

LIETUVOS ENERGETIKOS INSTITUTAS

MARIUS URBONAVIČIUS

VANDENILIO SINTEZĖ PANAUDOJANT  
PLAZMOJE AKTYVUOTŲ ALIUMINIO  
MILTELIŲ IR VANDENS REAKCIJAS

Daktaro disertacija  
Technologijos mokslai, energetika ir termoinžinerija (06T)

2018, Kaunas

Disertacija rengta 2013–2017 metais Lietuvos energetikos instituto Vandenilio energetikos technologijų centre.

## **Mokslinis vadovas**

Dr. Darius Milčius (Lietuvos energetikos institutas, technologijos mokslai, energetika ir termoinžinerija – 06T).

Interneto svetainė, kurioje skelbiama disertacija, adresas:

<http://ktu.edu>

Redagavo:

Stefanija Skebienė

© M. Urbonavičius, 2018

ISBN 978-609-02-1429-9

Leidinio bibliografinė informacija pateikiama Lietuvos nacionalinės Martyno Mažvydo bibliotekos Nacionalinės bibliografijos duomenų banke (NBDB)

## TURINYS

<b>IVADAS.....</b>	<b>8</b>
<b>1. LITERATŪROS APŽVALGA.....</b>	<b>11</b>
1.1. Vandenilio gavyba.....	11
1.1.1. Vandenilio gavyba iš iškastinio kuro.....	12
1.1.2. Vandenilio gavyba iš vandens .....	15
1.1.3. Vandenilio gavyba iš biokuro.....	18
1.2. Vandenilio saugojimo būdai.....	20
1.2.1. Suslėgto vandenilio saugojimas.....	20
1.2.2. Suskystinto vandenilio saugojimas.....	21
1.2.3. Vandenilio saugojimas cheminiuose junginiuose.....	22
1.3. Vandenilio sintezė esant poreikiui.....	26
1.3.1. Hidridų reakcija su vandeniu.....	26
1.3.2. Metalų reakcija su vandeniu .....	27
1.4. Aliuminio reakcija su vandeniu .....	30
1.4.1. Aliuminio reakcija su šarminiu vandens tirpalu .....	31
1.4.2. Aliuminio aktyvacija metalų oksidais .....	32
1.4.3. Aliuminio aktyvacija formuojant lydinius su kitais elementais.....	34
1.4.4. Aliuminio aktyvacija druskomis.....	35
1.4.5. Aliuminio aktyvacija anglimi .....	36
1.4.6. Mechaninė aliuminio aktyvacija.....	37
1.4.7. Kiti aliuminio aktyvacijos metodai.....	38
1.5. Medžiagų aktyvacija plazmoje .....	38
1.5.1. Dujų plazma ir jos sukelti procesai medžiagos paviršiuje.....	38
1.5.2. Vandenilio dujų plazmos poveikis.....	41
1.6. Šalutinio reakcijos aluminis–vanduo produkto panaudojimas .....	43
1.7. Literatūros apžvalgos apibendrinimas .....	45
1.8. Disertacijos autoriaus indėlis į nagrinėjamą problematiką .....	45
<b>2. DARBO METODOLOGIJA IR TYRIMŲ METODAI.....</b>	<b>47</b>

2.1.	Eksperimentinės veiklos planas.....	47
2.2.	Eksperimentinė įranga ir jos parametrai .....	48
2.3.	Išsiskyrusio vandenilio kiekio matavimas aliuminio ir vandens reakcijos metu .....	51
2.4.	Elektros energijos generavimas naudojant vandenilio kuro elementą.....	52
2.5.	Šalutinio aliuminio ir vandens reakcijos produkto redukcija .....	54
2.6.	Gama aliuminio oksido sintezė.....	55
2.7.	Bandinių analizės metodai.....	55
2.7.1.	Paviršiaus drėkinimo kampo matavimas .....	55
2.7.2.	Analizė skenuojančiu elektroniniu mikroskopu .....	56
2.7.3.	Analizė rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometru .....	57
2.7.4.	Deguonies ir vandenilio kiekio nustatymas bandiniuose.....	57
2.7.5.	Savitojo paviršiaus ploto matavimai.....	58
2.7.6.	Analizė rentgeno spindulių difraktometru .....	58
2.7.7.	Analizė rentgeno spindulių fotoelektronų spektrometru .....	59
2.8.	Eksperimentinių rezultatų neapibrėžčių įvertinimas.....	60
<b>3.</b>	<b>TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ.....</b>	<b>62</b>
3.1.	Vandenilio dujų plazmos poveikio kitiems metalams eksperimentinis tyrimas .....	62
3.2.	Aliuminio miltelių struktūrinė analizė ir O/H dujų kiekio nustatymas prieš aktyvaciją plazmoje ir po aktyvacijos .....	63
3.3.	Pirminių ir plazmoje modifikuotų aliuminio miltelių paviršiaus morfologijos ir elementinės sudėties tyrimai.....	72
3.4.	Aliuminio miltelių paviršiaus cheminė analizė .....	77
3.5.	Vandenilio sintezė aliuminio miltelių ir vandens reakcijos metu.....	85
3.5.1.	Vandenilio sintezės priklausomumas nuo aktyvacijos plazmoje sąlygų .....	85
3.5.2.	Vandens temperatūros įtaka aliuminio ir vandens reakcijai .....	88
3.5.3.	Natrio hidroksido įtaka vandenilio sintezei aktyvuoto aliuminio ir vandens reakcijos metu.....	90
3.5.4.	Vandens kiekio įtaka aktyvuoto aliuminio ir vandens reakcijai .....	91

3.5.5. Aktyvuotų aliuminio miltelių ir vandens reakcijos mechanizmo apibendrinimas .....	92
3.6. Elektros energijos generavimo galimybės naudojant protonų mainų membranos kuro elementą aliuminio ir vandens reakcijos metu.....	93
3.7. Šalutinio aliuminio ir vandens reakcijos produkto apibūdinimas.....	97
3.8. Šalutinio reakcijos produkto redukcijos eksperimentai vandenilio dujų plazmoje .....	100
3.9. Antrinio gama aliuminio oksido produkto sintezė.....	102
<b>IŠVADOS .....</b>	<b>108</b>
<b>LITERATŪRA .....</b>	<b>110</b>
<b>MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS .....</b>	<b>126</b>

## ŽYMĖJIMAI

$A_mB_nH_x$	tarpmetaliniai hidridai, A ir B metalai
at. %	procentinis kiekis pagal atominę masę
atm	atmosferos slėgis (1 atm = 101325 Pa)
bar	slėgio vienetas (1 bar = 100000 Pa)
$C_nH_m$	angliavandenilis
$d$	atstumas tarp bandinio ir magnetrono cm
$e^-$	elektronas
$E_d$	draustinės juostos plotis eV
$E_f$	fotonų energija eV
$E_k$	kinetinė energija eV
$E_{re}$	atomų ryšio energija eV
eV	elektronvoltai $1,6 \cdot 10^{-19}$ J
$H^+$	protonas
$H_2^*$	suzadinta vandenilio molekulė
$I$	srovės stipris A
$j_i$	joninės srovės tankis mA/cm <sup>2</sup>
$K_\alpha, K_\beta$	rentgeno spinduliuotės tipas
$M$	molinė koncentracija mol/l
M(OH)	metalo hidroksidas
m. %	procentinis kiekis pagal medžiagos masę
$MH_x$	metalo hidridas
$M_xO_y$	metalo oksidas
N	šiaurinis magneto polius
pH	tirpalo rūgštingumo/šarmingumo rodiklis
ppm	milijoninės dalys
$Q$	šilumos kiekis J
R	radikalo grupė
$R_{wp}$	RSD struktūrinės analizės patikimumo vertė %
S	pietinis magneto polius
$T_e$	elektronų temperatūra K
$T_j$	jonų temperatūra K
$T_n$	neutralių dalelių temperatūra K
$T_p$	plazmos temperatūra prie bandinio °C
$U$	įtampa V
UV	ultravioletinė šviesa
$\theta$	rentgeno spindulių difrakcijos kampas
$\lambda$	bangos ilgis nm
$\phi$	darbo funkcija eV

## SANTRUMPOS

Al <sup>0</sup>	metalinio aliuminio būseną
Al <sup>3+</sup>	aliuminio oksido / hidroksido būseną
BET	Brunauer-Emmett-Teller savitasis paviršiaus plotas
EDS	rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometras
GPS	pasaulinė padėties nustatymo (navigacijos) sistema
H–Va	vandenilio–vakansijų grupės
JAV	Jungtinės Amerikos Valstijos
KD	kristalų dydis
mln.	milijonas
PMM	protonų mainų membrana
RSD	rentgeno spindulių difraktometras
RSFS	rentgeno spindulių fotoelektronų spektrometras
sant. vnt.	santykiniai vienetai
SEM	skenuojantis elektroninis mikroskopas
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	alfa fazės aliuminio oksidas
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	gama fazės aliuminio oksidas

## IVADAS

### Darbo aktualumas

Pastangos mažinant šiltnamio reiškinių sukeliančių dujų emisiją ir priklausomumą nuo ribotų iškastinio kuro išteklių skatina naujų, švaresnių alternatyvių energijos šaltinių kūrimą ir plėtrą. Pastaruoju metu vandenilio kuro elementai laikomi perspektyviomis energijos tiekimo sistemomis, galinčiomis prisidėti prie tvarių ateities energijos šaltinių plėtros ir į aplinką išskiriamą CO<sub>2</sub> kiekio mažinimo. Vandenilis pripažintas vienu geriausių energijos nešėjų, kuris sunaudojamas cheminę energiją verčiant elektros energija. Todėl daug dėmesio skiriama ir aplinkos neteršiantiems bei ekonomiškams vandenilio gavybos būdams.

Šiandieniniame pasaulyje nešiojami elektroniniai prietaisai tapo neatskiriama žmonių gyvenimo dalimi, o prietaisų funkcionalumas sparčiai progresuoja kiekvienais metais. Tačiau naudojamų akumuliatorių technologijos nesivysto taip sparčiai, kaip elektroniniai prietaisai, todėl negali užtikrinti reikiamos galios ilgesniam naudojimui. Iš čia kyla poreikis ieškoti kitokių, efektyvių elektros energijos tiekimą užtikrinančių būdų. Verta paminėti, jog tai ypač svarbu karo pramonėje naudojamų prietaisų ilgaamžiškumui. Dėl didesnio energijos tankio, greito paleidimo ir geresnio efektyvumo PMM kuro elementai gali pagerinti elektronikos prietaisų eksploataavimo charakteristikas. Be to, kuro elementas veiks tol, kol bus tiekiamas vandenilis.

Vandenilio kuro elementai gali būti naudojami tiek stacionariose sistemose, tiek nešiojamuose elektroniniuose prietaisuose. Tačiau, nors vandenilis turi didelę energetinę vertę, o šalutinis reakcijos su deguonimi produktas yra vanduo, praktinį pritaikymą nedidelės galios prietaisuose riboja brangios ir sudėtingos vandenilio gavybos ir saugojimo technologijos. Temos aktualumą parodo rinkoje jau esantys išoriniai krovikliai (*Horizon MiniPak ir Intelligent Energy Upp*) su integruotais kuro elementais. Be to, kompanija *Apple* taip pat patentavo vandenilio technologijų naudojimą išmaniuosiuose telefonuose ar planšetiniuose kompiuteriuose (*US20150249280*). Tiesa, juose vandenilis saugojamas branguose metalų hidriduose.

Todėl minėtos vandenilio saugojimo ir transportavimo sistemos galėtų būti keičiamos į nedideles, vandenilio sintezės pagal poreikį (*in situ*) sistemas, tiekiant vandenilį, išsiskyrusį metalų reakcijos su vandeniu metu. Perspektyvia laikoma *in situ* vandenilio gavyba gali būti pritaikyta mažos galios nešiojamiems prietaisams, turintiems PMM kuro elementus, vykstant aliuminio ir vandens reakcijai. Tačiau Al paviršiuje natūraliomis sąlygomis susidaro vandenyje netirpus barjero sluoksnis, kuris stabdo vandens molekulių patekimą ant metalinės Al dalies.

Atlikus naujausios mokslinės literatūros analizę, buvo aptikta daug informacijos apie skirtingus būdus, skirtus suardyti arba pakeisti barjero sluoksnio struktūrą, ir apie technologinius Al ir vandens reakcijos taikymus elektros energijai generuoti. Nepaisant to, dauguma Al paviršiaus aktyvacijos metodų vadovaujasi brangių arba aplinką teršiančių papildomų medžiagų naudojimu bei labai aukštos temperatūros taikymu, o vandenilio sintezės procesas būna gana lėtas ir neužbaigtas (t. y. sureaguoja ne iki galo). Taigi, reikia kitokių, unikalių sprendimų, norint pašalinti arba



pakeisti barjero sluoksnį Al paviršiuje, nenaudojant brangių priemonių bei su kiek įmanoma mažesnėmis energijos sąnaudomis. Todėl, tuo tikslu, švariomis laikomos plazminės technologijos galėtų būti efektyviai naudojamos paviršiaus struktūrai keisti.

Šio darbo **tyrimo objektas** – tai naujas siūlomas Al paviršiaus aktyvacijos plazmoje metodas ir procesų, turinčių įtaką aktyvacijos bei Al–vandens reakcijos mechanizmui, aiškinimas.

### **Darbo tikslas ir uždaviniai**

Šio darbo tikslas – sukurti žematemperatūros dujų plazmos aktyvacijos technologiją, skirtą aliuminio miltelių paviršiui modifikuoti, ir panaudoti gautas struktūras vandenilio, skirtos elektros energijai generuoti, gavyboje iš vandens.

Tikslui pasiekti numatyti šie **uždaviniai**:

1. Eksperimentiškai nustatyti optimalius aktyvacijos, skirtos aliuminio milteliams modifikuoti, dujų plazmoje parametrus (keičiant sąveikos laiką, dujų slėgį, išlydžio galią ir atstumą nuo plazmos šaltinio iki bandinio).
2. Ištirti Al miltelių modifikavimo mechanizmą bei nustatyti Al miltelių paviršiaus pokyčių priklausomumą nuo keičiamų aktyvacijos plazmoje parametrų bei sąveikos laiko.
3. Eksperimentiškai nustatyti modifikuotų Al miltelių reakcijos su vandeniu sąlygas, kurioms esant pasiekiamas didžiausias vandenilio sintezės efektyvumas (priedų, vandens kiekio ir temperatūros įtaka).
4. Įvertinti elektros energijos generavimo galimybes, tiekiant Al–vandens reakcijos metu išsiskyrusį vandenilį į protonų mainų membranos vandenilio kuro elementą.
5. Sukurti antrinį  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produktą, skirtą katalizatorių rinkai, iš šalutinio Al–vanduo reakcijos produkto.

### **Darbo mokslinis naujumas**

Pasiūlytas naujas Al miltelių paviršiaus modifikavimo būdas, taikant žematemperatūros plazmos technologiją, siekiant padaryti aliuminį aktyvų vandenyje. Reakcijos su vandeniu metu buvo generuojamas vandenilis, tinkamas žemos darbinės temperatūros protonų mainų membranos vandenilio kuro elementams. Taip pat pasiūlytas priemonių neturinčios  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> medžiagos sintezės metodas, panaudojant šalutinį produktą, gautą po aktyvuotų Al miltelių ir vandens reakcijos.

### **Praktinė darbo reikšmė**

Darbo rezultatai yra reikšmingi, kuriant saugias švaraus vandenilio generavimo pagal poreikį sistemas, paremtas aktyvuoto Al ir vandens reakcijomis. Ši koncepcija galėtų būti pritaikyta rinkoje kuro elementams, naudojamiems nešiojamuose mažos galios prietaisuose (išoriniai krovikliai, skaitmeniniai ar mobilūs prietaisai, GPS siųstuvai ar radijo ryšio įranga karo pramonėje ir t. t.). Praktinę darbo vertę taip pat rodo šios technologijos pritaikymo galimybės rinkoje paklausaus aliuminio oksido, kuris gali būti naudojamas katalizatorių gamyboje, sintezėje.

## **Ginamieji disertacijos teiginiai**

1. Aliuminio milteliai yra efektyviai aktyvuojami bei tokiais išlieka mažiausiai 6 mėnesius po sąveikos su magnetrono generuojama, žematemperatūre vandenilio dujų plazma.
2. Sąveikos su plazma metu hidrofobinis aliuminio miltelių paviršius virsta hidrofiliniu, padidėja polinių molekulių grupių koncentracija bei atsiranda nehomogeniškai pasiskirstę defektai.
3. Plazmoje aktyvuotų aliuminio miltelių ir vandens reakcijos metu išsiskiria beveik 100 % teorinės vandenilio kiekio vertės, o reakcijos kinetiką daugiausiai lemia vandens temperatūra.
4. Vandenilio gavyba, aktyvuoto Al ir vandens reakcijos metu, pagal poreikį gali būti pritaikyta nedidelės galios protonų mainų membranos kuro elementuose, skirtuose elektros energijai generuoti.
5. Neturintis priemaišų nanokristalinis gama aliuminio oksidas, kurio efektyvus paviršiaus plotas  $>200 \text{ m}^2/\text{g}$ , gaunamas atkaitinus šalutinį reakcijos – aktyvuotas Al–vanduo – produktą atmosferos oro aplinkoje.

## **Disertacijos struktūra ir apimtis**

Šią disertaciją sudaro įvadas, trys pagrindinės dalys (literatūros apžvalga, eksperimentinės įrangos ir tyrimų metodikos aprašymas, tyrimų rezultatai ir jų analizė), išvados, naudotų literatūros šaltinių sąrašas ir publikacijų bei konferencijų disertacijos tema sąrašas. Disertacijos apimtis 128 puslapiai, iš jų 54 paveikslai, 16 lentelių ir 262 literatūros šaltiniai.

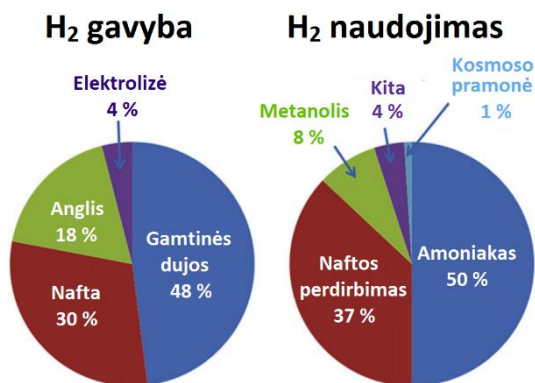
## 1. LITERATŪROS APŽVALGA

Skyriuje aprašomi šiuo metu žinomi vandenilio gavybos metodai, pagrindinės vandenilio saugojimo technologijos ir vandenilio gavyba vykstant metalų reakcijai su vandeniu. Taip pat nagrinėjami aliuminio aktyvacijos būdai, siekiant priversti jį reaguoti su vandeniu, bei šalutinio Al–vandens reakcijos produkto regeneravimo ir antrinio panaudojimo galimybės.

### 1.1. Vandenilio gavyba

Elektros energijos generavimas naudojant vandenilio kuro elementus turi daug privalumų, tačiau vandenilio gavyba ir saugojimas vis dar išlieka iššūkišiais, stabdančiais platų šių technologijų taikymą nešiojamuose prietaisuose. Vandenilis yra vienas labiausiai paplitusių cheminių elementų Visatoje, tačiau labai retai aptinkamas Žemėje, kaip dviatomės dujos. Šis energijos nešėjas gali būti išgaunamas iš įvairių gamtoje aptinkamų organinių junginių (gamtinės dujos, nafta, anglis, biomasė). Taip pat švariu ir vienu didžiausių vandenilio šaltinių yra laikomas vanduo. Nepaisant į aplinką išskiriamo anglies dvideginio, dabar daugiausiai vandenilio išgaunama iš gamtinių dujų, naudojant riformingo procesą. Todėl išgaunamo vandenilio kaina labai priklauso nuo iškastinio kuro kainos. Dėl sąlyginai aukštos kainos ir nemažų energijos sąnaudų vos 4 % viso vandenilio yra gaunama iš vandens elektrolizės būdu (1.1 pav.). Tai aplinkos neteršiantis, tačiau reikalaujantis didelių elektros energijos sąnaudų procesas. Be minėtų metodų, vandenilis gali būti gaunamas biomasės dujinimo būdu, fotokatalitinių procesų metu skaldant vandens molekules, taikant plazmines technologijas, biologinių procesų metu bei termolizės metodu. Šiluminė, elektros, fotonų ir biocheminių procesų energija yra pagrindiniai pirminiai energijos šaltiniai, skirti vandenilio gavybai (Dincer et al., 2015). Atsinaujinančių energijos išteklių (vėjo, saulės ar bangų energija) panaudojimas vandenilio gavybai iš vandens, galėtų visiškai sumažinti proceso poveikį aplinkai. Kaip bebūtų, aplinkai nekenksmingi vandenilio gavybos metodai kol kas nėra naudojami pramoniniu mastu dėl nekonkurencingos kainos ir per mažo naudingumo koeficiento (Dincer, 2012).

Pasaulyje pagaminama apie 50 mln. tonų vandenilio per metus (Gahleitner, 2012), kuris plačiausiai naudojamas amoniako gamyboje (apie 50 % viso vandenilio), naftos perdirbimo cheminiuose procesuose bei maisto pramonėje ir metalų gamyboje (Dodds et al., 2015).



1.1 pav. Vandenilio gavybos ir naudojimo pasiskirstymas (Lan et al., 2012)

### 1.1.1. Vandenilio gavyba iš iškastinio kuro

Angliavandenilių riformingas yra pigiausias ir labiausiai pramonėje naudojamas vandenilio gavybos būdas. Ši technologija skirta dideliame dujų kiekiui gaminti ir daugiausia taikoma naftos perdirbimo bei chemijos pramonėje (Hydrogen Production & Distribution, 2007). Pagal naudojamo reformerio tipą, riformingo procesas skirstomas į garo riformingą, dalinės oksidacijos riformingą ir autoterminį riformingą. Pagrindiniai šių technologijų privalumai ir trūkumai pateikti 1.1 lentelėje. Riformingo reakcijos pabaigoje gaunamas vandenilis ir anglies bei azoto oksidai, kurie yra atskiriami naudojant vandeniliui laidžias membranas. Angliavandenilių junginių skilimo aukštoje temperatūroje bei anglies dujųofikacijos metodai mažiau populiarūs, tačiau taip pat taikytini vandenilio gavybos pramonėje.

1.1 lentelė. Iškastinio kuro riformingo technologijos (Dincer et al., 2015; Holladay et al., 2015)

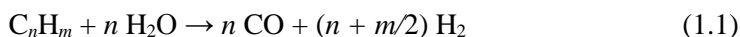
Technologija	Privalumai	Trūkumai
Garo riformingas	Labiausiai išvystytas pramoninis procesas; Nereikia deguonies; Žemiausia darbinė temperatūra; Geriausias H <sub>2</sub> /CO santykis.	Endoterminis procesas; Neišvalius kuro užsiteršia katalizatorius.
Autoterminis riformingas	Žemesnė darbinė temperatūra nei dalinės oksidacijos procese; Išmetamas tik nedidelis kiekis metano.	Oro/deguonies poreikis; Mažesnė H <sub>2</sub> išeiga; Ribotas taikymas.
Dalinės oksidacijos riformingas	Nereikalingas katalizatorius ir šilumos šaltinis; Išmetamas nedidelis kiekis metano; Nebūtina visiškai pašalinti sieros.	Mažas H <sub>2</sub> /CO santykis; Aukšta darbinė temperatūra; Oro/deguonies poreikis; Sudėtingas proceso valdymas.

*Garo riformingas.* Tai plačiausiai naudojamas riformingo tipas (Straka et al., 2012). Paprastai garo riformingą sudaro keletas etapų, kaip parodyta 1.2 pav. Proceso metu vyksta endoterminė reakcija tarp angliavandenilių junginių (metanas, biodujos,

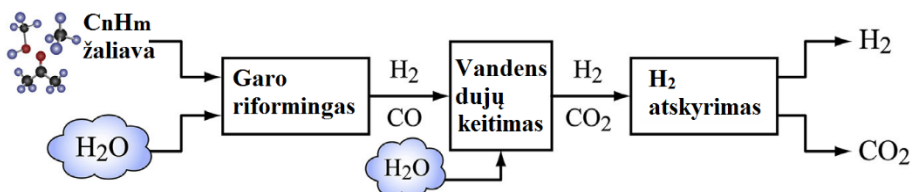
metanolis, etanolis, acetonas, benzinas ir pan.) bei vandens garų aukštame slėgyje (5–25 atm) ir 750–1450 °C temperatūroje dalyvaujant katalizatoriui (Hydrogen Production & Distribution, 2007). Dažniausiai naudojami nikelio pagrindo katalizatoriai, suformuoti ant aliuminio arba magnio oksido padėklų. Taip pat tinkami cinko, aktyvios anglies ar cerio pagrindo katalizatoriai (Levalley et al., 2014). Dėl gerai išvystytos infrastruktūros ir ekonomiško paprastai kaip žaliava pasirenkamos gamtinės dujos (metanas).

