

33. JUŠKEVIČIUS, Kęstutis. *PLONŲJŲ DIELEKTRINIŲ SLUOKSNIŲ OPTINIŲ IR FIZINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS BEI JŲ FORMAVIMO TECHNOLOGIJŲ OPTIMIZAVIMAS* Vilniaus universitetas, 2014. Prieiga per: <https://epublications.vu.lt/object/elaba:2178679/>. [žiūrėta 2025-03-17].
34. DEL RE, M.; GOUTTEBARON, R.; DAUCHOT, J. -P; LECLÈRE, P.; TERWAGNE, G. ir kt. Study of ZrN layers deposited by reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* [Interaktyvus] (2003), vol. 174-175, pp. 240–245. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897203006790>. [žiūrėta 2025-04-01].
35. MAHMOOD, Nasir; YAO, Yunduo; ZHANG, Jing-Wen; PAN, Lun; ZHANG, Xiangwen ir kt. Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions. *Advanced science (Weinheim, Baden-Wurttemberg, Germany)* [Interaktyvus] (2017), vol. 5, nr. 2, pp. 1700464. Prieiga per: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/advs.201700464>. [žiūrėta 2025-05-19].
36. SHENG, Wenchao; MYINT, MyatNoeZin; CHEN, Jingguang G. ir YAN, Yushan. Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces. *Energy & Environmental Science* [Interaktyvus] (2013), vol. 6, nr. 5, pp. 1509–1512. Prieiga per: <http://dx.doi.org/10.1039/C3EE00045A>. [žiūrėta 2025-02-17].
37. ANSAR, Asif S.; GAGO, Aldo S.; RAZMJOOEI, Fatemeh; REISSNER, Regine; XU, Ziqi ir kt. Chapter 5 - Alkaline electrolysis—status and prospects. *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications* [Interaktyvus] (2022), pp. 165–198. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128194249000045>. [žiūrėta 2025-03-17].
38. GODULA-JOPEK, Agata. *Hydrogen Production : Electrolysis*. 1st Newark: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. Prieiga per: <https://library.biblioboard.com/viewer/a053a6dc-a542-4f78-85a0-c07f79801fad>. [žiūrėta 2025-04-01]
39. BUTTLER, Alexander; SPLIETHOFF, Hartmut; LEITCH, Mathew; PULKKI, Reino ir XU, Chunbao (Charles). Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [Interaktyvus] (2018), vol. 82, pp. 2440–2454. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211731242X>. [žiūrėta 2025-04-05].
40. GREEN, M. A. Hydrogen Safety Issues Compared to Safety Issues with Methane and Propane. *AIP Conference Proceedings* [Interaktyvus] (2006), vol. 823, pp. 10. Prieiga per: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2006AIPC..823..319G/abstract>. [žiūrėta 2025-05-19].
41. SAID. *Vandenilio-SDL*. Interaktyvus [2025. Prieiga per: <https://www.gaschema.lt/lt/duju-gamyba-ir-prekyba/produktai/industrines-dujos/vandenilis/>. [žiūrėta 2025-05-20].
42. LI, Hao; CAO, Xuewen; LIU, Yang; SHAO, Yanbo; NAN, Zilong ir kt. Safety of hydrogen storage and transportation: An overview on mechanisms, techniques, and challenges. *Energy Reports* [Interaktyvus] (2022), vol. 8, pp. 6258–6269. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352484722008332>. [žiūrėta 2025-04-08].
43. ROTH. *Potassium Hydroxide Safety Data Sheet*. Interaktyvus [2025. Prieiga per: <https://www.carlroth.com/com/en/non-renewable-desiccants/potassium-hydroxide/p/6751.1>. [žiūrėta 2025-05-20].

44. Sigma-Aldrich. *Potassium Hydroxide Product Description*. Interaktyvus [2025. Prieiga per: https://www.sigmaaldrich.com/LT/en/search/potassium-hydroxide?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=potassium%20hydroxide&type=product_name. [žiūrėta 2025-01-12].

45. Hydrogen tools. *Personal Protective Equipment*. Interaktyvus [2025. Prieiga per: <https://h2tools.org/bestpractices/operating-procedures/personal-protective-equipment>. [žiūrėta 2025-04-08].

46. Airgas. *Nitrogen Safety Data Sheet*. Interaktyvus [2025. Prieiga per: <https://www.airgas.com/product/Gases/Nitrogen/p/NI%20AZ1300SMT>. [žiūrėta 2025-05-21].