Angliavandeniliniame kure yra labai daug vandenilio, pavyzdžiui, metano dujose vandenilis pagal masę siekia 25 % (Deng et al., 2008). Taip pat dauguma angliavandenilių turi tam tikrą kiekį organinių sieros junginių, kuriuos būtina pašalinti prieš pradėdant reformingo procesą. Kitu atveju siera užterštų katalizatorių (H<sub>2</sub>S junginiai susiformuotų katalitiškai aktyviose vietose) bei gerokai sumažintų jo efektyvumą (Nikolaidis et al., 2017).

Endoterminės reakcijos metu susidaro dujų mišinys, susidedantis iš vandenilio ir anglies monoksido (CO):



Anglies monoksido dujas būtina pašalinti iš dujų mišinio dėl jų sukeliama neigiamo poveikio kuro elemento veikimui. Net mažiausias CO kiekis gali sugadinti platinos elektrodą kuro elemente, pvz., 20 ppm CO dujų kiekis sumažintų protonų mainų membranos tipo kuro elemento srovės tankį apie 18 % per 210 darbo valandų (Deng et al., 2008). Naudojant metanolį, proceso metu išsiskiria 14 kartų mažiau anglies monoksido nei naudojant metano dujas, todėl metanolio reformingas pelnė nemažai dėmesio gaminant vandenilį, skirtą nešiojamiems prietaisams su nedidelės galios kuro elementais karo pramonės sektoriuje (Deng et al., 2008; Holladay et al., 2015).

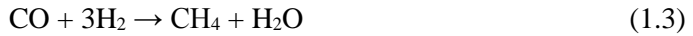


1.2 pav. Principinė garo reformingo schema (Levalley et al., 2014)

Anglies monoksidas verčiamas į anglies dvideginį vykstant egzoterminei vandens–dujų keitimo reakcijai (Straka et al., 2012):



Reakcijos metu CO dujos, katalizatoriaus dėka (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoC<sub>2</sub>, Fe-Pd ir kt.), reaguoja su įkaitusiais vandens garais (400–500 °C), čia gaunamas anglies dvideginis ir papildomas vandenilio dujų kiekis (Levalley et al., 2014). Reakcijos metu beveik 90 % CO dujų virsta į CO<sub>2</sub>. Vandens–dujų keitimo reakcija laikoma reformingo proceso pagrindu vandenilio gavyboje (Straka et al., 2012). Likutinis anglies monoksidas gali būti pašalintas, reaguojant su nedideliu vandenilio kiekiu ir gaunant metaną bei vandens garus:



Galiausiai anglies monoksido koncentracija mišinyje lieka mažesnė nei 10 ppm (Straka et al., 2012).

Paskutiniame etape vandenilio dujos atskiriamos nuo priemaišų slėgio svyravimo adsorbcijos principu arba naudojant tik vandeniliui laidžias Pd-Ag membranas. Pramonėje įprastai taikomas slėgio svyravimo adsorbcijos metodas, atskiriantis įvairius dujų komponentus iš mišinio bei leidžiantis pasiekti vandenilio grynumą didesnę nei 99,99 % (Straka et al., 2012).

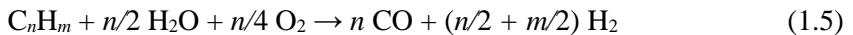
Pagaminus 1 kg  $\text{H}_2$  dujų, išsiskiria 7,33 kg anglies dvideginio dujų bei sunaudojama 183,2 MJ energijos (Franzoni et al., 2010). Kuo didesnis pradinio kuro H/C santykis, tuo mažesnė gaunama  $\text{CO}_2$  išeiga proceso pabaigoje. Katalitinio garo riformingo naudingumo koeficientas siekia 74–85 % (Nikolaidis et al., 2017).

*Dalinės oksidacijos riformingo metodas.* Tai taip pat ganėtinai paplitęs vandenilio gavybos būdas. Angliavandenilių kuro ir deguonies egzoterminės (nereikalingas išorinis šilumos šaltinis) reakcijos metu susidaro anglies monoksido ir vandenilio dujų mišinys (Nikolaidis et al., 2017):



Deguonis dažniausiai tiekiamas iš oro, todėl reikalingas papildomas deguonies dujų atskyrimo įrenginys (Nikolaidis et al., 2017). Dalinės oksidacijos riformingas yra tinkamiausias metodas vandenilio gavybai iš sunkesniųjų angliavandenilių (mazutas, nafta, dyzelinas) (Straka et al., 2012). Reakcijai vykti katalizatorius nereikalingas, todėl visiškai pašalinti sieros iš pirminės žaliavos nėra būtina. Procesas vyksta 1300–1500 °C temperatūroje bei 3–8 MPa slėgyje. Tačiau naudojant gamtines dujas (lengvesnius angliavandenilius), reakcijai vykti reikalingas katalizatorius dėl žemesnės proceso temperatūros (Straka et al., 2012). Palyginus su garų riformingu, dalinės oksidacijos metu susidaro didesnis kiekis anglies monoksido dujų. Toliau anglies monoksido kiekio sumažinimas bei vandenilio atskyrimas vyksta taip, kaip garų riformingo procese. Šio proceso naudingumo koeficientas yra 60–75 % (Straka et al., 2012).

*Autoterminio riformingo metodas.* Šis metodas yra garų ir dalinės oksidacijos riformingo derinys. Proceso metu vyksta vienalaikė reakcija tarp angliavandenilinio kuro, vandens garų ir deguonies (Nikolaidis et al., 2017):



Egzoterminės dalinės oksidacijos reakcijos metu išsiskyrusi šiluma panaudojama endoterminiam garų riformingo procesui. Procese taip pat naudojami Ni pagrindo katalizatoriai. Šio proceso naudingumo koeficientas taip pat siekia 60–75 % (Nikolaidis et al., 2017).

*Pirolizė.* Šio proceso metu angliavandenilis kaitinamas iki 500–900 °C temperatūros ir skyla į vandenilį ir anglį (Nikolaidis et al., 2017):



Anglies monoksido dujos beveik neišsiskiria, todėl vandens–dujų keitimo reakcijos naudoti šiam metodui nereikia (Straka et al., 2012). Vandeniliui atskirti naudojamos

Pd–Ag membranos. Pagrindinis metodo trūkumas yra brangių membranų patvarumo mažėjimas aukštoje temperatūroje. Metodo efektyvumas mažiausias (apie 50 %), palyginti su minėtais reformingo būdais. Lankinis išlydis gali būti naudojamas kaip aukštos temperatūros šaltinis metano pirolizės metu (Fulcheri et al., 2002). Tokio proceso metu gaunamas labai grynas (99,999 %) vandenilis ir anglis (suodžiai) kaip šalutinis produktas.

*Anglies dujofikacijos metodas.* Aukštoje temperatūroje ir slėgyje anglis oksiduojama vandens garų ir deguonies dėka (Dincer et al., 2015). Gautas reakcijos produktas yra vandenilio, anglies monoksido ir dvideginio dujų mišinys. Pašalinus sierą iš šio mišinio, vykdoma vandens–dujų keitimo reakcija, siekiant padidinti vandenilio dujų išėigą ir sumažinti anglies monoksido koncentraciją. Šis vandenilio gavybos metodas sunaudoja nemažai energijos (205,7 MJ/kg H<sub>2</sub>) bei išskiria labai daug anglies dvideginio (29,33 kg CO<sub>2</sub>/kg H<sub>2</sub>), todėl yra brangesnis nei reformingo būdai (Franzoni et al., 2010). Be to, reikalingos CO<sub>2</sub> gaudyklės ir saugojimo technologijos.

### 1.1.2. Vandenilio gavyba iš vandens

*Elektrolizė.* Tai gerai žinomas elektrocheminis procesas, kuomet vandens molekulės skyla į deguonį ir vandenilį nuolatinės elektros srovės dėka:



Metodas pradėtas taikyti 1890 m. (Straka et al., 2012). Normaliomis sąlygomis mažiausias įtampos potencialas, reikalingas vandens molekulei skilti, yra  $U = 1,23 \text{ V}$  (Dincer, 2012). Endoterminės reakcijos metu gaunamas grynas vandenilis be sieros ar anglies priemaišų, tačiau vandenilio gavybos kaina ir energijos suvartojimas yra didesnis nei taikant katalitinį garo reformingo metodą (Acar et al., 2013). Elektrolizeris susideda iš katodo ir anodo, panardintų elektrolite. Elektrolizės metu vandenilis kaupiasi prie katodo, tuo tarpu deguonis – anodo pusėje (Nikolaidis et al., 2017). Praktikoje šio metodo naudingumo koeficientas siekia 50–70 %.

Pagal elektrolito tipą, elektrolizeriai yra skirstomi į šarminius, protonų mainų membranos ir kieto oksido elektrolizerius (Nikolaidis et al., 2017). Protonų mainų membranos elektrolizeriuose vanduo skyla į deguonį, protonus (vandenilio jonai) ir elektronus anodo pusėje (Nikolaidis et al., 2017):



Protonai keliauja pro jiems laidžią membraną katodo link, kur susidaro vandenilio molekulės. Tuo tarpu šarminiuose ir kieto oksido elektrolizeriuose vandens skilimo reakcija (1.9) vyksta prie katodo, o hidroksido jonai keliauja anodo link, kur susidaro deguonis (Nikolaidis et al., 2017):



Klasikiniai šarminiai elektrolizės moduliai (KOH arba NaOH elektrolito tirpalas) dirba 70–140 °C temperatūros ir 1–200 bar slėgio intervaluose ir paprastai jų efektyvumas siekia iki 71 % (Gahleitner, 2012). Tai plačiausiai naudojamas ir labiausiai išvystytas elektrolizerių tipas. Katodas dažniausiai gaminamas iš nikelio bei

padengiamas plonu platinos sluoksniu (katalizatorius). Tuo tarpu anodas gaminamas iš vario arba mangano, padengto nikelio, volframo ar rutenio oksido sluoksniu (Straka et al., 2012). Naudojant šiuos modulius, energijos suvartojimas 1 kg vandenilio pagaminti siekia 53,4 kWh (Diéguez et al., 2008).

Kieto oksido elektrolizeriai taip pat dirba šarminėje terpėje. Elektrodai gaminami nikelio ir cirkonio oksido pagrindu. Šiuo atveju darbinė temperatūra (500–800 °C) yra gerokai didesnė nei šarminiuose elektrolizeriuose (70–140 °C). Aukšta temperatūra sumažina elektros energijos poreikį (nes vanduo virsta į garus) bei atsiranda galimybė panaudoti kogeneracijos procesus, todėl vandenilio gavybos efektyvumas gali siekti net 85 % (Straka et al., 2012). Be to, procesas privalo būti stabilus, nes temperatūros svyravimai gali turėti įtakos membranoms gyvavimo trukmei (Zhang et al., 2016).

Protonų mainų membranoms elektrolizerio elektrodai gaminami iš platinos, iridžio ar rutenio bei atskiriami plona polimerine membrana (Straka et al., 2012). Šio tipo elektrolizeriams ypač svarbi gera vandens kokybė (Dincer, 2012). Didžiausias naudingumo koeficientas šio tipo elektrolizeriuose gali siekti iki 40 % (Dincer et al., 2015).

Vandenilio gavybos elektrolizės būdu kaina labai priklauso nuo naudojamos elektros energijos kainos (branduolinė energija, saulės ar vėjo energija). Dėl to pagaminto vandenilio kaina gali būti nuo 4 iki 11 \$/kg (Nikolaidis et al., 2017). Įdiegus papildomą įrangą (pvz., kintamosios ir nuolatinės srovės keitikliai), atsinaujinančios elektros energijos perteklius galėtų būti naudojamas švariai vandenilio gavybai elektrolizės būdu, tačiau dėl sąlyginai brangių technologijų naudojimo pagaminto vandenilio kaina išaugtų (Acar et al., 2013; Gahleitner, 2012). Laboratoriniu lygiu taip pat tiriamos impulsinio srovės šaltinio ar plazmos naudojimo galimybės elektrolizės proceso metu (Chaubey et al., 2013; Monk et al., 2016).

*Termolizė ir termocheminis vandens molekulių skaldymas.* Tai tiesioginis vandens molekulių skaldymas šiluma. Šiai skilimo reakcijai reikia šilumos šaltinio, galinčio palaikyti aukštesnę nei 2500 °C temperatūrą (Dincer, 2012). Vieni pagrindinių iššūkių yra reakcijos produktų, deguonies ir vandenilio dujų atskyrimas ir deguonies bei vandenilio rekombinacijos išvengimas. Tuo tikslu naudojamos pusiau laidžios, cirkonio oksido ar paladžio pagrindu pagamintos membranos, tačiau dujų mišinį būtina atvėsinti prieš atskyrimo etapą (Baykara, 2004; Dincer, 2012; Dincer et al., 2015).

Praktikoje tokios aukštos temperatūros naudojimas sukelia daug nepatogumų, todėl vandens molekulės gali būti skaldomos uždarų termocheminių ciklų metu, kuomet naudojami papildomi cheminiai reagentai, galintys sumažinti proceso temperatūrą (Nikolaidis et al., 2017). Termocheminių Cu–Cl, Mg–Cl, S–I ar Br–Ca vandens skaldymo ciklų temperatūra gali būti žemesnė nei 1000 °C (žinoma slėgis sistemoje padidėja) (Acar et al., 2013; Hydrogen Production & Distribution, 2007). Šiuo metu esama per 300 skirtingų termocheminių ciklų (Straka et al., 2012).

Šiam procesui vykti reikia sąlyginai pigaus šilumos šaltinio (branduolinės, saulės energetikos ar biokuro degimo šilumos) bei medžiagos, itin atsparios korozijai (Hydrogen Production & Distribution, 2007; Straka et al., 2012). Vis dėlto, šis metodas ganėtinai brangus, o didžiausias pasiekiamas naudingumo koeficientas yra

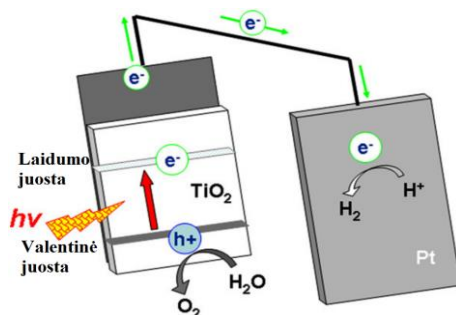


50 % (Straka et al., 2012). Naudojant branduolinės energijos šilumos šaltinį, pagaminto vandenilio kaina yra apie 2,5 \$/kg, o dėl šilumos, gautos taikant saulės energetikos technologijas, vandenilio kaina padidėja iki beveik 9 \$/kg (Nikolaidis et al., 2017).

Dar viena alternatyvų yra vandenilio sulfido ( $H_2S$ ) skilimas į vandenilį ir sierą temperatūros bei katalizatoriaus dėka ( $MoS_2$ ,  $NiW$ ,  $NiMo$ ) (Dincer, 2012). Šis junginys dažnai aptinkamas vulkanuose, karštosiose versmėse, geoterminiuose ar naftos gręžiniuose bei jūrose (Midilli et al., 2007).

*Fotokatalitinis ir fotoelektrocheminis vandenilio gavybos būdas.* Fotokatalitinio proceso metu saulės šviesos fotonų energija inicijuoja tiesioginę vandens molekulių skilimo reakciją. Fotono energija  $E_f$  yra lygi šviesos dažnio  $\nu$  ir Planko konstantos  $h$  sandaugai (Dincer et al., 2015). Apšvietus vandenyje panardintą puslaidininkį fotokatalizatorių, generuojama elektrono–skylės pora, kuri inicijuoja vandens molekulės skilimą. Proceso metu vyksta vandens molekulių fotoredukcijos ( $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ ) ir fotooksidacijos ( $2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2$ ) reakcijos (Zhang et al., 2016). Tam, kad reakcija vyktų, puslaidininkio fotokatalizatoriaus draustinės juostos dydis (1,23–3 eV) ir laidumo bei valentinės juostos padėtys turi būti tinkamos reakcijai (Dincer et al., 2015). Titano oksidas atitinka šiuos reikalavimus, todėl tai dažniausiai naudojamas fotokatalizatorius (Ismail et al., 2014).

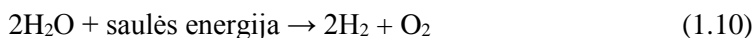
Fotoelektrocheminiame procese šviesos fotono energija verčiama į cheminę energiją. Svarbu, jog krintančios šviesos energija būtų pakankama vandens skilimo reakcijai inicijuoti. Fujishima ir Honda pirmieji sėkmingai sukūrė vandenilio gavybai skirtą fotoelektrocheminį modulį, kurį sudarė  $TiO_2$  anodas ir Pt katodas, panardinti elektrolito tirpale ir atskirti protonams laidžia membrana (FUJISHIMA et al., 1972). Kuomet krintančio fotono energija ( $E_f > E_d$ ) yra didesnė nei  $TiO_2$  draustinės energijos juostos plotis (3 eV), generuojama elektrono–skylės pora (1.3 pav.). Skylės dalyvauja vandens oksidacijos reakcijoje, o elektronai, perduoti į Pt elektrodą, redukuoja atkeliavusius protonus (gaunama  $H_2$ ) (Mao et al., 2013). Taip vyksta vienašališkas deguonies ir vandenilio dujų išsiskyrimas. Šiuo metu sukurta per 100 puslaidininkinių medžiagų ( $ZnO/CdS$ ,  $BiVO_4$ ,  $GaP$ ,  $TaON$ ,  $CdSe/TiO_2$ ,  $SnO_2/CdSe$ ,  $BiOI$  ir kt.), tinkamų būti fotokatalizatoriais (Acar et al., 2015; Ismail et al., 2014). Dažniausiai naudojamos kristalinės fotokatalitinės dangos, kurios gali būti gaunamos įvairiais dangų nusodinimo metodais (Acar et al., 2015). Tačiau daugumos šių fotokatalizatorių draustinės energijos juostos plotis yra per didelis, todėl elektrono–skylės pora, kuri inicijuotų vandens skilimo reakciją, gali būti generuojama tik apšvietus ultravioletine šviesa ( $\lambda < 400$  nm). Kad reakcija vyktų apšvietus regimąja šviesa, draustinės juostos plotis turėtų būti 1,8–2,2 eV (Acar et al., 2015). Kaip bebūtų, dėl pirminės energijos poreikio, šių sistemų efektyvumas nėra didelis ir siekia daugiausia 15–18 % (Zhang et al., 2016).



**1.3 pav.** Fotoelektrocheminis vandenilio gavybos būdas (Mao et al., 2013)

*Biofotolizė.* Tai biologinis procesas (labai panašus į fotosintezę), kurio metu mikroorganizmai, naudodami saulės energiją, skaldo vandenį į vandenilio ir deguonies dujas, esant įprastai aplinkos temperatūrai ir slėgiui (Nikolaidis et al., 2017). Paprastai naudojami žalieji dumbliai arba melsvabakterės, išskirtinai turinčios fermentų, kurių dėka išskiriamas vandenilis (Nagarajan et al., 2017). Biofotolizės procesas yra skirstomas į tiesioginį ir netiesioginį virsmą (Straka et al., 2012).

Tiesioginės biofotolizės metu vandens molekulė skyla kaip ir anksčiau minėtuose metoduose:

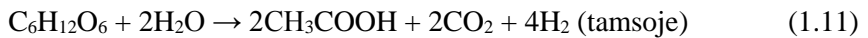


Procesas ganėtinai brangus, o didžiausias naudingumo koeficientas galėtų siekti iki 10 % (Hallenbeck et al., 2002). Netiesioginė biofotolizė vis dar yra koncepcijos stadijos (Dincer, 2012). Ji vyksta dviem etapais: (i)  $12\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2 + \text{saulės energija} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$ ; (ii)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 12\text{H}_2\text{O} + \text{saulės energija} \rightarrow 12\text{H}_2 + 6\text{CO}_2$  (Nikolaidis et al., 2017). Pirmajame etape vyksta fotosintezė, kur gaunami gliukozės ir deguonies produktai. Vandenilis gaunamas antrajame reakcijos etape.

### 1.1.3. Vandenilio gavyba iš biokuro

Medienos apdirbimo (pjuvenos), miškininkystės, žemės ūkio ir augalų liekanos, maisto atliekos, gyvūnų išmatos ir biodujos gali būti naudojamos kaip biokuro šaltinis vandenilio gavybai (Guo et al., 2010; Kirtay, 2011; Nahar et al., 2017). Vandenilis iš biokuro gali būti gaunamas taikant termocheminius arba biocheminius procesus (Parthasarathy et al., 2015; Zhang et al., 2016). Termocheminiai procesai apima prieš tai aptartus tradicinius gavybos bei dujų valymo metodus – dujų rafinaciją, garų ir dalinės oksidacijos reformingą (vandens–dujų keitimo reakcija), pirolizę (Parthasarathy et al., 2015). Vandenilio išeiga priklauso nuo daugybės parametru: žaliavos rūšies, drėgmės kiekio biokure, dalelių dydžio, temperatūros, katalizatoriaus, naudojamo reaktoriaus (Uddin et al., 2013). Kartu su vandeniliu taip pat gaunami anglies oksidai, metanas, anglis bei dervos (Dincer, 2012). Katalizatoriai naudojami, norint išvengti reakcijos metu susidarančių dervų, kurios mažina proceso našumą (Dincer et al., 2015). Dujifikacijos metu panaudojus 1 kg medžio pjuvenų gaunama 80–130 g  $\text{H}_2$  (Dincer, 2012). Kaip bebūtų, proceso efektyvumas siekia 35 %, o kaina šiuo metu vis dar nekonkurencinga.

Nors biocheminiai procesai yra labiau nekenksmingi gamtai ir jiems vykti reikia mažiau energijos, tačiau vandenilio išėiga yra gerokai mažesnė (Balat et al., 2010). Anaerobinio (be deguonies) irimo proceso metu mikroorganizmai skaido biokuro organinius junginius, gamindami anglies dvideginį ir vandenilį (Straka et al., 2012). Biochemiškai skaidomas biokuras turėtų būti lengvai suyrantis, nebrangus ir su dideliu kiekiu angliavandenių (Straka et al., 2012). Atsižvelgiant į bakterijų rūšį, reakcijos gali vykti tik šviesoje arba tik tamsoje. Skilimo reakcijos, kurioms reikia šviesos, geriausiai vyksta 30–35 °C temperatūroje (Straka et al., 2012). Reakcijoms, vykstančioms tamsoje, svarbu palaikyti rūgštinę terpę (kai pH = 5–6) (Nikolaidis et al., 2017). Šviesoje vykstančių reakcijų naudingumo koeficientas mažesnis nei biokuro skilimo reakcijų tamsoje metu (Nikolaidis et al., 2017). Gaunamo vandenilio kiekį galima padidinti apjungiant (1.11) ir (1.12) reakcijas į vieną sistemą (Das, 2001; Guo et al., 2010):



Tokios reakcijos gali būti taikomos vandens valymo sistemose (Da Silva Veras et al., 2017; Dincer et al., 2015).

Apibendrintas visų metodų palyginimas tarpusavyje pateiktas 1.2 lentelėje. Duomenys lentelėje pateikti pagal Ibrahim Dincer ir Canan Acar darbą (Dincer et al., 2015). Metodai vertinami skalėje nuo 0 iki 10; čia 0 reiškia labai prastą efektyvumą, o 10 rodo idealų atvejį (ekonomiškiausias, nulinė CO<sub>2</sub> emisija bei 100 % energijos efektyvumas). Nepaisant gausios CO<sub>2</sub> emisijos, iškastinio kuro riformingas yra ekonomiškiausias ir efektyviausias būdas vandenilio gavyboje.

**1.2 lentelė.** Įvairių vandenilio gavybos metodų palyginimas tarpusavyje (Dincer et al., 2015)

Metodas	Energetinis efektyvumas	Kaina	CO <sub>2</sub> /1 kg H <sub>2</sub>
Iškastinio kuro riformingas	8,30	9,28	2,50
Anglies dujų fiksacija	6,30	9,11	0,00
Elektrolizė	5,30	7,34	3,33
Termolizė	5,00	6,12	7,50
Termocheminis H <sub>2</sub> O skaidymas	4,20	8,06	9,17
PV elektrolizė	1,24	4,50	7,50
Lankinis plazmos išslydis	7,00	9,18	0,83
Fotokatalitinis H <sub>2</sub> O skaidymas	0,20	5,19	9,58
Fotoelektrocheminis H <sub>2</sub> O skaidymas	0,70	0,00	9,58
Biofotolizė	1,40	7,27	7,50
Biokuro dujų fiksacija	6,50	8,25	5,83
Biokuro riformingas	3,90	7,93	6,25
Biokuro skaidymas biocheminiais procesais	1,40	7,56	9,58
Idealus atvejis	10,00	10,00	10,00

## 1.2. Vandenilio saugojimo būdai

Nepaisant daugybės vandenilio gavybos metodų, saugus, patikimas, ekonomiškas ir efektyvus vandenilio saugojimas taip pat išlieka kaip vienas didžiausių iššūkių vandenilio energetikoje (Niaz et al., 2015). Pavyzdžiui, tam, kad vandeniliu varomas automobilis nuvažiuotų 500 km, reikia apie 5–6 kg vandenilio (Niaz et al., 2015). Normaliomis sąlygomis toks vandenilio kiekis galėtų būti sutalpintas rutulyje, kurio skersmuo 5 metrai, o tai yra gana nepraktiška (Schlapbach et al., 2001). Transporto sektoriuje ir kituose mobiliuose įrenginiuose reikalinga lengva saugojimo sistema su didele gravimetrine vandenilio talpa. Kita vertus, stacionariose sistemose masė dažniausiai nėra pagrindinis veiksnys, tad čia reikalingas didelis tūrinis tankis (Zhang et al., 2016). Pagal JAV energetikos departamento iškeltus tikslus, iki 2020 m. komercinių vandenilio saugojimo sistemų gravimetrinė talpa ir tūrinis tankis turi pasiekti 5,5 m.% ir 40 g H<sub>2</sub>/l, atitinkamai (galutinis tikslas yra 7,5 m.% ir 70 g H<sub>2</sub>/l) („Target Explanation Document: Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Fuel Cell Vehicles“, 2015). Tradiciniais vandenilio saugojimo metodais laikomi suslėgtos vandenilio dujos aukšto slėgio induose bei suskystinto vandenilio talpos. Nors šie fizikiniai saugojimo metodai labiausiai išvystyti, tačiau technologiškai sudėtingi, brangūs ir reikalaujantys ypatingo saugumo užtikrinimo. Vandenilio įterpimas į medžiagas (hidridų formavimas) ar adsorbicija ant porėtų medžiagų paviršiaus gali būti kaip vienas alternatyvių ir patikimų didelio kiekio vandenilio saugojimo būdų (Niaz et al., 2015).

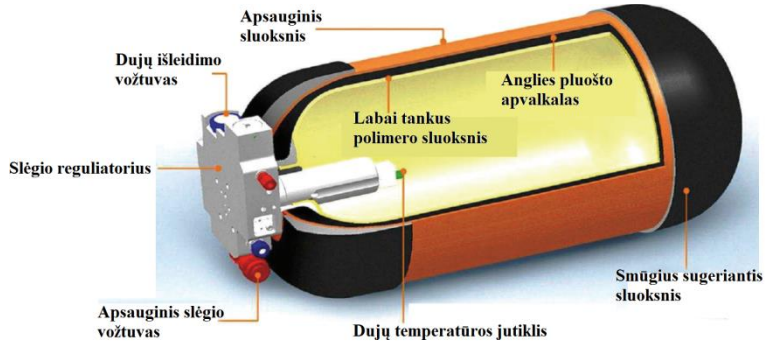
### 1.2.1. Suslėgto vandenilio saugojimas

Suspausto vandenilio saugojimas anglies pluošto pagrindo slėginiuose induose (cilindruose) yra pagrindinis metodas, taikomas vandeniliu varomuose automobiliuose (pvz., Toyota Mirai) („Toyota Mirai“, 2017). Vandenilio saugojimas yra gana sudėtingas, nes tai mažiausia ir lengviausia molekulė, lengvai difunduojanti per įvairias medžiagas. Nepaisant to, šį metodą naudoja daugiau nei 80 % pasaulyje veikiančių vandenilio užpildymo kolonėlių (Zheng et al., 2012). Vandenilio dujų slėgis tokiuose induose siekia iki 700 bar. Tačiau net ir esant tokiam slėgiui, 6 kg vandenilio užima 150 l tūrį (Ren et al., 2016). Nepaisant to, šios sistemos vis tiek atranda savo vietą rinkoje. Visai neseniai nedidelės suspausto vandenilio cilindrinės sistemos (talpa – 1–3 l, ilgis – 30–50 cm, masė < 10 kg), prijungtos prie kuro elemento, pradėtos naudoti bepiločiuose orlaiviuose („HES Energy Systems“, 2017).

Šios technologijos paprastumas ir greitas talpos užpildymas yra pagrindiniai metodo privalumai. Pagrindiniai trūkumai yra aukšta kaina ir nemažos energijos sąnaudos spaudžiant vandenilio dujas. Be to, didinant saugojamo vandenilio slėgį, gravimetrinė talpa nežymiai sumažėja (350 bar – 5,5 m.%; 700 bar – 5,2 m.%), priešingai nei idealių dujų atveju (Durbin et al., 2013; Zhang et al., 2016). Vandenilis yra lengviausios ir labai skvarbios dujos, tad medžiagoms, iš kurių pagamintas slėginis indas, keliami aukšti reikalavimai, o tai didina ir visos sistemos kainą.

Įprastai pramonėje vandenilis saugomas plieniniuose balionuose (slėgis iki 300 bar), tačiau jie sunkūs, o vandenilio gravimetrinė talpa siekia vos 1 m.% (Barthelemy et al., 2016). Todėl lengvi, modernūs slėginiai indai, tinkami mobiliems taikymams (700 bar), gaminami naudojant 3 sluoksnių struktūrą (1.4 pav.): (1) vidinis sluoksnis

yra didelio tankio polimerinė medžiaga, veikianti kaip barjeras vandenilio dujoms; (2) anglies pluošto apvalkalas, užtikrinantis mechaninį konstrukcijos tvirtumą; (3) išorinis apsauginis sluoksnis atsparus smūgiams ir pažeidimams (Barthelemy et al., 2016; Kunowsky et al., 2013). Vandenilio suspaudimo metu sunaudojama 46 % energijos, išgaunamos sunaudojus visą vandenilį, esantį slėginiame inde (Durbin et al., 2013).

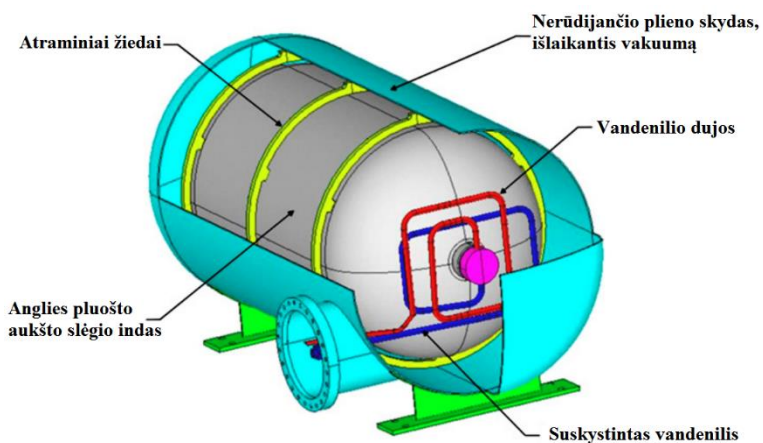


1.4 pav. Vandenilio saugojimo slėginiio indo schema (Kunowsky et al., 2013)

## 1.2.2. Suskystinto vandenilio saugojimas

Suskystintų dujų sistemos naudojamos daugiau nei 40 metų (Barthelemy et al., 2016). Suskystinto vandenilio (70 g H<sub>2</sub>/l) tūrinis tankis yra didesnis nei suspausto (40 g H<sub>2</sub>/l) (Ren et al., 2016). Vandenilio dujos tampa skysčiu labai žemoje temperatūroje (-253 °C), todėl šio tipo saugojimo sistemos dar vadinamos kriogeninėmis (Barthelemy et al., 2016). Standartinėmis sąlygomis 75 % vandenilio dujų molekulių yra ortovandenilis (vienodos krypties protonų sukinių) ir 25 % paravandenilis (protonų sukinių kryptys skiriasi) (Kunowsky et al., 2013). Šaldant vandenilio dujas, beveik visas ortovandenilis virsta į paravandenilį (Ren et al., 2016). Šis virsmas papildomai išskiria šilumą, todėl šaldant vandenilio dujas sunaudojama daug energijos – apie 30 % visos energijos (3 kartus daugiau nei suspaudžiant), kuri gali būti išgauta iš vandenilio, esančio kriogeninėje talpoje (Zhang et al., 2016). Ilgalaikis skysto vandenilio saugojimas yra gana sudėtingas. Dėl temperatūros svyravimų vandenilis prarandamas jam garuojant (2–3 % per dieną) (Zhang et al., 2016). Kad būtų palaikoma artima absoliučiam nuliui vandenilio skystėjimo temperatūra, saugojimo sistema privalo būti gerai izoliuota (Barthelemy et al., 2016). Todėl naudojami saugojimo indai su dviguba sienele, kur vidinę ir išorinę sienelę atskiria vakuumas (1.5 pav.) (Durbin et al., 2013). Tačiau net ir vakuumo, kaip izoliacijos, naudojimas neužtikrina visiško sandarumo.

Suskystintas vandenilis papildomai gali būti suspaustas iki 300 bar. Taip padidėja vandenilio saugojimo sistemos tūrinis tankis (87 g H<sub>2</sub>/l) bei sumažinamas vandenilio praradimas dėl jo garavimo (Barthelemy et al., 2016; Durbin et al., 2013). Vandenilio suskystinimo metu sunaudojama iki 59 % energijos, išgaunamos sunaudojus visą suskystintą vandenilį, esantį minėtoje sistemoje (Durbin et al., 2013). Kriogeninių vandenilio saugojimo talpų taikymas mobiliuose sistemose būtų brangus bei technologiškai sudėtingas saugojimo būdas.



1.5 pav. Kriogeninė vandenilio saugojimo sistema (Aceves et al., 2010)

### 1.2.3. Vandenilio saugojimas cheminiuose junginiuose

Suslėgto ir suskystinto vandenilio saugojimo sistemų technologiniai iššūkiai, kaina bei aukšti saugumo užtikrinimo reikalavimai skatina ieškoti alternatyvių vandenilio saugojimo būdų. Vienas perspektyviausių vandenilio saugojimo metodų yra cheminių junginių (hidridų) formavimas tarp vandenilio ir įvairių medžiagų. Vieni labiausiai tyrinėjamų junginių yra metalų hidridai. Susidomėjimas metalų hidridais kilo 1866 m., kuomet Thomas Graham pastebėjo, jog paladis geba absorbuoti vandenilį ( $\text{PdH}_2$ ) (Durbin et al., 2013). Vandenilio atomų tankis metalų hidriduose siekia iki  $10,7 \cdot 10^{22}$  atomų/ $\text{cm}^3$ , suspaustose dujose –  $2,3 \cdot 10^{22}$  atomų/ $\text{cm}^3$ , o suskystintose –  $4,2 \cdot 10^{22}$  atomų/ $\text{cm}^3$  (Von Helmholt et al., 2007). Taigi, palyginus su minėtais vandenilio saugojimo būdais, metalų hidridai gali saugoti didžiausią vandenilio kiekį tokiam pat tūryje. Šis vandenilio saugojimo metodas puikiai tinka generuoti elektros energiją mažos galios prietaisuose. Galima išskirti du pagrindinius vandenilio ryšių susidarymo mechanizmus: absorbcija – kuomet vandenilio atomai saugomi medžiagų gardelėje (atsiranda cheminiai ryšiai) ir fizikinė adsorbcija – kai vandenilio molekulės prisijungia medžiagos paviršiuje (Zhang et al., 2016).

Absorbcijos metu vandenilis gali reaguoti bei formuoti metalų hidridus su pavieniais metalais (Li, Na, Mg, Ti, Al), lydiniiais ar tarpmetaliniais dariniiais (Zhang et al., 2016). Daugeliu atvejų vyksta grįžtama egzoterminė reakcija (1.13) tarp metalo ir vandenilio, kurios metu vandenilio molekulės skyla į atomus metalo paviršiuje, o šie, difundavę į metalo tūrį, formuoja hidrido fazę:



čia  $M$  yra metalas,  $Q$  – išsiskyrusi šiluma, susidarant metalo hidridui, arba šiluma, reikalinga norint išlaisvinti vandenilį iš metalo hidrido (Lototsky et al., 2014). Kitaip tariant, tokį junginį užtenka pakaitinti (endoterminis procesas) ir išsiskyręs vandenilis gali būti tiekiamas į vandenilio kuro elementą, skirtą elektros energijai generuoti. Paprastai vandenilio junginiai susidaro ir skyla esant apibrėžtomis temperatūros ir slėgio sąlygoms. Be to, šios reakcijos efektyvumas, didėjant

vandenilio absorbcijos ir skilimo ciklų skaičiui, priklauso nuo hidridus formuojančių medžiagų savybių.

Paprasti metalų hidridai gali būti skirstomi į dvi klases: dvinarius hidridus, kurie sudaryti iš vieno metalo ir vandenilio ( $MH_x$ ), ir tarpmetaliniai hidridai, sudaryti iš dviejų ( $A_mB_nH_x$ ,  $A$  ir  $B$  skirtingi metalai) arba daugiau metalų ir vandenilio (Durbin et al., 2013). Perspektyviausiais dvinariais metalų hidridais laikomi  $MgH_2$  (7,6 m.%) ir  $AlH_3$  (10,1 m. %) (Graetz et al., 2011; Jain et al., 2010b). Sąlyginai žema kaina ir didelis paplitimas Žemėje daro  $Mg$  patraukliu vandenilio saugotoju. Tačiau stiprus magnio ir vandenilio joninis ryšys, paviršinis oksido sluoksnis (kuris yra barjeras vandeniliui), ribotas vandenilio molekulių skilimo į atomus greitis bei hidrido sluoksnio, stabdančio tolesnį vandenilio atomų įsiskverbimą į metalo gardele, susidarymas sulėtina vandenilio absorbcijos/desorbcijos reakcijų kinetiką (Jain et al., 2010b; Rusman et al., 2016; Wang et al., 2017). Tiesa, reakcijos kinetikai gerinti gali būti naudojamas katalizatorius. Hidridas pasižymi aukštu termodinaminiu stabilumu, todėl reikia 300–400 °C temperatūros, kad vandenilis būtų išskiriamas iš magnio hidrido. Tuo tarpu  $AlH_3$ , esantis 7 polimorfinesė fazėse ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$ ), nepasižymi geru termodinaminiu stabilumu ir išskiria vandenilį 100 °C temperatūroje, kuri labai palanki žematemperatūriams protonų mainų membranos vandenilio kuro elementams (Graetz et al., 2011, 2006). Tačiau ši  $AlH_3$  skilimo reakcija yra negrįžtama, nes aliuminio hidridui susidaryti reikia labai aukšto slėgio (GPa eilės). Be to, atvirai laikomas, šis metastabilus junginys pamažu degraduoja dėl vandenilio išsiskyrimo kambario temperatūroje (Graetz et al., 2013; Xu et al., 2014). O laikant uždaroje terpėje kyla pavojus dėl susidarančio viršslėgio, todėl reikia papildomai užtikrinti saugumą (apsauginiai vožtuvai) (Grew et al., 2012).

Tarpmetaliniai junginiai gali absorbuoti ir desorbuoti vandenilį, esant beveik aplinkos sąlygoms (žema temperatūra ir slėgis) (Lototsky et al., 2014). Paprastai tarpmetaliniai dariniai susideda iš metalų, kurie sudaro stiprų ryšį su vandeniliu (La, Zr, Ce, Y, Ti, Mg), ir metalo, kuris veikia kaip katalizatorius (dažniausiai Ni) (Pukazhselvan et al., 2012; Rusman et al., 2016). Pavyzdžiui,  $LaNi_5H_6$ , kuris gali išskirti vandenilį esant sąlygoms, tinkamoms protonų mainų membranos kuro elementams (slėgis 1–10 bar ir temperatūra 25–100 °C), tačiau šis hidridas talpina nedidelį vandenilio kiekį (1,4 m.%) bei yra brangus (Yang et al., 2010). Kiti tarpmetaliniai hidridai, tokie kaip  $Mg_2NiH_4$  (3,8 m. %),  $FeTiH_2$  (1,75 m. %),  $ZrMn_2H_2$  (1,75 m. %), taip pat nepasižymi didele gravimetrine talpa (Fiori et al., 2015). Yra ir sudėtingesnių junginių,  $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Cr_{0,8}V_{0,8}Ni_{0,4}$ ,  $La_{0,7}Mg_{0,3}Ni_{2,8}Co_{0,5}$ , tačiau šie vis dar yra tyrimų stadijos (Durbin et al., 2013; Rusman et al., 2016). Lėta kinetika bei sudėtingas aktyvacijos procesas kol kas tarpmetalinius hidridus atitolina nuo plataus praktinio taikymo (Rusman et al., 2016).

Didžiausią potencialą turinti hidridų rūšis yra kompleksiniai hidridai, kuriuos sudaro lengvieji metalai, tokie kaip natriis, litis ar magnis (Rusman et al., 2016). Lyginant su prieš tai minėtais, šie hidridai gali saugoti didesnę vandenilio kiekį dėl didesnio vandenilio atomų skaičiaus, tenkančio vienam metalo atomui. Intensyviai tiriami nedidelės masės kompleksiniai hidridai skirstomi į alanatus ( $NaAlH_4$ ,  $Na_2LiAlH_6$ ,  $K_2NaAlH_6$ ,  $K_2LiAlH_6$ ,  $LiMg(AlH_4)_3$  ir  $LiMgAlH_6$ ), borohidridus ( $NaBH_4$ ,  $LiBH_4$ ,  $Mg(BH_4)_2$ ,  $Ca(BH_4)_2$ ) ir amidus ( $LiNH_2$ ,  $Mg(NH_2)$ ,  $Ca(NH_2)$ )

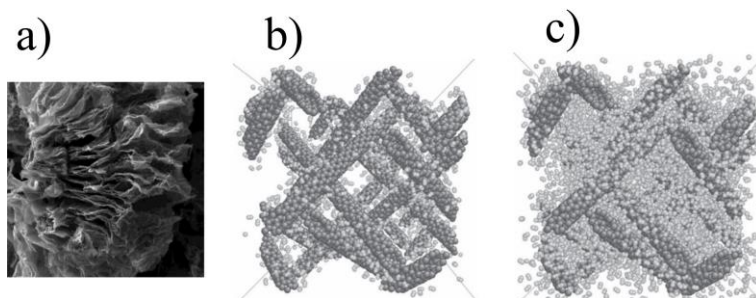
(Rusman et al., 2016; Zhang et al., 2016). Amidų taikymą riboja prasta vandenilio adsorbcijos kinetika bei amoniako garų susidarymas vandenilio išsiskyrimo metu (lydimas aštraus kvapo) (Zhang et al., 2016). Net labai mažas amoniako kiekis (50 ppm) gali sugadinti protonų mainų membranos kuro elementą. Borohidridų vandenilio išsiskyrimo temperatūra yra apie 400 °C, todėl reikia papildomų medžiagų (pvz., titano), galinčių destabilizuoti hidridą ir sumažinti šią temperatūrą (Durbin et al., 2013). Be to, papildomai išskiria nepageidaujamas lakus junginys boranas (BH<sub>3</sub>). Alanatai išskiria vandenilį dviem arba trimis etapais didinant temperatūrą, o tai reikalauja papildomos energijos (Rusman et al., 2016).

Pastaruoju metu cheminiais hidridais dėl didelės gravimetrinės talpos ir lengvų cheminių elementų, sudarančių junginius, taip pat domimasi. Šie hidridai gali egzistuoti tiek kietos, tiek skystos būsenos (Rusman et al., 2016). Cheminiai hidridai, kitaip nei metalų hidridai, išskiria vandenilį negrįžtamos reakcijos metu. Kitaip tariant, gali būti naudojami tik vieną kartą, todėl reikia energetiškai efektyvių regeneracijos metodų. Amonio boranas (NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>), dėl savo stabilumo ore ir didelės, net 19,6 m. %, vandenilio talpos, yra potencialus vandenilio saugotojas (Smythe et al., 2010). Vandenilis išskiriamas 3 žingsniais ir esant ne žemesnei nei 200 °C temperatūrai. Tačiau šio proceso reakcijos kinetika gana lėta bei susidaro nepageidaujami šalutiniai produktai (boro junginiai), galintys pažeisti vandenilio kuro elementą (Durbin et al., 2013).

Fizikinės adsorbcijos paviršiuje metu naudojamos medžiagos, turinčios didelį savitąjį paviršiaus plotą (tūkstančiai m<sup>2</sup>/g). Silpnos Van der Valso jėgos sąveikos dėka vandenilio molekulės prisijungia prie atomų, esančių tik medžiagos paviršiuje (Pukazhselvan et al., 2012). Kitaip nei cheminiuose hidriduose, vandenilio adsorbcijos ir desorbcijos reakcija yra grįžtama (procesą galima kartoti). Nedidelė ryšio energija užtikrina greitą vandenilio adsorbcijos/desorbcijos kinetiką, tačiau dėl tokio silpno ryšio adsorbcija stebima tik žemose temperatūrose (-200–20 °C) (Zhang et al., 2016). Anglies nanostruktūros (grafitas, grafenas, nanovamzdeliai, fullerenai C<sub>60</sub>), porėti polimerai ir zeolitai, metalo–organinės struktūros gali būti puikūs vandenilio adsorbentai (Dündar-Tekkaya et al., 2016; Müller et al., 2013; Niaz et al., 2015; Shiraz et al., 2017). Grafenas dėl savo unikalių savybių laikomas viena perspektyviausių medžiagų tarp adsorbentų (Klechikov et al., 2015). Ir iš tiesų, naudojant grafeno lakštus (1.6 pav., a), kurių paviršiaus plotas siekė vos 124 m<sup>2</sup>/g, adsorbuotas gravimetrinis vandenilio kiekis siekė iki 0,43 m.% (Lesnicenoks et al., 2017).

Tačiau kaip bebūtų, saugant vandenilį šiuo metodu, daugeliu atvejų pasiekiamos labai nedidelės gravimetrinės vandenilio talpos (iki 1–4 m.%), be to, būtinybė išlaikyti medžiagas labai žemoje temperatūroje didina sistemos kainą (kambario temperatūroje vandenilis desorbuoja savaimė) (Yang et al., 2010). Didesnės vandenilio talpos medžiagų paviršiuje gali būti pasiektos gerokai padidinus vandenilio dujų slėgį adsorbcijos metu (1.6 pav., b ir c) (Niaz et al., 2015).





**1.6 pav.** Grafeno lakštų SEM nuotrauka a) (Lesnichenoks et al., 2017); vandenilio adsorbcija (šviesūs rutuliukai) ant anglies nanovamzdelių (tamsios pailgos struktūros) esant slėgiui b) 1 bar ir c) 100 bar (Assfour et al., 2011)

1.3 lentelėje pateikti perspektyviausi (Jain et al., 2010a; Pukazhselvan et al., 2012; Song, 2013) bei tenkinantys JAV energetikos departamento iškeltus tikslus metalų hidridai. Kai kurie jų nedalyvauja grįžtamoje reakcijoje, arba didėjant vandenilio absorbcijos/desorbcijos ciklų skaičiui gravimetrinė talpa sumažėja keletą kartų, palyginti su pateikta.

### 1.3 lentelė. Perspektyviausi metalų hidridai

Junginys	Vandenilio talpa m. %	Vandenilio išskyrimo temperatūra °C
NaAlH <sub>4</sub>	5,6	210–250
LiAlH <sub>4</sub>	10,5	160–220
Mg(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9,3	110–240
AlH <sub>3</sub>	10,1	100
MgH <sub>2</sub>	7,6	300–400
NaBH <sub>4</sub>	10,8	400
LiBH <sub>4</sub>	13,4	380
Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	13,7	260–400
Zr(BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	10,6	30
Ti(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	13	70–
NH <sub>3</sub> BH <sub>3</sub>	19,6	90
LiNH <sub>2</sub>	6,5	200
		200

Apibendrinant, dėl savo paprastos konstrukcijos, kompaktiškumo ir judančių dalių nebuvimo, vandenilio saugojimas metalų hidriduose yra saugus ir patikimas metodas. Tačiau hidridai turi trūkumų, stabdančių platų jų taikymą mobiliuose sistemose. Iššūkiams vis dar išlieka: aukšta kaina (dėl sudėtingų junginių sintezės procesų); nepakankama gravimetrinė vandenilio talpa; per aukšta vandenilio desorbcijos temperatūra bei lėta absorbcijos/desorbcijos kinetika; per mažas vandenilio absorbcijos/desorbcijos ciklų skaičius; kai kurie junginiai yra toksiški. Taip pat verta paminėti, jog drėgmė, esanti ore, bei nepageidaujamos priemonės priverčia degraduoti daugelį metalų hidridų, todėl norint užtikrinti šių medžiagų ilgaamžiškumą, būtina saugoti sandariuose induose bei naudoti švarias vandenilio dujas.

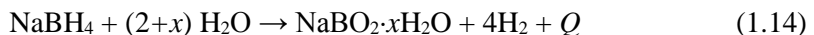
### 1.3. Vandenilio sintezė esant poreikiui

Vandenilis pasižymi didele energetine verte, tačiau praktinį pritaikymą riboja anksčiau aptartų brangių ir sudėtingų vandenilio gavybos bei saugojimo technologijų poreikis. Norint naudoti vandenilio kuro elementus mobiliuose elektroniniuose prietaisuose (pvz., karo pramonėje), būtina atsisakyti šių tradicinių gavybos ir saugojimo sistemų. Pavyzdžiui, ličio jonų baterijų naudojimas bepiločiuose orlaiviuose skrydžio trukmę apriboja iki 60–90 min (Kim et al., 2011). Tuo tarpu integruota vandenilio kuro elementų sistema ne tik gerokai prailgintų skrydžio laiką (iki 24 h), bet ir užtikrintų 4–5 kartus didesnę energijos tankį bei sumažintų bendrą masę 3,5 karto (Dudek et al., 2013; Kim et al., 2014, 2011). Tradiciniai metalų hidridai, kaip vandenilio šaltinis kuro elementui, nėra tinkamas pasirinkimas dėl savo masės ir kainos. Todėl vandenilio sintezė pagal poreikį (kuomet reikalinga elektros energija) gali būti užtikrinama metalų reakcijos su vandeniu metu. Išsiskyręs vandenilis tiekiamas tiesiogiai į žematemperatūrį protonų mainų membranos kuro elementą (darbinė temperatūra 60–90 °C), kuris generuoja elektros energiją. Vandenilio išsiskyrimo metu nesusidaro šiltnamio efektą sukeliančios ar kuro elementą galinčios užteršti dujos (pvz., CO).

Šiuo metu reakcijai su vandeniu daugiausia naudojami įvairūs metalų hidridai, tačiau daugelis jų yra brangūs, kai kurie labai nestabilūs arba reikalaujantys katalizatoriaus. Pavyzdžiui, NaBH<sub>4</sub> kaina rinkoje yra 55 \$/kg, o Al milteliai kainuoja beveik 30 kartų mažiau (Demirci et al., 2009). Yra nemažai metalų (Al, Mg, Na, Li, B, Zn ir kt.), kurie reakcijos su vandeniu metu gali gaminti vandenilį (Yavor et al., 2014). Vandenilio gavyba iš vandens gali vykti kambario temperatūroje. Šios reakcijos yra negrįžtamos, t. y. vyksta viena kryptimi. Tačiau vanduo yra vienas didžiausių ir švariausių vandenilio šaltinių, todėl tyrėjus domina medžiagų, kurios geba generuoti vandenilį iš vandens, vykstant tiesioginei egzoterminei reakcijai, sintezė.

#### 1.3.1. Hidridų reakcija su vandeniu

Antrojo pasaulinio karo metu hidridų reakcijos su vandeniu buvo naudojamos pripūsti meteorologiniams balionams, kurie matuoja atmosferos parametrus 30–45 km aukštyje (Levy et al., 1960). Pagrindiniai metalų hidridai, efektyviai reaguojantys vandenyje ir tinkami nešiojamiems prietaisams, yra: LiBH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>, KBH<sub>4</sub>, NaAlH<sub>4</sub>, LiH, NaH, MgH<sub>2</sub>, AlH<sub>3</sub> (Deng et al., 2008; Weng et al., 2014). LiH ir NaH yra labai nestabilūs aplinkoje, o su vandeniu reaguoja ypač aktyviai, todėl juos būtina saugoti pasyvuojančiuose tirpaluose (Kanehira et al., 2013; Kojima et al., 2004a). Iš minėtų hidridų NaBH<sub>4</sub> laikomas stabiliausiu junginiu ir geriausiu pasirinkimu reakcijai su vandeniu (Chen et al., 2017):



Reakcijos metu išsiskiria šiluma  $Q$ , o  $x$  yra hidratacijos laipsnis, nulemiantis išsiskyrusio vandenilio kiekį. Dažniausiai jo vertės yra 2 arba 4, atsižvelgiant į reakcijos sąlygas. Didėjant  $x$  vertei, gravimetrinė vandenilio talpa mažėja, kai  $x = 2 - 7,3$  m.%, kai  $x = 4 - 5,5$  m.% (Marrero-Alfonso et al., 2009).

Paprastai reakcijose su vandeniu naudojami  $\text{NaBH}_4$  milteliai. Jeigu supančioje aplinkoje yra drėgmės, natrio boro hidridas pamažu degraduoja absorbuodamas drėgmę ir virsdamas skysčiu (Marrero-Alfonso et al., 2009). Gryna medžiaga visiškai stabili išlieka tik vakuume. Be to, tai kenksminga ir degi medžiaga (Deng et al., 2008).  $\text{NaBH}_4$  gali būti ištirpintas ir saugomas šarminiame tirpale (5–10 %  $\text{NaOH}$ ), kuris išlaiko hidridą stabilų netgi laikant atviroje aplinkoje (Jeong et al., 2005). Toks tirpalas vėliau naudojamas vandenilio generavimui iš vandens.

Norint inicijuoti efektyvią reakciją su vandeniu, būtina naudoti katalizatorių, o tai dar labiau didina vandenilio generavimo sistemos kainą. Katalizatoriais gali būti Pt, Ru, Pd, Rh Ni ir Co junginiai/lydiniai ir kt. (Kim et al., 2015; Kojima et al., 2004b; Nunes et al., 2016). Nuo pasirinkto katalizatoriaus priklauso, ar  $\text{NaOH}$  kiekis tirpale gali turėti teigiamą ar neigiamą įtaką vandenilio išsiskyrimui (Wang et al., 2008c). Nenaudojant katalizatoriaus, reakcijos kinetika yra labai lėta bei priklausoma nuo pH ir temperatūros (Marrero-Alfonso et al., 2009).

Reakcijos metu gaunamas šalutinis produktas  $\text{NaBO}_2$ , kurio tirpumas vandenyje priklauso nuo temperatūros, tačiau vis tiek yra labai ribotas (dvigubai mažesnis nei  $\text{NaBH}_4$ ) (Deng et al., 2008). Kuomet  $\text{NaBO}_2$  kiekis viršija tirpumo ribą, jis pradeda kristalizuotis ir susidaro nuosėdos. Šios labai greitai užteršia katalizatoriaus paviršių ir nuslopina vandenilio išsiskyrimo reakciją (Kim et al., 2015). Norint to išvengti, būtina išlaikyti optimalų masių santykį tarp  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaOH}$  ir vandens, arba atskirti šalutinį produktą nuo reakcijos talpos (Marrero-Alfonso et al., 2009). Tačiau naudojant šalutinio produkto atskyrimą, vandenilio generavimo sistema tampa didesnė ir sunkesnė. Gauto šalutinio produkto regeneracija brangi ir sudėtinga. Įprastai  $\text{NaBO}_2$  regeneruojamas sumaišius jį su  $\text{MgH}_2$  ir atkaitinus vandenilio aplinkoje, esant dideliame slėgiui (3–7 MPa) ir temperatūrai (550–600 °C) (Chen et al., 2017).

Cheminis hidridas amonio boranas ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) katalizatoriaus dėka taip pat gali reaguoti su vandeniu, tačiau reakcijos metu išsiskiria amoniako garai, kurie gali sugadinti kuro elementą (Jiang et al., 2011; Kim et al., 2015).

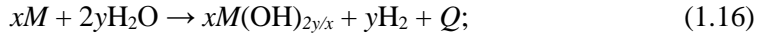
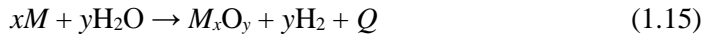
$\text{NaBH}_4$  taikymo iššūkiai yra: reakcijos valdymas; ribotas hidrido ir šalutinio produkto tirpumas vandenyje; brangus ir sudėtingas šalutinio produkto regeneravimas; katalizatoriaus degradacija. Žinoma, didelė hidrido bei katalizatoriaus kaina yra labiausiai platų taikymą ribojantis veiksnys.

### 1.3.2. Metalų reakcija su vandeniu

Metalų reakcija su vandeniu yra potencialus vandenilio sintezės pagal poreikį šaltinis. Tai pigesnis ir saugesnis būdas gauti vandenilį nei naudojant hidridų junginių reakcijas su vandeniu. Be to, metalams nereikalingos ypatingos saugojimo ar transportavimo sąlygos, būdingos vandeniliui saugoti. Užtenka laikyti uždareme inde atokiau nuo drėgmės. Vandeniliui generuoti dažniausiai naudojami metalų milteliai dėl didesnio savitojo paviršiaus ploto, galinčio sąveikauti su vandens molekulėmis (reakcijos kinetika tampa greitesnė). Kuo mažesnės miltelių dalelės, tuo didesnis paviršiaus plotas. Nepaisant to, nanomilteliai ( $10^{-9}$  m) sukelia didelių transportavimo problemų. Sumažinus metalo daleles iki nanolygmens, jos tampa labai reaktyvios atmosferoje ir, prisijungusios deguonį iš aplinkos, virsta metalo oksidu (Ivanov et al.,

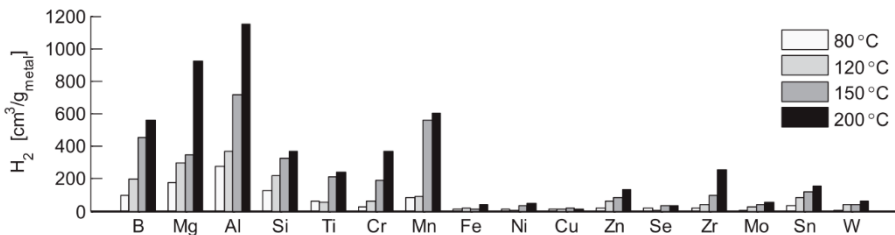
2001). Todėl patartina naudoti mikromiltelius, kurie nepasižymi šia savybe, be to, jų kaina gerokai mažesnė (kainos gali skirtis dešimtimis kartų).

Reakcijos su vandeniu metu (atsižvelgiant į reakcijos sąlygas) susidaro šalutiniai metalų oksidų (1.15) arba hidroksidų (1.16) produktai (Yavor et al., 2014):



čia  $M$  yra reakcijoje dalyvaujantis metalas,  $Q$  – šiluma, išsiskirianti reakcijos metu,  $x$  ir  $y$  vertės priklauso nuo stochiometrijos. Gauti šalutiniai produktai yra nepavojingi aplinkai ir chemiškai inertiški. Metalų oksidai/hidroksidai gali būti redukuojami atgal į metalus taikant egzistuojančias tradicines technologijas, kurios vadovaujasi aukštos temperatūros poveikiu (Balomenos et al., 2011a, 2011b). Tačiau šio proceso metu į aplinką išskiriamas didelis kiekis anglies dvideginio ( $CO_2$ ) bei sunaudojama nemažai elektros energijos. Redukcijos procesą galima daryti „švaresniu“ kartu naudojant elektros energiją, kurią generuoja atsinaujinantys energijos išteklių (saulės, vėjo ar hidroenergija) (Yavor et al., 2014). Vietoj redukcijos proceso, antrinis šalutinio produkto panaudojimas gali būti kaip papildoma alternatyva.

Yinon Yavor ir kt. autoriai išsamiai išnagrinėjo ir palygino 16 skirtingų metalų miltelių reakcijas su distiliuotu vandeniu, keičiant temperatūrą (Yavor et al., 2014). Kiekvienu atveju autoriai naudojo 1 g metalo miltelių ir 20 ml vandens. 1.7 pav. pateikti rezultatai rodo, jog didinant temperatūrą nuo 80 iki 200 °C visais atvejais didėjo išsiskyrusio vandenilio kiekis. Taip pat aukštesnė temperatūra teigiamai veikė reakcijos kinetiką, ypač Al ir Mg atveju (Yavor et al., 2014). Didžiausią vandenilio sintezės potencialą parodė Al, Mg ir B. Tačiau boras niekada nesureaguodavo visas iki galo. Tuo tarpu sunkesnieji metalai, tokie kaip Ti, Cr, Fe, Ni ir kt., nėra tinkamiausi kandidatai vandeniliui generuoti reakcijos su vandeniu metu (1.7 pav.).



**1.7 pav.** Vandenilio kiekių palyginimas po reakcijos tarp skirtingų metalų (masė – 1 g) ir vandens, keičiant temperatūrą nuo 80 iki 200 °C (Yavor et al., 2014)

Metalų oksidacijos vandenyje metu papildomai išsiskiria nemažas šilumos kiekis. Pavyzdžiui, sureagavus 1 gramui Al, Mg ir Si, atitinkamai generuojama 15,1 kJ, 13,16 kJ ir 10,24 kJ šilumos energijos (Shkolnikov et al., 2011). Reakcijos metu išsiskyrusi šiluma gali papildomai gerinti vandenilio generavimo kinetiką. Taip pat yra mokslinių darbų, kuriuose siūloma taikyti šias egzotermes reakcijas tik šilumai generuoti (Beach et al., 2007; Franzoni et al., 2010; Yang et al., 2016a; Wen, 2010). Tai galėtų būti švarus šilumos generavimo metodas, pritaikytas pramoniniam arba

gyvenamųjų namų šildymui (Bergthorson et al., 2015, 2017). Tačiau kol kas tokios idėjos įgyvendinimas yra brangus ir technologiškai sudėtingas.

Tyrėjai dažniausiai lygina Zn, Mg, Al ir šarminių metalų galimybes generuoti vandenilį iš vandens (1.4 lentelė) (Yavor et al., 2013; Rosenband et al., 2010; Vishnevetsky et al., 2007). Deja, cinkas gali reaguoti tik su vandens garais aukštoje temperatūroje bei 1 g šio metalo išskiria tik 340 ml vandenilio. Litis išskiria daugiausiai vandenilio iš visų metalų, tačiau jis yra gerokai brangesnis elementas (pvz., Sigma-Aldrich 100 g Li kainuoja 320 €), ir jo reakcija su vandeniu nėra saugi (Bergthorson et al., 2017).

Šarminiai metalai (Li, Na, Ca, K), dėl jiems būdingos elektronų konfigūracijos išoriniame sluoksnyje, pasižymi smarkia ir sunkiai valdoma reakcija su vandeniu, todėl reikia papildomų priemonių saugumui užtikrinti (Mason et al., 2015). Naudojant didesnį šarminio metalo kiekį, reakcija gali baigtis sprogitu. Be to, gauti šalutiniai reakcijos produktai, šarminių metalų hidroksidai (1.4 lentelė), pasižymi labai geru tirpumu vandenyje, ir tai gerokai padidina OH jonų koncentraciją. Kitaip tariant, distiliuotas vanduo, naudojamas reakcijos pradžioje, tampa stipriai šarminiu, o jo garai gali pažeisti vandenilio kuro elementą. Taigi, naudojant šiuos metalus, būtina filtruoti išsiskiriančias vandenilio dujas. Be to, šie metalai turi būti saugomi uždaruose induose arba tirpaluose, norint išvengti jų reakcijos su oru.

**1.4 lentelė.** Reakcijų metalas–vanduo metu išsiskyrusio vandenilio kiekis (Rosenband et al., 2010)

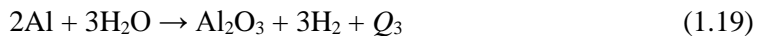
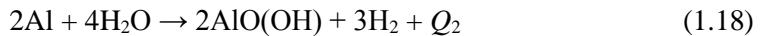
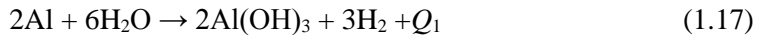
Reakcija	Išsiskyrusio vandenilio kiekis iš 1 g medžiagos ml/g	Gravimetrinis vandenilio kiekis m. %
$\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3/2\text{H}_2$	1245	3,7
$\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$	933	3,3
$\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2$	340	2,4
$\text{Li} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + 1/2\text{H}_2$	1600	4,0
$\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$	560	2,6
$\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + 1/2\text{H}_2$	487	2,4
$\text{K} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KOH} + 1/2\text{H}_2$	286	1,7

Dėl savo stabilumo Al ir Mg yra tinkamiausi metalai reakcijai su vandeniu. Reakcijos metu gauti šalutiniai produktai  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ir  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  yra netirpūs vandenyje ir nepavojingi aplinkai. Kaip bebūtų, dėl didesnio išsiskiriančio vandenilio kiekio (1.4 lentelė) ir žemesnės metalo kainos aliuminis yra pranašesnis nei magnis. Tiesa, naudojant aliuminio ir magnio hidridų reakcijas su vandeniu, vandenilio išsiskiria dar daugiau, atitinkamai 2240 ml/g ir 1880 ml/g (Olivares-Ramirez et al., 2012). Tačiau šie junginiai atmosferoje nestabilūs bei jų sintezė gana sudėtinga. Šio darbo metu naudojant plazmines technologijas, aliuminio hidrido gauti nepavyko, o magnio hidrido fazė susiformavo tik iš dalies (plačiau apie tai eksperimentų rezultatu dalyje).

#### 1.4. Aliuminio reakcija su vandeniu

Aliuminis pasižymi labai geru cheminiu reaktyvumu, todėl laikomas perspektyviausiu metalu vandenilio gavybai iš vandens. Tai nebrangus (apie 2 \$/kg), lengvas (tankis 2,7 g/cm<sup>3</sup>), turintis didelį elektronų tankį ir vienas labiausiai paplitusių cheminių elementų Žemės plutoje (~8,1 %) (Yavor et al., 2013; Macanás et al., 2011). Be to, palyginti su NaBH<sub>4</sub> ar šarminiais metalais, aliuminio reakcija su vandeniu nėra tokia pavojinga.

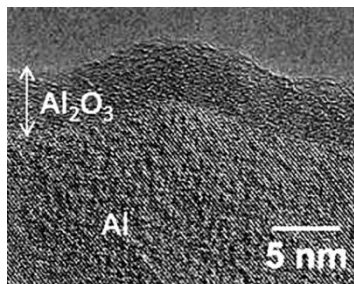
Vandenilis išskiriamas vykstant egzoterminėms Al oksidacijos reakcijoms (1.17)–(1.19) vandenyje (Petrovic et al., 2008):



Reaguojant 1 g aliuminio, išsiskiria šilumos kiekis  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$ , atitinkamai lygus 16,3 kJ, 15,5 kJ ir 15,1 kJ (Ilyukhina et al., 2017). Susidaro stabilūs, kietos frakcijos, nepavojingi šalutiniai produktai. Kuri reakcija vyks ir kuris šalutinis produktas bus gautas, priklauso nuo temperatūros: Al(OH)<sub>3</sub> stabiliausias nuo 20 iki 280 °C; AlO(OH) stabiliausias nuo 280 iki 480 °C; o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabiliausias, kuomet temperatūra viršija 480 °C (Petrovic et al., 2008). Aliuminio hidroksidas gali būti naudojamas kaip efektyvus absorbentas chromatografijoje, stiklo, popieriaus, kosmetikos ar liepsnai atsparių medžiagų gamyboje (Daimatsu et al., 2007; Liu et al., 2005). Aliuminio oksido milteliai naudojami kaip dažų priemonės ir pigmentai, adsorbentai ar pagrindas skirtas katalizatoriams (Razavi-Tousi et al., 2013a).

Šiame darbe plazmoje modifikuotas aliuminis reagavo su vandeniu kambario temperatūroje, todėl labiausiai tikėtina reakcija (1.17). Al reakcijos su vandeniu metu gaunamas drėgnas, kambario temperatūros vandenilis, tinkamas žematemperatūriams kuro elementams.

Nors aliuminio ir vandens reakcija termodinamiškai galima, tačiau dėl atmosferoje esančio deguonies, vandens garų, OH grupių poveikio metalo paviršius yra pasyvinamas. Susidaro plonas apsauginis oksido sluoksnis (4–10 nm storio), kuris kaip barjeras neleidžia metalui tiesiogiai kontaktuoti su vandeniu ir vykti vandens skilimo reakcijai (1.8 pav.) (Meng et al., 2014). Šis oksido sluoksnis susidaro spontaniškai, vos tik švarus metalo paviršius pradeda sąveikauti su atmosferos oru.



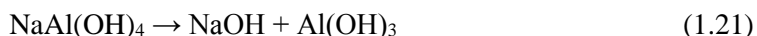
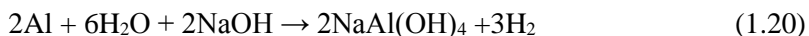
**1.8 pav.** Amorfinis aliuminio oksido sluoksnis, susiformavęs ant aliuminio paviršiaus (Skenuojančio tunelinio mikroskopo nuotrauka) (André et al., 2013)

Oksido plėvelė sudaryta iš tankaus ( $4 \text{ g/cm}^3$ ) amorfinio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kuris susidaro ant metalo paviršiaus, ir labai plono aliuminio hidroksido sluoksnio ( $\gamma\text{-AlOOH}$  arba  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), kuris dėl atmosferoje esančios drėgmės adsorbuojamas ant aliuminio oksido paviršiaus (Fuente et al., 2007; Meng et al., 2014). Todėl, norint priversti aliuminį reaguoti su vandeniu bei užtikrinti gerą reakcijos kinetiką, būtina modifikuoti (pakeisti struktūrą, pažeisti ar pašalinti) šio metalo paviršių.

Siekiant pakeisti arba suardyti aliuminio oksido sluoksnį taikomos įvairios aliuminio aktyvavimo technologijos: (a) stiprių šarminių tirpalų naudojimas ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ); (b) aktyvavimas formuojant lydinius su kitais metalais (pvz., Bi, Ga, In, Sn ir kt.); (c) metalų oksidų įterpimas rutulinio malimo metu ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ir kt.); (d) rutulinis malimas su neorganinėmis druskomis ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ); nuolatinis mechaninis poveikis reakcijos su vandeniu metu (Al paviršiaus pjovimas, šlifavimas) (Bergthorson et al., 2017).

#### 1.4.1. Aliuminio reakcija su šarminiu vandens tirpalu

Vandenyje ištirpintų hidroksidų ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{KOH}$ ), kaip aktyvatorių, naudojimas yra paprasčiausias ir pigiausias būdas, norint apeiti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  barjerą (Aleksandrov et al., 2003; Deng et al., 2008; Kanehira et al., 2013; Shmelev et al., 2016a; Soler et al., 2007; Wang et al., 2012a). Žinoma, dėl stiprių šarmų naudojimo tai nėra nekenksmingas gamtai būdas aktyvuoti Al. Aliuminis yra amfoterinis metalas – gali reaguoti ir su stipriomis rūgštimis, ir su stipriais šarmais (El-Meligi, 2011). Tačiau pastebėta, jog vandenilio išskyrimo procesas yra daug greitesnis naudojant šarminius tirpalus (Deng et al., 2008; Macanás et al., 2011). Judrūs  $\text{OH}^-$  jonai gali difunduoti pro apsauginį oksido sluoksnį iki pat metalo paviršiaus, palikdami suardytas oksido vietas, kurios yra atviras kelias vandens molekulėms (Bunker et al., 2002; Kanehira et al., 2013). Natrio hidroksidas yra dažniausiai naudojamas ir geriausiai veikiantis šarmas Al reakcijos su vandeniu metu (Shkolnikov et al., 2011). Paprastai ši reakcija vyksta dviem žingsniais (1.20–1.21) (Wang et al., 2009):



Susidaro šalutinis produktas  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ , kuris viršijęs savo soties ribą skyla į natrio hidroksidą ir kristalinį aliuminio hidroksidą. Išsiskyrusio vandenilio srautas daugiausia priklauso nuo šarmo koncentracijos tirpale, temperatūros ir aliuminio paviršiaus morfologijos (savitasis paviršiaus plotas) (Huang et al., 2013a). Nanomilteliai ( $10^{-9}$  m) su vandeniu reaguoja greičiau, palyginti su mikromilteliais ( $10^{-6}$  m), tačiau gerokai didesnė kaina ir storesnis susidariusio oksido sluoksnis paviršiuje, mažinantis švaraus Al kiekį, daro juos mažiau patraukliais (Swamy et al., 2013). Didžiausias vandenilio kiekis ir geriausia reakcijos kinetika gauta naudojant 5,75 M  $\text{NaOH}$  (M-molinė koncentracija) tirpalą ir esant 70–90 °C temperatūrai (Wang et al., 2009).  $\text{KOH}$  atveju, esant tokiai pačiai temperatūrai ir koncentracijai, reakcijos kinetika suprastėja. Atsižvelgiant į reakcijos sąlygas ir naudojamo aliuminio masės ir paviršiaus morfologiją, didžiausias išsiskiriančio vandenilio srautas gali siekti iki 240 ml/min (Huang et al., 2013a). Gravimetrinis išsiskyrusio vandenilio kiekis gali siekti iki 2,5 m. % (Wang et al., 2012b). Jung ir kitų teigimu, norint užtikrinti kuo

efektyvesnę ir stabilesnę aliuminio reakciją NaOH tirpale, galima naudoti CaO priedą (Jung et al., 2008; Park et al., 2013).

Vienas iš šarminio tirpalo trūkumų yra tai, jog reikia vengti šarminio tirpalo kontakto su oru, nes atmosferoje esantis anglies dvideginis reaguoja su hidroksidais tirpale ir taip mažina jų koncentraciją bei slopina Al reakciją su vandeniu (Soler et al., 2007).

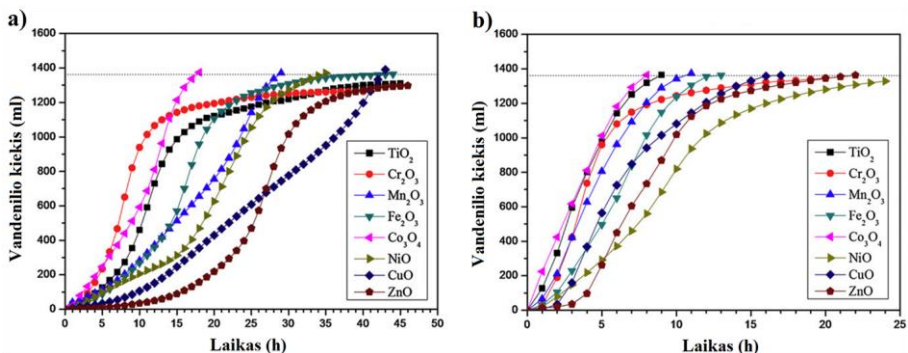
Bandymai tiekti gautą vandenilį kuro elementams ir generuoti elektros energiją yra vykdomi (Wang et al., 2008a). Deja, tokiems šarminiams tirpalams būdingos korozinės savybės, todėl šio tirpalo naudojimas gali sugadinti vandenilio kuro elementą (Petrovic et al., 2008). Tokiai sistemai būtini papildomi filtrai. Be to, reakcija labai priklauso nuo temperatūros, kuri yra per aukšta (70–90 °C) praktiniam taikymui nešiojamuose prietaisuose.

#### **1.4.2. Aliuminio aktyvacija metalų oksidais**

Aliuminio ir vandens reakcija gali būti sužadinama prieš tai mechaniškai sumalant (rutulinis malimas) aliuminį su įvairių metalų oksidais. Rutulinio malimo metu plonas aliuminio oksido barjeras yra suardomas dėl mechaninio poveikio, o formuojantis naujam, kitų metalų oksidų priemaišos pakeičia jo vientisumą. Taip sukuriama keliai vandens molekulėms arba hidroksidų jonams, kurie pasiekę metalo paviršių, skverbiasi į tarpkristalines metalo ribas (Dupiano et al., 2011). Reakcijos vyksta distiliuotame vandenyje (neutralus pH) be jokių papildomų katalizatorių. Šio aktyvacijos metodo gravimetrinis išsiskyrusio vandenilio kiekis siekia iki 2,5 m.% (Wang et al., 2012b).

Dupiano ir kt. lygino išsiskiriančio vandenilio kiekį ir reakcijos kinetiką aktyvuodami aliuminio miltelius, sumalant jį su šiais metalų oksidais: MoO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, MgO ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Dupiano et al., 2011). Gautų darinių reaktyvumas ir reakcijos kinetika buvo tikrinama 80 °C temperatūros vandenyje. Šiuo atveju itin išsiskyrė Al-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> darinys, kuris vienintelis pasiekė 100 % teorinės vandenilio išėigos (apie 1360 ml) per 34 minutes. Tuo tarpu Al, aktyvuotas kitais oksidais, reagavo kur kas lėčiau (nuo 600 iki 1300 min) ir neperžengė 85 % didžiausios teorinės vandenilio išėigos. Taip pat pastebėta, jog sumažinus temperatūrą reakcija slopsta su visais metalų oksidais, o kambario temperatūroje išvis nevyksta. Literatūroje lyginama ir kitų metalų oksidų (TiO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CuO ir ZnO) įtaka vandenilio generavimui aliuminio ir vandens reakcijos metu (Wang et al., 2011a). 1.9 pav. parodytas išsiskyrusio vandenilio kiekis, reakcijai vykstant dejonizuotame vandenyje, 25 °C (a) ir 35 °C (b) temperatūroje. Kaip ir ankstesnių autorių darbuose, reakcijos kinetika labai priklauso nuo temperatūros (Dupiano et al., 2011; Wang et al., 2009). Lyginant 12 valandų reakcijos intervalą (1.9 pav., a), geriausią reakcijos kinetiką parodė TiO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ir Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aktyvatoriai.

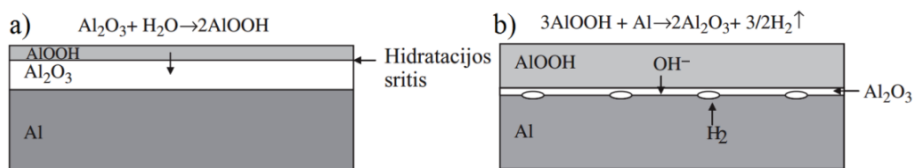




**1.9 pav.** Vandenilio generavimas naudojant skirtingus metalų oksidų aktyvatorius dejonizuotame vandenyje 25 °C (a) ir 35 °C (b). Brūkšninė linija rodo didžiausią teorinę vandenilio išeią sureagavus 1 g Al (Wang et al., 2011a)

Be to, autoriai parodė, jog negalima atmesti ir vandens kokybės įtakos (Wang et al., 2011a). Efektyvi reakcija vyko tik dejonizuotame vandenyje. Pavyzdžiui, Al, aktyvuotas TiO<sub>2</sub>, reaguodamas su dejonizuotu vandeniu išskyrė 1090 ml vandenilio, o su paprastu – tik 42 ml per tą patį laiką. Gali būti, jog dejonizuotas vanduo šiek tiek aptirpina aliuminio oksido barjerą. Ruošiant Al ir metalų oksidų darinius, malimo trukmė taip pat turėjo įtakos išsiskyrusiam vandenilio kiekiui. Ilgiau trunkantis malimas nebūtinai duoda teigiamą efektą.

Bayeritas (Al(OH)<sub>3</sub>), boemitas (AlOOH), alfa ir gama aliuminio oksidai ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) taip pat gali būti naudojami kaip aktyvatoriai (Deng et al., 2010; Huang et al., 2013a; Teng et al., 2012). Deng ir kt. modifikavo aliuminio paviršių įterpdami  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazę, kuri gauta sumalus Al ir Al(OH)<sub>3</sub> mišinį etanolyje, bei po to atkaitinant vakuume 600 °C temperatūroje (Deng et al., 2005). Kaitinimo metu aliuminio hidroksidas patiria terminį virsmą į gama aliuminio oksidą. Taip tankus aliuminio oksido barjeras yra visiškai arba iš dalies pakeičiamas porėtu  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kuris leidžia vandens molekulėms patekti ant metalo paviršiaus. Huang ir kt. taip pat sėkmingai modifikavo Al paviršių naudojant  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Huang et al., 2013b). Lyginant 30 m.%  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poveikį nustatyta, jog  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> labiau pagerina Al ir vandens reakcijos kinetiką bei sutrumpina reakcijos pražios laiką nuo 34 iki 10,3 h (Deng et al., 2010). Kitame darbe Deng ir kt. pateikė modifikuoto aliuminio reakcijos su vandeniu mechanizmą (1.10 pav.) (Deng et al., 2007). Iš pradžių paviršiuje susidaro oksihidroksido sluoksnis (AlOOH), kuris skverbiasi gilyn pro modifikuotą porėtą oksido barjerą metalo link (1.10 pav., a). Kai ši hidratacijos sritis (kartu OH<sup>-</sup> jonai) pasiekia metalo paviršių, prasideda vandenilio generavimo reakcija (1.10 pav., b). Reakcijos metu susidaro šalutinis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produktas, kuris yra tankus ir nepralaidus vandeniliui, todėl vandenilis kaupiasi ir formuoja mažus burbulus Al ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> riboje (1.10 pav., b). Vandeniliui viršijus kritinį slėgį burbulė, šis skyla, kartu suardydamas oksido sluoksnį bei visiškai atverdama kelį kitoms vandens molekulėms metalo paviršiaus link.



**1.10 pav.** Modifikuoto Al reakcijos su vandeniu mechanizmas (Deng et al., 2008)

Deja, ši reakcija kambario temperatūroje vyksta labai lėtai. Padidinus vandens temperatūrą iki 40 °C, reakcija prasideda po 2 valandų ir vyksta net 8 valandas (Deng et al., 2007). Taigi, išsiskiriančio vandenilio srautas išlieka gana mažas bei vėlgį labai priklausantis nuo temperatūros.

### 1.4.3. Aliuminio aktyvacija formuojant lydinius su kitais elementais

Kitas labai plačiai tyrinėjamas aliuminio aktyvacijos metodas yra aliuminio pagrindo lydinių formavimas iš dviejų ar daugiau metalų. Al–metalo lydinio su vandeniu mechanizmas grindžiamas korozinio mikrogalvaninio elemento susidarymu, kur Al veikia kaip anodas, o kitas metalas (Ga, In, Bi, Sn ir kt.) atlieka katodo funkciją (Deng et al., 2008; Fan et al., 2012b). Vienas seniausiai žinomų būdų yra Al aktyvavimas gyvsidabriu arba jo lydiniais (Fan et al., 2010a; Huang et al., 2013a). Lyginant su Al–Hg, lydinio Al–Hg–Zn generuojamo vandenilio srautas padidėja 3 kartus (Huang et al., 2011). Aliuminio paviršius padengiamas gyvsidabriu, kuris sumažina Al atomų ryšio energiją bei sukuria defektus ploname aliuminio oksido barjere (Bessone, 2006). Kaip bebūtų, gyvsidabriu aktyvuoto aliuminio reakcija su vandeniu ypač priklauso nuo temperatūros. Be to, gyvsidabrio garai yra nuodingi, dėl to jį naudoti nesaugu.

Galis yra vienas dažniausiai naudojamų metalų aliuminiui aktyvuoti. Jo lydymosi temperatūra siekia tik 30 °C. Net ir nedidelis Ga kiekis susilpnina arba suardo aliuminio oksido barjero sluoksnį bei neleidžia susidaryti naujam. Paprastai lydiniai gaunami dviem būdais, naudojant temperatūrą, viršijančią metalų lydymosi temperatūros ribą, arba mechaninio rutulinio malimo metu (Huang et al., 2013a). Rutulinis malimas laikomas pranašesniu metodu, nes sukuria daugiau defektų lydinio paviršiuje bei išvengiame nereikalingo metalo garavimo ir oro taršos (Wang et al., 2009).

Fan ir kt. tyrė skirtingų metalų, tokių kaip Zn, Ca, Ga, Bi, Mg, In ir Sn, įtaką aliuminio reaktyvumui vandenyje (Fan et al., 2007; Zhao et al., 2011). Gauti rezultatai parodė, jog Al–metalo lydinys, gautas rutulinio malimo būdu, išskiria beveik 1,5 karto daugiau vandenilio nei toks pat lydinys, suformuotas aukštoje temperatūroje. Kambario temperatūroje geriausia vandenilio išeiga gauta naudojant Al–20 % Bi lydinį. Reakcija su vandeniu gali būti dar greitesnė, įmaišant Zn ir Ga į Al–Bi lydinį.

Sumaišius Al su skystos fazės eutektiniu lydiniu Ga–In–Sn, reakcijos su vandeniu metu (kambario temperatūroje), gauta 84 % teorinės vandenilio išeigos (Ziebarth et al., 2011). Skystas lydinys skverbiasi į oksido barjerą ir aliuminio tarpkristalines briaunas sukurdamas įtrūkimus bei sumažindamas atomų ryšio energiją (Jayaraman et al., 2015). Parmuzina ir Kravchenko pasiekė 99 % teorinės vandenilio išeigos aktyvuodamos aliuminį Ga–In–Sn–Zn lydiniu (Ilyukhina et al., 2010;

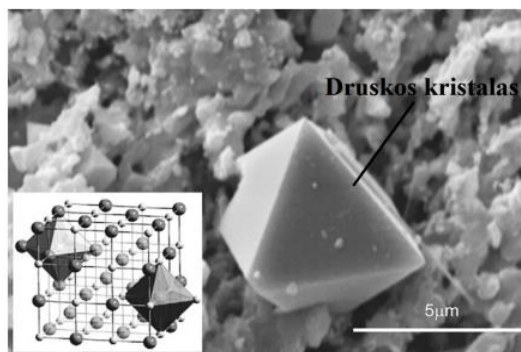
Parmuzina et al., 2008). Tačiau vandenilio išskyrimo greitis labai priklauso nuo vandens temperatūros ir eutektinio lydinio kiekio. Taip pat reikia pabrėžti, jog Al lydinio aktyvumas vandenyje daugiausia priklauso nuo Ga ir In koncentracijų. Nesant Ga lydinyje, reakcija su vandeniu nevyksta iš viso (Kravchenko et al., 2005). Be to, viena pagrindinių problemų yra šiais lydiniais aktyvuoto aliuminio saugojimas (Wang et al., 2010). Ore esanti drėgmė sparčiai mažina cheminį aktyvumą.

Litis arba jo lydiniai taip pat gali būti naudojami aliuminiui aktyvuoti (Fan et al., 2012b; Yang et al., 2015a, 2016b). Al–20 % Li pasiekė didžiausią generuojamo vandenilio srautą ir išėigą (1039 ml/g) (Yang et al., 2015b). Sumažinus Li koncentraciją, generuojamo vandenilio išėiga taip pat gerokai sumažėjo (Chen et al., 2014). Meng ir kt. tyrinėjo Fe–B, Co–B ir Ni–B įtaką aliuminio ir vandens reakcijai (Meng et al., 2014). Geriausi rezultatai gauti naudojant nedidelį kiekį Fe–B, tačiau reakcijos kinetika kambario temperatūroje buvo gana lėta.

Aliuminio aktyvacija lydiniais yra gana sudėtingas procesas dėl parametru parinkimo lydinių formavimo metu (tinkama rutulinio malimo trukmė; metalų masių santykis). Reakcijų su vandeniu kinetika kambario temperatūroje yra labai lėta, todėl reikia papildomos energijos temperatūrai pakelti. Be to, minėti lydiniai yra labai brangūs, nes tokie metalai kaip Ga, In ir Bi yra rečiau aptinkami Žemės plutoje nei Al. Galis yra beveik 200 kartų brangesnis už aliuminį (Deng et al., 2008).

#### 1.4.4. Aliuminio aktyvacija druskomis

Eksperimentiškai nustatyta, jog malant aliuminį kartu su neorganinėmis vandenyje tirpiomis druskomis (NaCl arba KCl) rutuliniu malimo būdu, aštrios druskų dalelių briaunos sukuria įtrūkimus ploname  $Al_2O_3$  sluoksnyje ir įsiterpia į aliuminio matricą, kaip parodyta 1.11 pav. (Alinejad et al., 2009). Panardinus gautus miltelius į vandenį, druskos dalelės ištirpsta palikdamos daugybę atvirų kelių, kuriais vandens molekulės lengvai pasiekia Al metalo paviršių ir pradeda reaguoti (Razavi-Tousi et al., 2016). Malimo metu padidėja Al paviršiaus plotas, o tai taip pat gerina reakcijos su vandeniu kinetiką.



1.11 pav. Al–NaCl po rutulinio malimo (Alinejad et al., 2009)

Maksimali vandenilio išėiga (100 % teorinės  $H_2$  išėigos iš 1 g medžiagos per 40 min) ir geriausia reakcijos kinetika (75 ml/min) buvo pasiekta, kuomet NaCl ir Al molių santykis – 1,5:1, o vandens temperatūra siekė 70 °C (Alinejad et al., 2009).

Druska ne tik suaktyvina aliuminį, bet ir apsaugo nuo pakartotinės paviršiaus oksidacijos po malimo proceso. Mahmoodi ir Alinejad parodė, jog du mėnesius atmosferos ore išbuvę aktyvuoti milteliai, kurių NaCl ir Al molių santykis lygus 2:1, generavo 100 % teorinės vandenilio išeigos (Mahmoodi et al., 2010). Lyginant NaCl su KCl druska, nežymiai geresnė reakcijos kinetika (išsiskyrė 125 ml daugiau H<sub>2</sub>) gauta naudojant KCl (Czech et al., 2010). Natrio chlorido druska kaip aktyvatorius gali būti maišomas ir su Al–metalų lydiniais (pvz., Al–In–Zn, Al–Bi, Al–Ni, Al–Li) (Chen et al., 2014; Fan et al., 2010b, 2010c; Jia et al., 2014; Liu et al., 2012). Ištirpus druskai padidėja vandens laidumas dėl atsiradusių papildomų Na<sup>+</sup> ir Cl<sup>-</sup> jonų. Kadangi lydiniai vandenyje reaguoja mikrogalvaninio elemento pagrindu, padidėjęs vandens laidumas pagerina reakcijos kinetiką. Fan ir kt. tyrė įvairių kitų druskų (LiCl, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>) maišymo su Al–Bi lydiniu įtaką reakcijai su vandeniu (Fan et al., 2008). Geriausias rezultatas gautas naudojant MgCl<sub>2</sub>, kurio dėka išsiskyrė 1050 ml vandenilio per 15 min (84 % teorinės išeigos).

Al ir NaBH<sub>4</sub> mišinio naudojimas gali pagerinti vandenilio dujų išsiskyrimą reakcijos metu, tačiau prireiks katalizatoriaus. Fan ir kt. pasiūlė aktyvuoti šį mišinį naudojant druskas CoCl<sub>2</sub> arba NiCl<sub>2</sub> malimo proceso metu (Fan et al., 2012a, 2011). Abiem atvejais išskirto vandenilio kiekis viršijo 1500 ml/g, bet, kad reakcija vyktų, reikėjo ne žemesnės nei 50 °C vandens temperatūros. Kaip minėta, NaBH<sub>4</sub> nėra patrauklus praktiniam taikymui dėl savo aukštos kainos bei kenksmingumo.

Kaip bebūtų, taikant aktyvacijos druskomis metodą, Al ir vandens reakcija labai priklauso nuo vandens temperatūros, o kambario temperatūros vandenyje reakcija išvis nevyksta. Al aktyvumas ir vandenilio generavimas taip pat priklauso nuo rutulinio malimo pasirinktų parametru (medžiagų santykis, malimo trukmė ir greitis) (Razavi-Tousi et al., 2016).

#### **1.4.5. Aliuminio aktyvacija anglimi**

Norint modifikuoti aliuminio oksido barjero sluoksnį metalo paviršiuje, buvo bandoma aliuminį malti kartu su anglimi. Streletskii ir kt. pastebėjo, jog malant aliuminį su grafitu (10–30 % pagal masę) metalo paviršiuje formuojasi aliuminio karbido fazė, dėl to pagerėjo aliuminio aktyvumas vandenyje (Streletskii et al., 2004). Tačiau reakcija prasidėjo tik 50 °C temperatūroje. Huang ir kt. nustatė, jog malimo su grafitu metu oksido barjeras yra pašalinamas nuo Al paviršiaus. Vietoj oksido metalą padengia plonas bei porėtas anglies sluoksnis, kuris yra laidus vandens molekulėms. Šiuo atveju vėlgi reakcija su vandeniu priklausė nuo temperatūros ir efektyviausiai vyko, kuomet vandens temperatūra siekė nuo 55 iki 75 °C. Reakcija vyko apie 8 valandas, o išsiskyrusio vandenilio išeiga buvo 86 % teorinės vertės. Vėlesniame darbe autoriai tyrė gauto Al–C darinio senėjimą ir nustatė, jog vos po 7 dienų išlaikymo ore vandenilio išeiga sumažėjo iki 6 % (Niu et al., 2014).

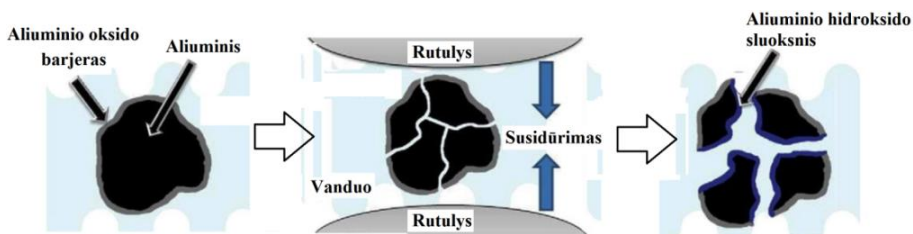
Kita anglies atmaina, grafenas, buvo naudojamas kaip apvalkalas, saugantis Al metalo paviršių nuo oksidacijos (Zhang et al., 2017). Grafenas pasižymi ypač gera infraraudonųjų spindulių absorbcijos geba. Todėl, vandenyje apšvietus Al–grafeno daleles infraraudonųjų bangų šviesa, dalelę supantis vanduo tuoj pat sušyla ir pradeda reaguoti su aliuminiu, išskirdamas mažą kiekį vandenilio.

SiC junginys taip pat naudotas kaip aktyvatorius, tačiau gauto vandenilio kiekis siekė 30 % teorinės vertės, kuomet vandens temperatūra buvo 55 °C (Czech et al., 2010).

#### 1.4.6. Mechaninė aliuminio aktyvacija

Vandenilis gali būti gaunamas aliuminiui darant mechaninį poveikį vandenyje, kurio metu vyksta viena laikė aliuminio paviršiaus aktyvacija ir oksidacija. Šiam metodui nereikia papildomų priemonių ar tirpalų. Al plokštelės paviršiaus pjovimas, šlifavimas ar grėžimas leidžia vandens molekulėms reaguoti su metalo paviršiumi (Uehara et al., 2002). Geriausias rezultatas gautas taikant Al paviršiaus šlifavimą. Tačiau nustojus mechaniškai veikti aliuminį, reakcija su vandeniu tuoj pat sustoja dėl greito paviršiaus pasyvinimo, ir vandenilis nebeišsiskiria.

Aliuminis gali generuoti vandenilį kambario temperatūroje, aktyvuojant paviršių rutulinio malimo metu vandenyje (Razavi-Tousi et al., 2013a). Kaip parodyta 1.12 pav., iš pradžių visą aliuminio dalelės paviršiaus plotą dengia oksidas, neleidžiantis vykti reakcijai su vandeniu. Tačiau, prasidėjus malimo procesui, Al dalelės patiria rutulių smūgius ir skyla į smulkesnes, kartu atverdamos neoksiduotą Al paviršių, kuris reaguoja su vandeniu. Kaip ir šlifavimo atveju, sustojus malimui, reakcija nuslopsta dėl paviršiuje susidariusio šalutinio aliuminio hidroksido produkto.



1.12 pav. Rutulinio malimo vandenyje schema (Razavi-Tousi et al., 2013a)

Watanabe tyrė aliuminio reakcijos su vandeniu mechanizmą mechaninio poveikio vandenyje metu (Watanabe, 2010). Jis teigė, jog atsiradusiuose mikro- ir nanoįtrūkimuose susidaro Al radikalai, turintys vieną arba dvi laisvas jungtis. Šie radikalai jungiasi su vandens molekulėmis, suformuodami aliuminio hidrido ( $\text{AlH}_3$ ) sluoksnį ant mikro-/nanoįtrūkimų sienelių, kuris sureagavęs su vandeniu tuoj pat skyla ir išskiria vandenilį. Taigi,  $\text{AlH}_3$  yra junginys, dalyvaujantis tarpinėje vandenilio gavybos reakcijoje.

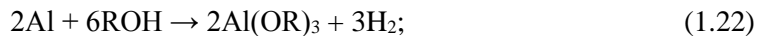
Razavi ir Szpunar nustatė, jog vandenilio generavimas yra glaudžiai susijęs su morfologiniais ir struktūriniais aliuminio pakitimais rutulinio malimo metu (Razavi-Tousi et al., 2013b). Ilgesnis malimo laikas didina defektų skaičių ir Al dalelių savitąjį paviršiaus plotą, dėl kurio gerėja vandenilio gavybos kinetika. Kaip bebūtų, viršijus optimalaus malimo laiko ribą, prasideda Al dalelių aglomeracija bei didėja nepageidaujamų priemaišų (dažniausiai geležies) koncentracija milteliuose, kurios atsiranda nuo malimui skirtų rutulių ir indo. Visa tai sumažina generuojamo vandenilio išėigą (Razavi-Tousi et al., 2013b). Kadangi malimo metu suvartojamas didelis elektros energijos kiekis, šis metodas nėra tinkamas praktiniams taikymams.

### 1.4.7. Kiti aliuminio aktyvacijos metodai

Kaip minėta, didinant vandens temperatūrą galima gauti didesnę išsiskiriančio vandenilio kiekį bei greitesnę reakcijos kinetiką. Esant labai aukštai temperatūrai ir slėgiui, aliuminio ir vandens garų mišinys gali reaguoti tarpusavyje be papildomų katalizatorių (Wang et al., 2009). Aukštoje temperatūroje sudrėkintas oksido barjeras virsta į hidroksido sluoksnį, kuris yra pralaidesnis vandens molekulėms (Razavi-Tousi et al., 2014). Tiriant Al oksidacijos kinetiką nustatyta, jog Al milteliai (vidutinis dalelių dydis 70 μm) intensyviai reaguoja su vandens garais, kuomet temperatūra viršija 200 °C (Yavor et al., 2013; Vlaskin et al., 2011b). Vandenilio išėiga ir reakcijos kinetika gerėjo, didinant temperatūrą ir mažinant Al dalelių dydį. Vėlesniame darbe pristatyta eksperimentinė jėgainė, generuojanti elektros energiją, kurioje aliuminis reagavo su vandens garais 300 °C temperatūroje ir 100 bar slėgyje (Vlaskin et al., 2011a). Naudingumo koeficientas siekė 12 %. Bandyta netgi išlydyto aliuminio reakcija su vandens garais 1000 °C temperatūroje (Shmelev et al., 2016b). Deja, tokia reakcija tapdavo labai nestabili (kartais išsilydydavo reakcijos indo sienelė), o vandenilio išėiga siekė 40 %. Dėl tokių aukštų temperatūrų šis aktyvacijos metodas gali būti taikomas tik stacionariose sistemose. Be to, dideliu efektyvumu jis nepasižymi.

Elitzur ir kt. pasiūlė aliuminį aktyvuoti ličio hidridu ir vietoj vandens panaudoti šlapimą (Elitzur et al., 2016, 2017). Šlapimas susideda iš 97 % vandens ir 3 % druskų bei azoto junginių. Reakcijos metu išsiskyrė apie 90 % teorinės vandenilio išėigos per gana trumpą 10 min laiką. Kaip bebūtų, tokiam sprendimui reikalingi filtrai vandenilio dujoms valyti.

Al ir jo lydiniai, kurie aktyvuoti I<sub>2</sub> arba SnCl<sub>2</sub> junginiais, gali reaguoti su alkoholiu ir generuoti vandenilį reakcijos (1.22) metu (Wang et al., 2009):



čia R yra alkilo grupė. Pagrindinė šios reakcijos problema yra vandenilio dujų atskyrimas nuo alkoholio ir katalizatoriaus garų, todėl šio būdo taikymas gana abejotinas.

## 1.5. Medžiagų aktyvacija plazmoje

### 1.5.1. Dujų plazma ir jos sukelti procesai medžiagos paviršiuje

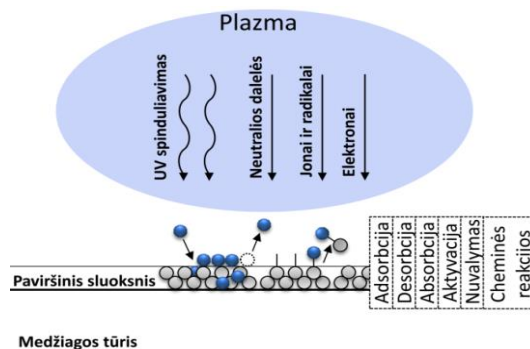
Plazma – tai visiškai arba iš dalies jonizuotos dujos, kuriose neigiamų ir teigiamų krūvininkų kiekis beveik vienodas. Įprastai visiškai jonizuotų dujų plazma naudojama termobranduolinės sintezės reaktoriuose (Fridman, 2008). Jonizacijos, disociacijos ir sužadavimo procesų metu naudojamos dujos virsta į plazmą, kuri susideda iš jonų, elektronų, neutralių ar aktyvuotų dalelių, radikalų bei fotonų (Pranevičius, 2005). Suteikus reikiamą energijos kiekį (atsižvelgiant į dujų rūšį), elektronai smūginės sąveikos metu jonizuoja dujas, todėl plazmos tankį dažniausiai nusako elektronų tankis (nuo 10<sup>6</sup> iki 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>) (Fridman, 2008). Atsižvelgiant į elektronų ( $T_e$ ), jonų ( $T_j$ ) ir neutralių dalelių ( $T_n$ ) temperatūras, plazma yra skirstoma į aukštatemperatūrę (pusiausviroji) ir žematemperatūrę (nepusiausviroji). Kai plazmoje esančios dalelės yra termodinaminėje pusiausviroje ir dalelių temperatūros apytiksliai

vienodos  $T_e \approx T_j \approx T_n$ , tuomet turime aukštatemperatūrę plazmą (Pranevičius, 2005). Paprastai tokia plazma gaunama vykstant lankiniam išlydžiui, plazminiam purškimui ar branduolių sintezei. Temperatūros gali siekti nuo kelių iki 10000 K, o sintezės metu net 100 mln. K (Pranevičius, 2005). Tuo tarpu žematemperatūroje plazmoje elektronų temperatūra daug didesnė už likusių dalelių temperatūrą  $T_e \gg T_j \approx T_n$ . Ši plazma paprastai gaunama žemame slėgyje (vakuume), todėl tokioje praretintoje aplinkoje įgreitintų elektronų smūgių skaičius su dujų atomais/molekulėmis mažas. Nors daugeliu atvejų elektronų energija siekia apie 1 eV (atitinka temperatūrą  $\approx 11600$  K), tačiau žematemperatūros plazmos dujų temperatūra neviršija kambario temperatūros (Fridman, 2008; Liao et al., 2017).

Dėl didelio aktyvuotų dalelių srauto žematemperatūre plazma gana plačiai taikoma dangų nusodinime, naujų medžiagų kūrime, paviršiaus adhezijos gerinime ar savybių modifikavime (ypač aukštai temperatūrai jautrioms medžiagoms) įvairiose pramonės srityse: automobilių, baterijų, kosmoso, medicinos, elektronikos, optikos, tekstilės, pavojingų teršalų šalinime, maisto įpakavimų sterilizavime ir kt. (Brackmann et al., 2014; Yavuz et al., 2013; Misra et al., 2017; Pankaj et al., 2014; Setsuhara, 2016; Sönmez et al., 2016; Suschek et al., 2016; Wang et al., 2012c; Wong et al., 2016). Modifikavimas plazmoje – pakankamai švarus ir sąlyginai greitas procesas. Be to, plazma gali būti pritaikyta gerinti tik paviršiaus savybes, nepažeidžiant medžiagos tūrinės struktūros.

Šiame darbe taip pat naudojama žemos temperatūros vandenilio dujų plazma aliuminio oksido barjero sluoksniui modifikuoti. Rusenančio išlydžio plazma buvo generuojama naudojant magnetroną, kurio veikimas detalizuotas literatūros šaltinyje (Kelly et al., 2000).

Žematemperatūros plazmos poveikio metu atlekiančios energingos ir aktyvios dalelės, sąveikaudamos su medžiagos paviršiumi, atiduoda savo energiją ir indukuoja vienalaikius cheminius ir fizikinius procesus, kurie keičia paviršiaus savybes (1.13 pav.) (Han, 2009). Pagrindiniai procesai, keičiantys medžiagos paviršiaus elementinę sudėtį, paviršiaus šiurkštumą, elektroninę struktūrą bei atomų vidinę energiją, yra: adsorbcija, desorbcija, absorbcija, plazminė aktyvacija, nuvalymas bei cheminės reakcijos (Pranevičius, 2008). Būtent dėl didelės procesų įvairovės plazmos taikymas toks platus. Šių procesų įtaka priklauso nuo valdomų plazmos parametrų bei naudojamų dujų rūšies.



1.13 pav. Medžiagos paviršiuje vykstantys procesai, kuriuos inicijuoja plazma

Adsorbcijos metu vyksta tik paviršiaus monosluoksnių pakitimai, kuomet iš plazmos atlėkusios dalelės, sąveikaudamos su paviršiniais medžiagos atomais, sudaro silpną Van der Valso ryšį. Analogiškai, kitos didelės energijos dalelės (arba temperatūros poveikis) gali lengvai nutraukti šį ryšį, sukeldamos desorbciją. Taip gali vykti paviršinių atomų judėjimas. Kai kurie didelės energijos plazmos jonai ar atomai gali prisiskverbti į medžiagos paviršių ir jame difunduoti. Fononiniai atomų sužadainimai sukelia temperatūros padidėjimą medžiagos paviršiuje, kuri turi teigiamos įtakos difuzijai (Pranevičius, 2008). Tokia paviršinė dalelių difuzija gali nutraukti aplinkinių atomų ryšius, sudaryti naujus junginius bei indukuoti atsiradimą defektų, kurie gali turėti įtaką tolesnei dalelių adsorbcijos kinetikai (Pranevičius, 2008). Paviršiaus atomų restruktūrizavimo procesai gali sukurti naujus metastabilius junginius, pasižyminčius išskirtinėmis cheminėmis savybėmis. Plazmos poveikis gali pašalinti angliavandenilių ar kitų cheminių teršalų monosluoksnius. Medžiagos paviršiaus valymas gali vykti dėl balistinių procesų, kuomet medžiagos atomai tiesiog išmušami iš paviršiaus, arba cheminių reakcijų dėka, kai reaktyvios plazmos dalelės sudaro lakius junginius su paviršiuje esančiais teršalais, kurie pašalinami savaime (pvz.,  $C_xH_y$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  ir pan.) (Fridman, 2008). Pavyzdžiui, angliavandeniliai gali būti pašalinami naudojant deguonies dujų plazmą (Fuchs, 2009). Tuo tarpu plazminis esdinimas atliekamas argono dujų plazmos dėka, kuomet įgreitinti  $Ar^+$  jonai bombarduoja bandinį (Hsieh et al., 2013).

Kitas labai svarbus procesas yra paviršiaus atomų aktyvacija arba sužadainimas. Vienas pagrindinių aktyvacijos plazmoje privalumų yra tolygus paviršiaus aktyvavimas sunkiai prieinamose vietose. Aktyvuojamo objekto reljefo ir geometrijos galima nepaisyti. Plazmos poveikio metu atsiranda laisvų atominių ryšių paviršiuje, ir medžiaga tampa energetiškai aktyvuota bei pagerėja paviršiaus adhezija. Žinoma, reaktyvūs dujų atomai iš plazmos gali užpildyti laisvus ryšius cheminės adsorbcijos metu ir taip dar labiau modifikuoti medžiagos paviršių (1.13 pav.). Paviršiaus energiją gali didinti ne tik jonizuotų dalelių ar radikalų poveikis, bet ir intensyvus bombardavimas elektronais (Hsieh et al., 2013). Dėl padidėjusios aktyvuoto paviršiaus energijos taip pat labai padidėja paviršiaus drėkinimas (tampa labai hidrofilišku), kuris apibūrinamas kaip paviršiaus gebėjimas adsorbuoti skysčius. Drėkinimas įvertinamas matuojant vandens lašo kontaktinį kampą su paviršiumi. Kuo šis kampas mažesnis, tuo paviršius aktyvesnis. Taigi, paviršiaus energija didėja ne tik dėl cheminių jungčių persigrupavimo, bet ir dėl paviršiaus nuvalymo (Fridman, 2008; Yavuz et al., 2013). Šio darbo metu, aktyvuojant aliuminio miltelių paviršių, mažėja nepolinių molekulių ir hidroksidų grupių koncentracija (atsakingos už paviršiaus hidrofobiškumą) ir didėja polinių grupių kiekis bei tuo pačiu mažėja paviršiaus drėkinimo kampas.

Dujų molekulių sužadainimo metu taip pat emituojami didelę energiją turintys fotonai, kurių bangos ilgis atitinka ultravioletinių spindulių (UV) spektrą ( $\lambda = 110\text{--}180\text{ nm}$ ) (Fridman, 2008). Fotonų emisiją sukelia aktyvių atomų relaksacija į žemesnę energetinę būseną. Žematemperatūrės plazmos metu vakuume generuojamų UV spindulių energijos pakanka inicijuoti fotocheminius procesus, elektroninius sužadainimus bei tiesioginius cheminių ryšių nutraukimus (pvz., C–H, C–C, C–N ar C–O) (Pankaj et al., 2014). Taigi, UV spinduliuotė taip pat yra sviri dedamoji,



modifikuojant medžiagų paviršius (ypač polimerinėms medžiagoms) (Fridman, 2008).

### 1.5.2. Vandenilio dujų plazmos poveikis

Kaip minėta, aliuminio paviršius buvo modifikuojamas vandenilio dujų plazmoje, siekiant restruktūrizuoti bei formuoti pakeistą paviršiaus sluoksnį su pakitusia paviršiaus energija, kad būtų atverti keliai vandens molekulėms gryno metalo link. Yra žinoma, jog vandenilio poveikis gali sukelti nepageidaujamų defektų atsiradimą ir tribologinių savybių suprastėjimą metaluose ir jų lydiniuose (pvz., naudojamų orlaiviuose, garo katiluose ir kt.), todėl stengiamasi to išvengti (Djukic et al., 2015; Koyama et al., 2017; White et al., 2016). Vandenilio gavybos atveju defektai aliuminio oksido sluoksnyje būtini.

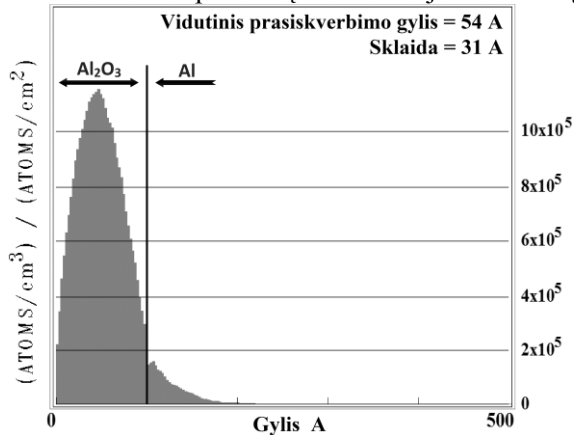
Esant nedideliame dujų slėgiui, vandenilio dujų plazma susideda iš molekulinio vandenilio ( $H_2$ ) labai reaktyvių vandenilio atomų ( $H$ ), jonų ( $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ) ir elektronais sužadintų vandenilio molekulių ( $H_2^*$ ) (Harpale et al., 2017). Plazmos poveikio metu paviršiaus atomų ryšiai gali būti nutraukti ir pakeisti labai reaktyviomis molekulių grupėmis, kurios paviršių padaro dar aktyvesniu. Tokia reaktyvi plazmos aplinka laikoma kaip vienas efektyviausių reduktorių. Todėl gerai žinoma, jog vandenilio dujų plazma tinka paviršiui nuvalyti, metalų adhezijai gerinti, paviršiaus sluoksniui modifikuoti bei metalų oksidų redukcijai (Bruno et al., 1995; Fridman, 2008; Fuchs, 2009; Kafader et al., 1995; Korner et al., 1995). Pavyzdžiui, paviršiuje esantis anglies sluoksnis (adsorbuotas iš aplinkos) gali būti efektyviai nuvalomas naudojant jonus iš vandenilio plazmos. Sąveikos metu vyksta cheminė erozija, kuomet vandenilio jonai nutraukia anglies C-C ryšius ir dažniausiai formuoja nestabilius  $CH_2$  ir  $CH_3$  junginius, kurie būdami lakūs, desorbuoja nuo paviršiaus (Harpale et al., 2017). Pradhan ir kt. parodė vandenilio dujų plazmos pritaikymo galimybes ir privalumus archeologinių artefaktų nuvalyme, taip išvengiant tradicinių mechaninių ar cheminių valymo būdų (Pradhan et al., 2015).

Metalų oksido sluoksnio redukcijos procesą gali inicijuoti vandenilio atomai ir sužadintos vandenilio molekulės (Sabat et al., 2014). Dėl kitų minėtų vykstančių vienalaikių procesų, sąveikos su plazma metu metalo paviršiaus temperatūra gali būti gerokai aukštesnė už plazmos aplinkos temperatūrą, o tai taip pat gerina oksido redukcijos kinetiką (Fridman, 2008). Šiame darbe nagrinėjamų Al miltelių atveju nuvalytas oksido sluoksnis gali tuoj pat susidaryti iš naujo, esant nedideliame likutinių deguonies dujų kiekiui vakuomo kameroje arba ištraukus miltelius į atmosferą. Tačiau naujai susidaręs sluoksnis yra visiškai modifikuotas.

Markus ir kt. pranešime teigia, jog aliuminio paviršiui sąveikaujant su vandenilio atomų srautu, tarp adsorbuoto vandenilio ir aliuminio susidaro silpnu ryšiu sujungtos aliuminio hidrido dalelės ( $AlH_x$ ), kurios papildomai sukelia paviršiaus atomų desorbciją – nuvalymą (Ong et al., 2009).  $AlH_x$  formavimasis ir desorbcija buvo stebima daugiausia Al (111) kristalografine kryptimi. Be to,  $AlH_x$  dalelės labai mobilios lygiame paviršiuje.

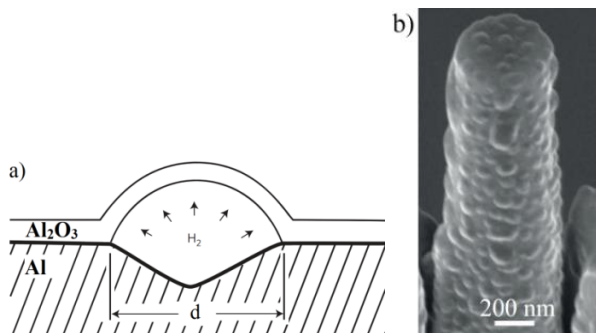
Sąveikos su plazma metu ne tik padidėja paviršiaus energija, bet ir oksido sluoksnyje susidaro defektai, kurie veikia kaip aktyvūs paviršinės difuzijos kanalai vandenilio jonams ar atomams (Wang et al., 2008b). Defektų dėka adsorbuoti

vandenilio jonai gali skverbtis gilyn į medžiagos paviršių. Žinoma, tai priklauso ir nuo dalelių energijos. Šio darbo metu vandenilio jonų energija siekė iki 300 eV. Todėl, naudojantis TRIM programiniu paketu (Monte Carlo modeliavimo metodas) (Ziegler, 2013), buvo įvertintas vandenilio jonų prasiskverbimo gylis į  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  struktūrą, kaip parodyta 1.14 pav. Pasirinktas aliuminio oksido storis buvo 10 nm. Gautas vidutinis vandenilio jonų prasiskverbimo gylis yra 5,4 nm, o sklaida – 3,1 nm. Taigi, iš to galime spręsti, jog tokia jonų energija nėra pakankama įterpti vandenilį į metalą, tačiau jos tikrai pakanka modifikuoti paviršinį oksido barjero sluoksnį.



**1.14 pav.** Vandenilio jonų (300 eV  $\text{H}^+$ ) pasiskirstymas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  struktūroje

Vandenilis (jonai/atomai), prasiskverbęs pro oksido barjerą, gali ne tik restruktūrizuoti oksido plėvelės atomus, bet ir kauptis oksido/aliuminio sandūroje (Milcius et al., 2005; Paskevicius et al., 2006). Vandenilio tirpumas aliuminyje gana mažas (Rozenak, 2014), todėl įterptam vandeniliui viršijus tirpumo ribą, gali susidaryti  $\text{H}_2$  molekulių burbulai bei jų aglomeracijos. Matomi burbulai susidaro tuomet, kai susikaupusio vandenilio slėgio pakanka, kad galėtų išstumti oksido plėvelę į išorę (1.15 pav.). Labai mažuose burbuluose ( $< 2$  nm) susikaupusio vandenilio slėgis gali siekti net 2 GPa (Paskevicius et al., 2006). Tokios sankaupos gali sukelti didelius įtempimus bei destabilizuoti paviršinį sluoksnį, susilpninant oksido/aliuminio sandūrą.



**1.15 pav.** Schematinis besiformuojančio burbulo vaizdas (a) ir hidrinto Al cilindro SEM nuotrauka, kurioje matyti  $\text{H}_2$  burbulai (Xie et al., 2015)

## 1.6. Šalutinio reakcijos aliuminis–vanduo produkto panaudojimas

Kaip minėta, nepavoingas šalutinis  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (aliuminio hidroksidas) produktas gaunamas vykstant plazmoje modifikuoto aliuminio ir vandens reakcijai. Švarus aliuminio hidroksidas gali būti taikomas kituose procesuose (liepsnai atsparios medžiagos, farmacijos sektorius, tekstilė, kosmetika ir pan.) arba gali būti redukuojamas atgal į aliuminio metalą ir pakartotinai naudojamas reakcijoje su vandeniu.

Dabar pramoninė aliuminio gavyba iš aliuminio oksidų/hidroksidų vadovaujasi Bayer procesu ( $2 \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ), po kurio atliekamas elektrocheminis Hall-Heroult redukcijos metodas ( $2 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \rightarrow 4 \text{Al} + 3 \text{CO}_2$ ) (Balomenos et al., 2011b). Per metus pasaulyje pagaminama apie 50 milijonų tonų aliuminio (Balomenos et al., 2011a). Kaip bebūtų, pagrindiniai šio metodo trūkumai yra didelė šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisija ir milžiniškos energijos sąnaudos, nes reikalinga aukšta temperatūra ( $> 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). 1 kg Al gauti į aplinką išmetama 0,7 kg  $\text{CO}_2$  ir suvartojama 0,055 GJ energijos (15,4 kWh), todėl dažniausiai gamintojai įsikuria šalia didelės galios elektrinių (pvz., hidroelektrinių) (Halmann et al., 2014). Tai viena iš daugiausiai  $\text{CO}_2$  išmetančių pramonės šakų pasaulyje. Be to, Hall-Heroult proceso metu naudojami aukštos kokybės anglies elektrodai, todėl dažnas jų keitimas didina proceso kainą (Wang et al., 2012b).

Plazminių procesų taikymas yra alternatyvus aliuminio oksido redukcijos būdas (Rains et al., 1970; Zhang et al., 2007). Tuo tikslu dažniausiai naudojama aukštos temperatūros (1200–2000  $^\circ\text{C}$ ) vandenilio, metano arba vandenilio ( $\text{H}_2$ ) ir argono (Ar) dujų mišinio plazma (plazminis purškimas) (Kitamura et al., 1993; Sabat et al., 2014; Vesel et al., 2016; Watanabe et al., 1999). Aukšta temperatūra didina redukcijos kinetiką ir cheminį reakcijos potencialą. Sunkūs ir energingi inertinių dujų jonai bombarduoja metalo oksido paviršius, sukeldami fizikinę oksido desorbciją. Tuo tarpu plazmoje esantys chemiškai reaktyvūs vandenilio atomai atlieka cheminę oksido desorbciją. Watanabe ir kt. tyrė  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  mišinio redukciją aukštos temperatūros Ar ir  $\text{H}_2\text{--Ar}$  dujų plazmoje, naudodant plazminį purškimą (Watanabe et al., 1999). Gauti rezultatai parodė, jog Ar dujų plazma neredukuoja  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o  $\text{H}_2\text{--Ar}$  dujų mišinio plazmoje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  buvo redukuojamas iš dalies (susidaro Al ir  $\text{Al}_2\text{O}$ ). Autoriai padarė išvadą, jog atominis vandenilis atlieka labai svarbų vaidmenį šiame procese. Pavyzdžiui, redukuojant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  molekulinio vandenilio aplinkoje, esant 1000 K temperatūrai, laisvosios Gibso energijos pokyčio vertė yra teigiama (246 kJ/mol), o atominio vandenilio aplinkoje neigiama (-53,73 kJ/mol) (Sabat et al., 2014). Teigiamos vertės rodo, jog redukcija nevyks. Kitamura ir kt. pademonstravo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  redukciją aukštos temperatūros Ar– $\text{H}_2$  plazmoje, tačiau pilnai redukuoti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nepavyko (Kitamura et al., 1993). Buvo redukuojamas tik  $\text{Al}_2\text{O}_3$  paviršius į aliuminio suboksidų fazes (AlO,  $\text{Al}_2\text{O}$ ) (Braaten et al., 2000). Geriausi rezultatai gauti redukuojant  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ir  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Aliuminio oksido/hidroksido redukcija vis dar išlieka iššūkiu dėl redukcijos parametrų kontrolės, tokių kaip aktyviausios plazmos reakcijos zonos nustatymo, poveikio laiko, temperatūros bei vandenilio atomų rekombinacijos. Redukcijos reakcijos metu susidaro vandens molekulės, galinčios sukelti pakartotinę oksidaciją, kuri lėtina redukciją (Zhang et al., 2007):



Nepaisant brangių ir sudėtingų redukcijos procesų, gautas aliuminio hidroksidas gali būti transformuojamas į naudingesnę –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  struktūrą. Aliuminio oksidas yra polimorfinė medžiaga, egzistuojanti įvairiose metastabiliose ( $\gamma$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\chi$ ,  $\delta$  ir  $\kappa$ ) ir vienoje termodinamiškai stabilioje  $\alpha$  fazėje (Busca, 2014). Todėl terminio virsmo metu, palaipsniui didinant temperatūrą,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gali būti transformuojamas į bet kurią polimorfinę fazę:  $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow (250\text{ }^\circ\text{C})$  boemitas  $\text{AlOOH} \rightarrow (450\text{ }^\circ\text{C})$   $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow (750\text{ }^\circ\text{C})$   $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow (1000\text{ }^\circ\text{C})$   $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow (1200\text{ }^\circ\text{C})$   $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Busca, 2014). Virsmo kinetiką lemia pirminių dalelių dydis, temperatūros kėlimo greitis, atmosfera ir priemaišos.

Gama aliuminio oksidas ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) yra įdomus dėl išskirtinių savybių: nanokristalinė prigimtis; didelis savitasis paviršiaus plotas ( $> 150\text{ m}^2/\text{g}$ ); cheminis ir šiluminis stabilumas; porėta morfologija; nepavojinga medžiaga; rūgščių/bazių savybės, dėl kurių padidėja aktyvių adsorbcijos vietų skaičius paviršiuje (Chauruka et al., 2015; Pakharukova et al., 2017; Samain et al., 2014; Xu et al., 2016). Dėl išvardytų savybių  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  gali būti naudojamas naftos pramonėje kaip katalizatorius (heterogeninės katalizės reakcijose), išmetamų dujų emisijos valyme, biodyzelino gamyboje, optoelektronikoje, vandens valyme, membranose bei medžiagų tribologinių savybių gerinime (Asencios et al., 2012; Baghalha et al., 2010; Bilir et al., 2014; Han et al., 2016; Hartmann et al., 2012; Martín-Ruiz et al., 2009; Sanchez et al., 2014). Dėl didelio paviršiaus ploto šis oksidas dažnai naudojamas kaip katalitiškai aktyvių medžiagų padėklas (pvz., platinos ar sidabro salelių formavimas) (Kumar et al., 2016; Mrabet et al., 2017). Paprastai ši polimorfinė struktūra turi daug defektų (neužpildyti  $\text{Al}^{3+}$  katijonai), prie kurių adsorbuojasi katalitiškai aktyvūs metalai arba jų klasteriai. Todėl aktyvių adsorbcijos vietų pobūdis priklauso nuo neužpildytų aliuminio atomų kiekio ( $\square_{2+2/3}\text{Al}_{21+1/3}\text{O}_{32}$ , čia  $\square$  – vakansijos), kurių pasiskirstymas (dispersija) yra susijęs su sintezės sąlygomis ir priklauso nuo naudojamų pradinių medžiagų savybių (Costa et al., 1999; Samain et al., 2014). Gama aliuminio oksido savybes nulemia sintezės metodo pasirinkimas bei pradinių medžiagų tekstūra ir morfologija.

Kaip minėta, lengviausias būdas gauti  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yra aliuminio hidroksido arba boemito, kaip pirminės medžiagos, naudojimas. Šio darbo metu šie pirmtakai nesunkiai susidaro vykstant reakcijai tarp plazmoje aktyvuoto Al ir vandens. Tačiau daugelis kitų autorių  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sintezę atlieka cheminiais metodais, kurie apima zolių–gelių metodą, pirolizę, hidroterminį būdą ir kontroliuojamą boemito nuosėdų susidarymo būdą (Xu et al., 2016). Šie sintezės metodai atliekami keliais žingsniais, todėl ilgai užtrunka bei suvartoja nemažai energijos. Aliuminio nitratų, chloridų ir alkoksidų pagrindo junginių tirpalai bei polimeriniai šablonai (turintys įtaką besiformuojančiai struktūrai) naudojami kaip pradinės medžiagos boemito ir  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sintezės procese (Li et al., 2013). Tačiau kai kurios jų kenksmingos, sukeliančios koroziją bei lemia priemaišų ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cl}$ , sulfatų junginiai) atsiradimą galutiniame  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  produkte (Nordahl et al., 2002). Šie trūkumai didina  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sintezės proceso kainą bei reikalauja griežtos proceso kontrolės, siekiant išlaikyti jo stabilumą. Todėl tai skatina mokslininkus ieškoti naujų efektyvių ir švarių gama fazės aliuminio oksido sintezės būdų.

## 1.7. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Literatūros apžvalgoje aptariami dabartiniai egzistuojantys vandenilio gavybos ir saugojimo metodai. Vandenilio kuro elementų taikymą nešiojamuose nedidelės galios elektroniniuose prietaisuose riboja sudėtingos ir brangios vandenilio saugojimo sistemos. Todėl pastarosios galėtų būti keičiamos į vandenilio sintezės pagal poreikį sistemas, kuriose vandenilis, išsiskyręs tiesioginės metalų reakcijos su vandeniu metu, tiekiamas kuro elementui, generuojančiam elektros energiją.

Perspektyviausiu metalu, dalyvaujančiu reakcijoje su vandeniu yra laikomas sąlyginai pigus ir lengvai prieinamas aliuminis. Įprastomis sąlygomis aliuminio paviršiuje susidaro plonas oksido barjero sluoksnis, kuris stabdo vandens molekulių patekimą ant metalinės aliuminio dalies ir tuo pačiu vandenilio išsiskyrimą. Atlikus literatūros apžvalgą paaiškėjo, kad pagrindiniai aliuminio aktyvacijos metodai (mechaninis poveikis, stipriai šarminio tirpalo naudojimas arba priemaišinių metalų naudojimas) yra pernelyg sudėtingi, kenksmingi arba brangūs bei vandenilio išsiskyrimas iš vandens išlieka labai priklausomas nuo vandens temperatūros. Todėl buvo pasiūlytas ir tiriamas naujas paprastesnis aliuminio paviršiaus aktyvacijos metodas, naudojant žematemperatūrės dujų plazmos technologiją. Tai greitas, tiesioginis (atliekamas vienu žingsniu), gerai atsikartojantis ir medžiagos neardantis metodas. Be to, palyginti su kitais metodais, aktyvacija plazmoje yra aplinkai nekenksmingas procesas, nes pavojingos cheminės medžiagos ar tirpalai nenaudojami.

## 1.8. Disertacijos autoriaus indėlis į nagrinėjamą problematiką

Darbo rezultatai pristatyti 8 tarptautinėse konferencijose. Iš viso paskelbti 6 moksliniai straipsniai, 3 iš jų leidiniuose įrašytuose „Clarivate Analytics“ duomenų bazėje „Web of Science Core Collection“ referuojamuose leidiniuose, 3 – mokslo leidiniuose, registruotuose tarptautinėse mokslinės informacijos duomenų bazėse.

Straipsniai „Clarivate Analytics“:

1. Milčius, Darius; Žostautienė, Rasa; Lelis, Martynas; Grbović-Novaković, Jasmina; Girdzevičius, Dalius; Urbonavičius, Marius. Combined XRD and XPS analysis of ex-situ and in-situ plasma hydrogenated magnetron sputtered Mg films // *Journal of Alloys and Compounds*. ISSN 0925-8388. 2015. Vol. 647, p. 790–796.

Rengiant šią publikaciją disertacijos autorius prisidėjo prie bandinių matavimo ir analizės bei rezultatų interpretavimo naudojant RSD metodiką. Taip pat autorius dalyvavo tarptautinėje konferencijoje „14th European Powder Diffraction Conference“, kurioje stendiniu pranešimu pristatė dalį publikacijoje esančių rezultatų.

2. Lesnicenoks, Peteris; Zemitis, Janis; Grinberga, Liga; Chikvaidze, George; Kleperis, Janis; Urbonavičius, Marius; Tučkutė, Simona; Milčius, Darius. Modified graphene sheet stacks for hydrogen binding // *Material Science (Medžiagotyra)*. ISSN 1392-1320. 2017. Vol. 23, No. 1, p. 3–5.

Rengiant šią publikaciją disertacijos autorius padėjo atlikti tiriamų bandinių SEM ir EDS analizę bei prisidėjo prie rankraščio redagavimo.

3. Urbonavičius, Marius; Varnagiris, Šarūnas; Milčius, Darius. Generation of hydrogen by the reaction between plasma modified aluminium and water // *Energy Technology*. ISSN 2194-4296. 2017. Vol. 5, No. 12, p. 2300–2308.

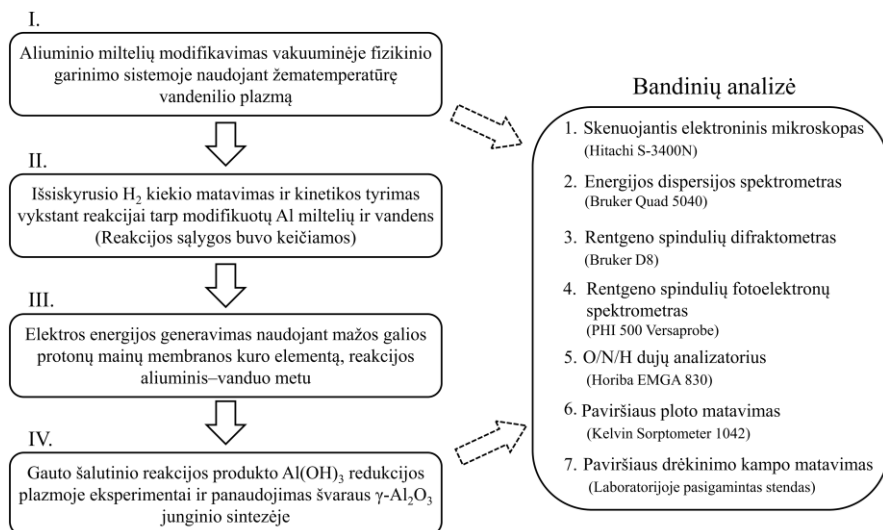
Rengiant šią publikaciją disertacijos autorius atliko aktyvacijos plazmoje eksperimentus bei didžiąją dalį bandinių analizės. Taip pat autorius interpretavo rezultatus ir parengė pirminę rankraščio versiją.

Aluminio miltelių paviršiaus aktyvacija naudojant plazmines technologijas ir analizė atlikta LEI Vandenilio energetikos technologijų centre. Autorius surinko ir susistemino informaciją apie šiuo metu egzistuojančius plačiausiai naudojamus vandenilio gavybos ir saugojimo metodus bei pagilino žinias apie vandenilio sintezę pagal poreikį, vykstant metalų reakcijai su vandeniu. Pateikė naujas žematemperatūrės dujų plazmos taikymo galimybes aliuminio milteliams, siekiant pagerinti jų reaktyvumą vandenyje bei vykdyti ne tik vandenilio, bet ir  $\gamma$ -aliuminio oksido sintezę. Taip pat susipažino su kitų autorių siūlomais aliuminio aktyvacijos metodais bei jų iššūkiais.

Autorius tiesiogiai dalyvavo rekonstruojant aktyvacijos plazmoje sistemą bei vykdė gautų medžiagų analizę. Ištyrė bei palygino pirminių ir plazmoje aktyvuotų Al miltelių paviršiaus morfologiją, kristalinę struktūrą, atliko cheminių elementų tūrinę ir paviršinę analizę, tyrė vandenilio išsiskyrimo iš vandens kinetiką ir panaudojimą elektros energijai generuoti, šalutinio produkto regeneravimo galimybes bei realizavo didelio paviršiaus ploto aliuminio oksido miltelių sintezę. Paviršiaus ploto matavimai atlikti LEI Plazminių technologijų laboratorijoje.

## 2. DARBO METODOLOGIJA IR TYRIMŲ METODAI

### 2.1. Eksperimentinės veiklos planas



2.1 pav. Eksperimentinės veiklos planas

Disertacijos darbo, eksperimentinių tyrimų veiklos plano schema pateikta 2.1 pav. Darbo metodiką galima suskirstyti į 4 pagrindinius etapus. Prieš pradėdant eksperimentą, pirminiai, nemodifikuoti aliuminio milteliai buvo ištirti schemoje paminėtais analizės metodais, kad būtų galima atlikti palyginimą. Pirmojo etapo metu Al milteliai modifikuoti žematemperatūroje vandenilio dujų plazmoje, keičiant plazminio išlydžio galią, poveikio laiką ir atstumą nuo bandinio iki plazmos generavimo šaltinio. Tai buvo daroma, norint surasti optimalias modifikavimo plazmoje sąlygas, kuomet Al milteliai tampa aktyviausi bei efektyviausiai reaguoja su vandeniu.

Antrajame etape įvertintas išsiskyrusio vandenilio kiekis, vykstant reakcijai tarp plazmoje modifikuotų Al miltelių ir vandens. Buvo tikrinamas vandenilio išsiskyrimo priklausomumas nuo keičiamų dujų plazmos parametrų. Reakcijos sąlygos (vandens temperatūra, šarmingumas bei vandens kiekis) buvo keičiamos, norint nustatyti, kada išsiskyrusio vandenilio kiekis yra didžiausias, o reakcijos kinetika (greitis) geriausia.

Modifikuoto Al ir vandens reakcijos metu išsiskyręs vandenilis buvo tiekiamas į mažos galios protonų mainų membranos kuro elementą trečiajame darbo etape. Eksperimentiškai įvertintos galimybės naudoti Al ir vandens reakciją kaip vandenilio šaltinį, skirtą elektros energijai generuoti.

Ketvirtasis etapas skirtas reakcijos pabaigoje gauto šalutinio produkto Al(OH)<sub>3</sub> analizei. Redukcijos (Al(OH)<sub>3</sub> → Al) galimybės įvertintos eksperimentiškai, naudojant žematemperatūrę dujų plazmą kartu su kaitinamu bandinio padėklu. Taip pat iš šalutinio produkto buvo susintetintas ypač švarus bei turintis didelį paviršiaus

plotą  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  junginys, kuris gali būti naudojamas kaip katalizatorius arba katalizatoriaus padėklas kituose industriniuose procesuose.

Modifikuotas aliuminis, šalutinis reakcijos produktas ir susintetintas gama aliuminio oksido junginys buvo išsamiai analizuojami Vandenilio energetikos technologijų centre turima analitine įranga. Gauti rezultatai leido nustatyti ir palyginti bandinių paviršiaus morfologiją, kiekybinę elementinę sudėtį, cheminius ryšius, kristalografinę struktūrą bei paviršiaus plotą. Pagal šiuos rezultatus buvo įvertinta plazmos poveikio įtaka Al ir vandens reakcijos efektyvumui, atskleistas paviršinio oksido sluoksnio (barjero) modifikavimo plazmoje mechanizmas bei šalutinio produkto transformacija į antrinį  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  produktą.

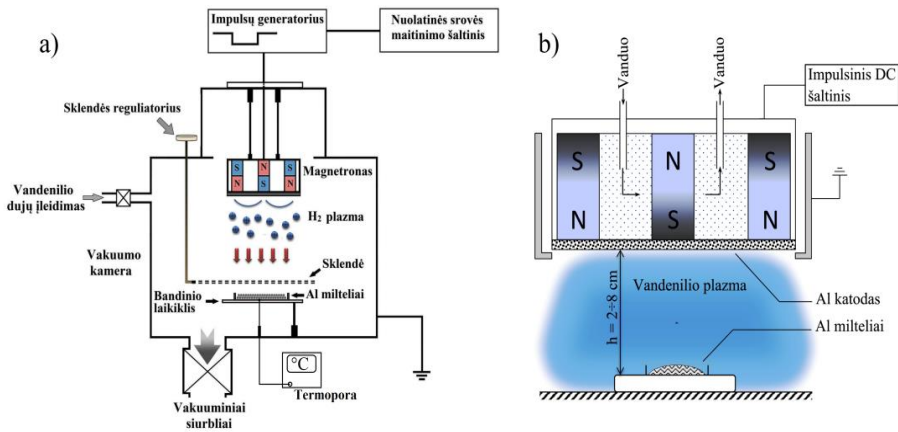
## 2.2. Eksperimentinė įranga ir jos parametrai

Al miltelių modifikavimas (aktyvacija) buvo atliekamas vakuuminėje fizikinio garinimo sistemoje, kuri instaliuota LEI Vandenilio energetikos technologijų centre. Naudotos sistemos konstrukcija pateikta 2.2 pav., a. Vakuuminėje kameroje yra bandinio laikiklis, magnetronas, prijungtas prie maitinimo šaltinio bei valdoma sklendė tarp bandinio ir magnetrono. Kameroje vakuumą sukuria ir palaiko dvipakopė nuosekliai sujungtų vakuuminių siurblių sistema: rotacinis siurblys – skirtas žemam vakuumui ir difuzinis siurblys – vidutiniam vakuumui. Magnetronas su apskritu Al taikiniu (skersmuo 10 cm) buvo naudojamas kaip vandenilio dujų plazmos generavimo šaltinis. Al taikinyje įsigytas iš Kurt J. Lesker kompanijos, o jo grynumas siekė 99,999 %. Darbinės vandenilio dujos, kurių grynumas  $\geq 99,999\%$  (5.0 grynumo klasė), buvo įsigytos iš AGA kompanijos atstovybės.

Norint uždegti plazmą, magnetrono taikiniui suteikiamas neigiamos įtampos potencialas vakuomo kameros atžvilgiu. Tuomet neigiamą krūvį turintys elektronai stumiami nuo taikinio paviršiaus ir greitunami elektriniame lauke. Energingi elektronai judėdami susiduria su dujų molekulėmis ir prarasdami savo kinetinę energiją jas jonizuoja arba sužadina. Jonizacijos metu emituojami antriniai elektronai, kurie prisideda prie tolesnės dujų jonizacijos/sužadinimo. Teigiamą krūvį įgavę dujų jonai juda neigiamą potencialą turinčio taikinio link. Be to, kaip matyti pateiktoje schemoje (2.2 pav., b), magnetrono viduje išdėstyti skirtingais poliais orientuoti magnetai. Dėl tokios konstrukcijos magnetrono taikinio paviršiuje kuriamas į išorę išlenktas magnetinis laukas. Magnetinio lauko linijos iš šiaurinio poliaus (N) nukreiptos į pietinį (S), todėl nuo taikinio stumiamų elektronų trajektorija užlinksta ir tampa panaši į spiralę. Tai leidžia dar labiau padidinti darbinių dujų sužadinimo ir jonizacijos tikimybę. Apibendrinant, magnetrono veikimas gali būti apibūtinamas kaip žematemperatūres dujų plazmos formavimasis statmenuose elektriniame ir magnetiniame lauke.

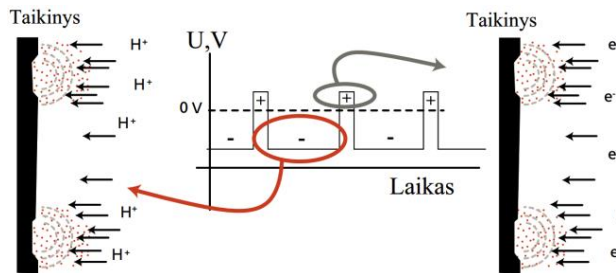
Siekiant išvengti magnetrono perkaitimo, jo viduje cirkuliuoja vanduo (2.2 pav., b). Plazminio proceso metu vakuuminės kameros sienelės taip pat buvo aušinamos vandeniu.





2.2 pav. Vakuuminė sistema (a) ir magnetronas (b)

Vandenilio dujų plazma yra labai reaktyvi aplinka, todėl norint išlaikyti plazmos stabilumą, būtina naudoti impulsinį nuolatinės srovės šaltinį. Esant tik neigiamai nuolatinėi srovei, Al taikinio paviršiuje kaupiasi statinis krūvis, kuris pasyvina taikinį bei gali sukelti mikroišlydžius ir įtampos šuolius. Tuo tarpu naudojant impulsinį režimą, taikinio įtampos poliškumas periodiškai keičiamas nuo ilgo didelės amplitudės neigiamo impulso į trumpą mažos amplitudės teigiamą (2.3 pav.) (Carter, 2007). Magnetrono taikiniui suteikus trumpą (kelių mikrosekundžių) teigiamos įtampos impulsą, paviršiuje susikaupęs krūvis neutralizuojamas pritrauktais elektronais (2.3 pav.).



2.3 pav. Impulsinio nuolatinės srovės šaltinio įtampos kitimas (Carter, 2007)

Šiame darbe naudotas 3 kW galios nuolatinės srovės maitinimo šaltinis (Advanced Energy DC Pinnacle 3000), sujungtas su 10 kW galios impulsų generatoriumi (Advanced Energy Sparc-le 20), kaip parodyta 2.2 pav., a. Generuojamų impulsų dažnis yra 20 kHz, o teigiamos įtampos impulso trukmė – 5  $\mu$ s (10 % vieno ciklo periodo trukmės).

Pirminiai (nemodifikuoti) Al milteliai buvo laikomi uždarame keraminiame inde, esant aplinkos sąlygoms. Kiekvieno eksperimento metu nedidelis Al miltelių kiekis ( $\approx 0,5$  g) buvo tolygiai paskirstomas nerūdijančio plieno laikiklyje, kuris statomas tiesiai po magnetronu. Iš pradžių vakuuminiais siurbliais kameroje pasiekiamas  $1,5 \cdot 10^{-3}$  Pa slėgis. Kiekvieną kartą prileidus oro į vakuomo kamerą (išimant ir įdedant naują bandinį), magnetrono taikiny's sąveikauja su aplinka, todėl

taikinio paviršius gali adsorbuoti oksidų, hidroksidų ar anglies pagrindo junginius. Šie nepageidaujami junginiai gali turėti įtakos Al miltelių modifikavimo eksperimentams. Todėl, prieš kiekvieną aktyvacijos plazmoje eksperimentą, kameroje įmontuota sklendė uždaroma ir magnetrono taikinio paviršius buvo valomas 5 minutes, naudojant argono dujų plazmą. Sunkūs ir energingi  $Ar^+$  jonai nudulkina nepageidaujamus junginius nuo taikinio. Uždaryta apsauginė sklendė neleidžia nuvalytiems teršalams patekti ant Al miltelių paviršiaus. Po Al taikinio valymo vakuomo kamera vėl atsiurbiamą iki pradinio slėgio ir leidžiamas pastovus vandenilio dujų srautas, palaikant apie 13 Pa darbinį slėgį. Uždegus vandenilio dujų plazmą, apsauginė sklendė atidaroma ir pradamas Al miltelių paviršiaus aktyvacijos procesas. Izoliuota K tipo termopora naudota temperatūrai matuoti prie Al miltelių padėklo proceso metu.

Iš pradžių aktyvacijos plazmoje parametrai (galia, atstumas iki bandinio ir poveikio trukmė) buvo keičiami, norint surasti optimalias aktyvacijos sąlygas. Tačiau galiausiai nuspręsta naudoti maksimalią magnetrono galią (keičiant tik laiką ir atstumą), nes taip užtikrinamas didžiausias kiekis jonizuotų ir sužadintų dalelių, krintančių į Al miltelių paviršius. Lengmiūro zondų, įleistu į plazmą, esant 4 ir 8 cm atstumui iki magnetrono, buvo matuojami joninės srovės tankiai  $j_i$ . Kai atstumas lygus 8 cm –  $j_i \approx 0,5 \text{ mA/cm}^2$ , tuo tarpu esant 4 cm atstumui –  $j_i \approx 1,1 \text{ mA/cm}^2$ . Remiantis literatūra (Fridman, 2008), elektronų energija tokioje rusenančio išlydžio plazmoje yra 1–2 eV, o jų tankis siekia  $10^{10}$ – $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Krintančių jonų srautas iš plazmos gali siekti iki  $10^{14}$ – $10^{15} \text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . Kuo didesnis plazmos jonizacijos laipsnis, tuo didesnis teigiamų jonų srautas iš plazmos gali būti užtikrintas. Joninės srovės tankis yra svarbus parametras norint įvertinti kaip intensyviai plazmoje modifikuojamas paviršius yra veikiamas teigiamų jonų. Kuo šis parametras didesnis, tuo daugiau teigiamų jonų pasiekia modifikuojamą bandinio paviršius.

Kadangi vienas papildomų tikslų buvo ne tik aktyvuoti Al miltelių paviršius, bet ir gauti aliuminio hidrido ( $AlH_3$ ) užuomazgas, papildoma eksperimentų grupė atlikta taikant vandenilio jonų plazminės implantacijos būdą, kuomet plazmos generatorius yra pats bandinio laikiklis, prie kurio prijungtas maitinimo šaltinis.

Pagrindiniai Al miltelių modifikavimo magnetrono generuojamoje plazmoje parametrai pateikti 2.1 lentelėje.

## 2.1 lentelė. Pagrindiniai Al miltelių aktyvacijos plazmoje parametrai

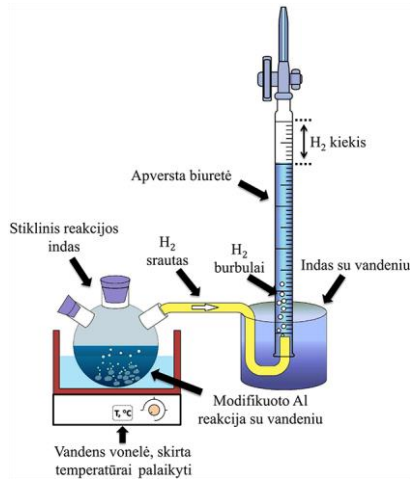
Pagrindiniai parametrai	Vertės
Pradinis slėgis Pa	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Darbiųjų $H_2$ dujų slėgis Pa	13
$H_2$ dujų srautas ml/min	9
Al taikinio skersmuo cm	10
Magnetrono darbinė įtampa V	250–260
Magnetrono darbinė srovė A	0,3–1
Atstumas tarp bandinio ir magnetrono cm	2–8
Joninės srovės tankiai $\text{mA/cm}^2$	$\approx 0,5$ ir $1,1$ (8 ir 4cm atstumu)
Aktyvacijos plazmoje trukmė h	1–20
Temperatūra aktyvacijos metu $^{\circ}\text{C}$	80–180 (Ypač priklauso nuo aktyvacijos parametru)

Al miltelių aktyvacija plazmoje turi nemažai privalumų, palyginti su kitais, literatūros apžvalgoje aptartais metodais. Pavyzdžiui, populiariausi rutulinio malimo ar Al ir kitų metalų lydinių formavimo procesai yra gana sudėtingi, suvartoja daug energijos bei reikalauja brangių metalų priemaišų (pvz., Ga, In, Sn). Tuo tarpu Al paviršiaus modifikavimas plazmoje yra tiesioginis (vienas etapas), sąlyginai greitas ir neardantis vidinės struktūros procesas. Taip pat šis procesas pasižymi geru atsikartojamumu, o kontrolė yra paprastesnė, nei taikant cheminius ar mechaninius modifikavimo būdus. Be to, plazminės technologijos laikomos aplinkai nekenksmingomis, nes nėra rizikos, susijusios su pavojingų cheminių medžiagų ar tirpalų naudojimu (Han et al., 2011).

### **2.3. Išsiskyrusio vandenilio kiekio matavimas aliuminio ir vandens reakcijos metu**

Aliuminio ir vandens reakcijos kinetika ir išsiskyręs vandenilio dujų kiekis tirti naudojantis laboratorijoje surinktu eksperimentiniu stendu (2.4 pav.). Reakcijai naudotas distiliuotas vanduo. Nemodifikuoti Al milteliai su distiliuotu vandeniu nereagavo. Plazmoje modifikuoti Al milteliai buvo aktyvūs tokiaame vandenyje, tačiau reakcijai prasidėti reikėjo nemažai laiko (bent kelių valandų) ir ji buvo labai priklausoma nuo vandens temperatūros. Norint efektyviai panaudoti Al ir vandens reakcijos potencialą vandenilio gavyboje kuro elementams, buvo siekiama, kad reakcija prasidėtų per 1 minutę arba greičiau po miltelių sąlyčio su vandeniu. Todėl vandenyje buvo ištirpintas nepavojingas kiekis natrio hidroksido (koncentracija: 0,2 g NaOH į 100 ml vandens), siekiant padidinti OH<sup>-</sup> jonų koncentraciją, pagreitinančią reakcijos pradžios procesą bei kinetiką. Naudotos koncentruotos NaOH tabletės. Al ir vandens reakcija vykdyta uždarame stikliniame reakcijos inde, kuris buvo patalpintas į vandens vonelę su termostatu (BWT-U). Šios vonelės dėka nustatoma ir palaikoma stabili vandens temperatūra (0,1 °C tikslumu) reakcijos inde viso proceso metu. Siekiant užtikrinti tolygų temperatūros pasiskirstymą, vonelėje vanduo nuolat maišomas. Al ir vandens reakcija tirta esant skirtingoms temperatūroms, nuo kambario iki 40 °C. Tolesnis temperatūros didinimas buvo negalimas dėl susidarančių reakcijos inde vandens garų, kurie iškraipydavo gauto vandenilio kiekio rezultatus. Taip pat buvo stebima Al reakcija su atšaldytu iki 7 °C temperatūros distiliuotu vandeniu.

Reakcijos metu išsiskyręs vandenilio srautas vamzdeliu juda į vandeniu užpildytą apverstą biuretę (Pyrex 250 ml). Naudojamos biuretės skalė sugraduota po 1 ml. Matuojamos išeigos paklaidos sudarė ±2 ml. Gauta vandenilio išeiga fiksuota skirtingais laiko momentais pagal išstumto vandens kiekį biuretėje, iki kol reakcija tarp Al miltelių ir vandens sustoja. Reakcijos pradžia buvo laikoma pirmo vandenilio burbuliuko atsiradimas apverstoje biuretėje. Reakcijos pabaigoje gaunamos baltos kietos fazės nuosėdos.



2.4 pav. Vandenilio išėigos matavimas Al–vandens reakcijos metu

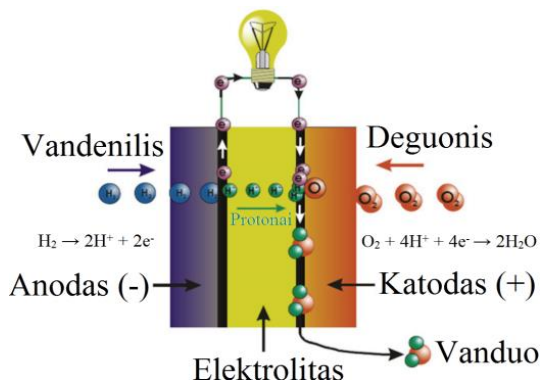
## 2.4. Elektros energijos generavimas naudojant vandenilio kuro elementą

Sparčiai didėjantis elektroninių įrenginių funkcionalumas didina jų energijos poreikį (Alaswad et al., 2016). Tačiau išmaniųjų telefonų baterijos, išsikraunančios per dvi dienas arba greičiau, tik įrodo, jog dabartinės baterijų technologijos negali užtikrinti ilgalaikio nenutrūkstamo energijos tiekimo. Be to, baterijų įkrovimo laikas taip pat sąlyginai ilgas. Šias problemas galėtų išspręsti nedidelės galios protonų mainų membranos vandenilio kuro elementų naudojimas (Wang et al., 2011b). Kuro elementas – tai prietaisas, kuris cheminę energiją tiesiogiai verčia į elektros energiją (be degimo procesų). Elektros energija generuojama tol, kol tiekiamas vandenilis. Kuro elementų naudojimas nešiojamuose prietaisuose daugiausia nukreiptas į dvi rinkas (Wilberforce et al., 2016). Pirmoji rinka apima nešiojamus elektros energijos generatorius (ar išorinius kroviklius), kuomet yra ribotas priėjimas prie pagrindinio elektros tinklo (pvz., karo pramonėje). Antroji – tai kuro elementų integravimas į elektroninius prietaisus (pvz., mobilieji telefonai, nešiojamieji kompiuteriai, skaitmeninės kameros ir kt.) ar bepiločius orlaivius.

Kuro elementuose nėra jokių judančių detalių, todėl prietaisas neskleidžia šalutinio triukšmo ar vibracijų, o techninė priežiūra beveik nereikalinga. Pagrindiniai privalumai, palyginus su baterijomis: užtikrinamas gerokai ilgesnis elektros energijos tiekimo laikas; didesnis generuojamos energijos efektyvumas (45–60 %); platesnis temperatūros intervalas; sumažinta sistemos masė; išvengiama problemos, susijusios su kenksmingų medžiagų šalinimu (Wilberforce et al., 2016).

Protonų mainų membranos kuro elemento konstrukcija ir veikimo schema pateikta 2.5 pav. Kuro elementą sudaro trijų sluoksnių struktūra: anodas, turintis neigiamą krūvį; katodas, turintis teigiamą krūvį; elektrolitas – protonams laidži membrana, esanti tarp anodo ir katodo. Vandenilis, tiekiamas į anodo sritį, skyla į protonus ir elektronus, kuomet priartėja prie protonams laidžios membranos. Vandenilio molekulių skilimui užtikrinti naudojami katalizatoriai. Elektronai juda išorine grandine generuodami elektros srovę. Protonai juda jiems laidžia membrana

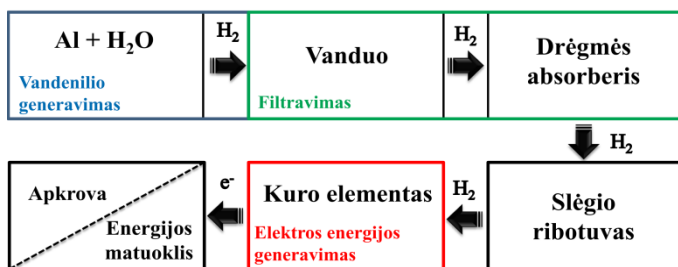
katodo link, kur prisijungia elektronus ir deguonį iš atmosferos oro. Šalutiniai produktai yra proceso metu išsiskirianti šiluma ir vanduo.



2.5 pav. Protonų mainų membranos kuro elemento schema (Peighambardoust et al., 2010)

Šiame darbe elektros energija buvo generuojama, tiekiant vandenilį, gautą modifikuoto Al ir vandens reakcijos metu, kuro elementui. Generuojamos elektros energijos kiekis matuotas laboratorijoje sukonstruotu stendu (2.6 pav.), kurį sudaro šie komponentai:

- Rezervuaras (stiklinis indas), kuriame vyksta Al miltelių reakcija su vandeniu (0,1 g Al + 40 ml vandens).
- Vandenilio dujų filtravimo sistema, kurią sudaro nuosekliai sujungtos vandens bei drėgmės absorberio (aliuminio oksido granulės) talpos.
- Slėgio ribotuvas, užtikrinantis pastovų ir tolygų H<sub>2</sub> dujų srautą, tiekiamą kuro elementui.
- Protonų mainų membranos vandenilio kuro elementas, kurio nominali galia 1,5 W.
- Energijos matuoklis prijungtas prie kompiuterio ir leidžiantis nustatyti pagrindinius parametrus (srovės stipris, įtampa, galia, energijos kiekis).
- Apkrova (2 Ω).



2.6 pav. Elektros energijos generavimo schema, panaudojant Al reakciją su vandeniu

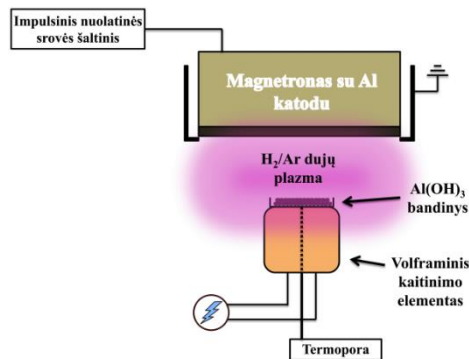
Prieš patekdamas į kuro elementą, vandenilio dujos pereina filtravimo sistemą. Nepageidaujamų medžiagų pašalinimas iš vandenilio dujų užtikrina ilgesnį kuro elemento gyvavimo laiką. Generuojamos elektros energijos pagrindinių parametru matavimai atlikti energijos matuokliu *Horizon Renewable Energy Monitor*, prie kurio

buvo prijungiami žinomo dydžio (varža) apkrova. Šio prietaiso didžiausios įtampos ir srovės stiprio matavimo ribos siekia atitinkamai 0–28 V ir 0–1 A. Elektros energijos generavimas buvo matuojamas, kuomet plazmoje modifikuotas aliuminis reagavo su skirtingos temperatūros vandeniu (25–35 °C).

## 2.5. Šalutinio aliuminio ir vandens reakcijos produkto redukcija

Plazmoje modifikuotiems Al milteliams visiškai sureagavus su vandeniu, susidaro baltos aliuminio hidroksido ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) nuosėdos, kurios atskirtos iš vandens džiovinamos kambario temperatūroje, kol drėgmė pasišalina. Išdžiovintas Al ir vandens reakcijos produktas buvo redukuojamas vakuume kameroje  $\text{H}_2$  ir Ar dujų mišinio plazmoje pagal 2.7 pav. pateiktą schemą. Šiame darbe, kitaip nei kitų autorių, naudotas žematemperatūros plazmos poveikis. Cheminės (H jonai) ir fizikinės desorbcijos (Ar jonai) dėka buvo siekiama redukuoti aliuminio hidroksidą atgal į metalinį aliuminį, kuris galėtų būti pakartotinai modifikuojamas plazmoje ir naudojamas reakcijoje su vandeniu. Plazmai generuoti naudotas magnetronas su Al katodu. Impulsų generatorius ir nuolatinės srovės šaltinis buvo prijungtas prie magnetrono. Temperatūra matuojama padėklo su bandiniu paviršiuje, naudojant K tipo termoporą.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  redukcija vyko esant maksimaliai įmanomai magnetrono galiai (260 W), siekiant užtikrinti kiek įmanoma didžiausią krintančių dalelių srautą į bandinį. Redukcija plazmoje buvo atliekama 1 ir 3 valandas, esant 16 Pa  $\text{H}_2$  arba  $\text{H}_2/\text{Ar}$  dujų mišinio slėgiui. Siekiant padidinti redukcijos potencialą, būtina didinti regeneruojamų bandinių temperatūrą. Todėl laikiklis su bandiniu buvo dedamas ant volframinio kaitintuvo, kuriuo buvo nustatoma ir palaikoma 500 °C bandinio temperatūra eksperimento metu. Nors magnetronas buvo aušinamas jo viduje tekančiu vandens srautu, tačiau aukštesnių nei 500 °C temperatūrų taikymas redukcijos metu yra pavojingas, nes gali perkaitinti ir sugadinti magnetrono konstrukciją.

Buvo bandoma atlikti redukciją, esant aukštesnėms bandinio temperatūroms (500–1200 °C), taikant plazminį nardinimą, kuomet magnetronas keičiamas nerūdijančio plieno plokštele ir aplink ją kuriama plazma. Deja, šio eksperimento metu beveik jokie struktūriniai pokyčiai nebuvo stebimi, o kai kuriais atvejais gautas netgi deguonies kiekio padidėjimas bandinyje, todėl šio eksperimento rezultatai nebus aptarinėjami.



2.7 pav. Aliuminio hidroksido redukcija plazmoje, naudojant magnetrono plazmos generavimo šaltinį

## 2.6. Gama aliuminio oksido sintezė

Šio eksperimento metu atmosferos ore išdžiovintas  $\text{Al}(\text{OH})_3$  buvo naudojamas kaip pirmtakas boemito ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) ir gama aliuminio oksido ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) sintezėje. Gautų antrinių produktų švarumas priklauso tik nuo priemaišų, esančių pirminėse medžiagose: aliuminio milteliuose; vandenilio dujose, kurios naudojamos plazminiam išlydžiui gauti; vandenyje, kuris naudojamas cheminės reakcijos metu. Jei naudojamos didelio švarumo išvardytos medžiagos, likutinių priemaišų koncentracija gautame  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yra nereikšminga. Didelio švarumo produktas labai tinkamas pramoniniuose katalitiniuose procesuose.

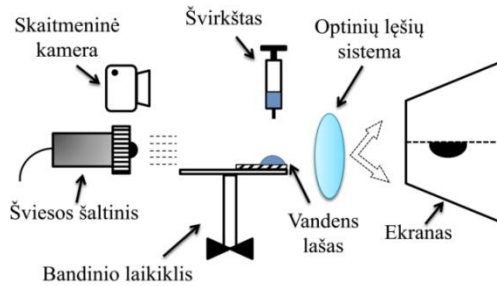
Norint gauti boemitą, išdžiovintas  $\text{Al}(\text{OH})_3$  patalpintas į aukštos temperatūros elektrinę mufelinę krosnį SNOL 7/1300L ir kaitintas 20 valandų atmosferos aplinkoje, esant pastoviai 280 °C temperatūrai. Tuo tarpu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  gautas kaitinant atmosferos aplinkoje 20 valandų, 500 °C temperatūroje. Abiem atvejais nurodytos temperatūros pasiektos nustatant 3 °C/min kaitinimo spartą. Bandiniai iš krosnies buvo ištraukiami tik jiems atvėsus iki kambario temperatūros (truko apie 4-5 h). Minėta laboratorinė krosnis pajėgi pasiekti 1300 °C temperatūrą su  $\pm 2$  °C paklaida. Atitinkami temperatūros ir kaitinimo laiko režimai programuoti kompiuteriu.

## 2.7. Bandinių analizės metodai

### 2.7.1. Paviršiaus drėkinimo kampo matavimas

Plazminio poveikio metu, dėl nutrauktų paviršinių ryšių bei atsiradusių aktyvių molekulių grupių, labai padidėja paviršiaus energija, kuri tiesiogiai turi įtaką paviršiaus drėkinimui. Norint kokybiškai įvertinti aktyvacijos poveikį aliuminio milteliams, buvo matuojamas paviršiaus drėkinimo kampas tarp vandens lašo ir nemodifikuotų bei modifikuotų Al miltelių paviršiaus.

Šis eksperimentas buvo atliekamas naudojantis laboratorijoje pasigamintu stendu (2.8 pav.), kurį sudarė šviesos šaltinis, reguliuojamo aukščio bandinio laikiklis, optinių lęšių sistema ir ekranas, ant kurio buvo gaunamas apverstas vandens lašelio vaizdas. Matavimams naudotas distiliuotas vanduo ( $pH = 7$ ). Po plazmos poveikio Al bandiniai buvo ištraukiami į atmosferą iš vakuumo, ir paviršiaus drėkinimo kampo matavimai atliekami greičiau nei per 5 minutes. Švirkštu su adata (adatos skersmuo 0,6 mm) nedidelis vandens lašelis, kurio vidutinis tūris 9  $\mu\text{l}$ , buvo užlašintas ant matuojamo Al miltelių paviršiaus. Gautas vandens lašelio vaizdas ekrane fotografuotas skaitmenine kamera. Paviršiaus drėkinimo kampai buvo matuojami naudojant atviro kodo programinę įrangą *ImageJ*, skirtą vaizdams analizuoti (Rasband, 2017). Vidutinės drėkinimo kampo vertės nustatytos išmatavus 5 nemodifikuotus ir 5 plazmoje, vienodomis sąlygomis modifikuotus Al bandinius. Visi matavimai buvo atliekami esant tai pačiai kambario temperatūrai (apie 23 °C), tad aplinkos sąlygos neturėjo įtakos rezultatams. Drėkinimo kampo matavimo paklaidos buvo  $\pm 5^\circ$ .



2.8 pav. Paviršiaus drėkinimo kampo matavimo schema

### 2.7.2. Analizė skenuojančiu elektroniniu mikroskopu

Šiame darbe skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM) Hitachi S-3400N buvo naudojamas bandinių paviršiaus morfologijos tyrimams. Pagrindiniai mikroskopo techniniai parametrai pateikti 2.2 lentelėje. Šiuo įrenginiu galima tirti tiek laidžias, tiek nelaidžias medžiagas. Keičiant didinimą, galima stebėti nuo stambiausių iki smulkiausių darinių, susiformavusių ant paviršiaus.

Tiriant bandinius skenuojančiu elektroniniu mikroskopu, didelės energijos sufokusuotas elektronų pluoštelis sąveikauja su tiriamuoju paviršiumi, sukeldamas antrinių elektronų emisiją bei iš dalies atsispindėdamas nuo paviršiaus. Mikroskope pirminis elektronų pluoštelis sukuriama kaitinant volframo siūlelį. Toliau įgreitintas elektronų spindulys formuojamas, centruojamas ir fokusuojamas elektromagnetinių lęšių dėka. Emituotus antrinius ir atspindėtus elektronus nuo paviršiaus registruoja atitinkami detektoriai, kurių dėka gaunami bandinių paviršiaus vaizdai. Nuskaitymo režimo ir detektoriaus pasirinkimas priklauso nuo bandinio. Įprastai vaizdams gauti naudojami antriniai elektronai, kurie emituojami iš paviršinių sluoksnių (10–15 nm gylio).

Šiame darbe visų bandinių paviršiaus vaizdai gauti registruojant antrinius elektronus. SEM paviršiaus nuotraukos gautos esant šiems nustatymams: greitinančioji įtampa – 3 kV; diafragmos skersmuo – 50  $\mu\text{m}$ ; darbinis atstumas tarp bandinio ir detektoriaus – 5 mm. Naudojant didesnes įtampas, paviršiuje kaupdavosi krūvis ir neleisdavo gauti kokybiškų nuotraukų.

### 2.2 lentelė. Pagrindiniai prietaiso techniniai parametrai

SEM modelis	Hitachi S-3400N
Elektronų šaltinis	Kaitinamas volframo siūlelis
Elektronų greitinanti įtampa	Nuo 0,3 iki 30 kV
Elektronų spindulio kontrolė	Elektromagnetiniai lęšiai
Keičiamas diafragmos skersmuo	30; 50; 80; 150 $\mu\text{m}$
Didinimas	Nuo 5x iki 300000x
Detektoriai	Antrinių ir atsispindėjusių elektronų detektoriai
Vakuomo palaikymas SEM kameroje	Rotacinis (žemam vakuumui) ir turbomolekulinis siurbliai (aukštam vakuumui)
Skiriamoji geba naudojant antrinius elektronus	3 nm esant 30 kV įtampai, arba 10 nm esant 3 kV įtampai



### 2.7.3. Analizė rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometru

Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometras (EDS) integruotas skenuojančiame elektroniniame mikroskope ir naudojamas kartu. Šiame darbe naudojamas *Bruker XFlash Quad 5040* EDS detektorius. Tai keturių kanalų 40 mm<sup>2</sup> silicio dreifo detektorius, galintis pasiekti energijos skiriamąją gebą 123 eV (Mn-K $\alpha$ ), esant 100000 nuskaitymų per sekundę. Detektoriaus darbinė temperatūra yra nuo -17 iki -21 °C. Šiuo spektrometru gali būti matuojama bandinio kiekybinė cheminių elementų sudėtis bei stebimas jų pasiskirstymas paviršiaus plote. Išmatuotų elementų koncentracijų paklaidos siekia  $\pm 3$  %. Didelės energijos elektronų pluoštelis ne tik sužadina antrinius elektronus, bet ir sukelia rentgeno spindulių emisiją dėl atsiradusių skylių (išmušti elektronai iš orbitalių), kurias užpildo elektronai, perėję iš aukštesnio energetinio lygmens į žemesnį. Kiekvieno cheminio elemento atominė struktūra yra savita ir susijusi tik su jai būdingu rentgeno spindulių spektru. Taigi, *XFlash Quad 5040* detektoriumi gali būti nustatomi cheminiai elementai nuo berilio (4) iki americio (95). Matavimo gylis bandinyje priklauso nuo krintančių elektronų pluoštelio energijos ir paprastai siekia 1–2  $\mu$ m.

Bandiniai buvo analizuojami parenkant šiuos nustatymus: elektronus greitinanti įtampa – 15 kV; darbinis atstumas tarp bandinio ir detektoriaus – 10 mm; paviršiaus didinimas – 1000x; diafragmos skersmuo – 150  $\mu$ m (kuo didesnis tam, kad signalas būtų gaunamas iš didesnio ploto); vieno matavimo trukmė – 5 min.

### 2.7.4. Deguonies ir vandenilio kiekio nustatymas bandiniuose

Deguonies ir vandenilio koncentracijos bandiniuose buvo matuojamos dujų analizatoriumi *Horiba EMGA 830*, kurio veikimas vadovaujasi inertinių dujų – lydymo metodu. Šis metodas užtikrina didelio tikslumo medžiagų analizę. Matuojamas bandinys patalpinamas grafito tiglyje ir įstatomas į dujų analizatoriaus krosnį. Bandinys kaitinamas elektros srove, kuri teka per grafito tiglį, įterptą tarp apatinio ir viršutinio elektrodų. Taip tiglio viduje akimirksniu pasiekiamos aukštos temperatūros (iki 3000 °C). Iš bandinio išsiskyrusios deguonies ir vandenilio dujos nešamos inertinių dujų srautu (400 ml/min) link detektorių, prieš tai pereidamos kietųjų dalelių surinkimo filtrą. Šiame darbe helis naudotas kaip nešančiosios dujos, kurių grynumas > 99,995 %. Deguonies ir vandenilio kiekiui nustatyti naudojami puslaidininkiniai nedispersiniai infraraudonųjų spindulių detektoriai. Įrenginio nustatymai ir proceso eiga realiuoju laiku stebima bei kontroliuojama kompiuteriu.

Dujų analizatorius aušinamas vandeniu. Šio įrenginio matavimo ribos tiriant 1 g medžiagos: deguonis – nuo 0 iki 5 %, vandenilis – nuo 0 iki 0,25 %. Matavimo ribas galima išplėsti mažinant bandinio masę. Gautų verčių santykiniai standartiniai nuokrypiai matuojant deguonį ne daugiau kaip 0,5 % nuo rodomos vertės, o matuojant vandenilį – ne daugiau kaip 2 % nuo rodomos vertės.

Prieš kiekvieną matavimą buvo atliekama 30 s trukmės grafito tiglio degazacija, esant 3000 °C temperatūrai. Taip pašalinama tiglio paviršiuje adsorbuota drėgmė ir likutinės dujos. Deguonies ir vandenilio dujų kiekio matavimas pirminiuose ir modifikuotuose milteliuose buvo atliekamas 55 s, esant 2200 °C temperatūrai.

### 2.7.5. Savitojo paviršiaus ploto matavimai

Savitojo paviršiaus ploto pokyčiai leidžia spręsti apie morfologinius paviršiaus pakitimus, sukeltus nanolygyje, bei iš dalies atsakyti – didėja ar mažėja modifikuoto paviršiaus energija.

Savitasis bandinių (pirminių Al, modifikuotų plazmoje Al, šalutinio reakcijos produkto ir gauto  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) paviršiaus plotas matuotas Brunauer–Emmett–Teller (BET) metodu. Plotas buvo automatiškai skaičiuojamas 77 K (-196 °C) temperatūroje panaudojant azoto adsorbcijos izotermes kreives, kurios gautos matavimo prietaisu *Sorptometer Kelvin 1042 (Costech Instruments)*. Adsorbcijos izotermė buvo matuojamos santykinio slėgio intervale  $0,05 < p/p_0 < 0,20$ . Prieš kiekvieno paviršiaus ploto matavimo pradžią vakuume buvo atliekamas 2 valandų trukmės ant paviršiaus adsorbuotų dujų iš atmosferos pašalinimas 100 °C temperatūroje (degazacija). Pasirinkta saugi degazacijos temperatūra, siekiant išvengti nepageidaujamų struktūrinių pokyčių bandiniuose. Procesu metu daugiausia vyksta drėgmės pašalinimas nuo paviršiaus. Neatlikus degazacijos, gauti rezultatai yra klaidinantys, nes gaunamos mažesnės paviršiaus ploto vertės, nei yra iš tikrųjų. Vykstant matavimui, azoto molekulių monosluoksnis adsorbuojamas (fizinė adsorbcija) ant švaraus analizuojamo bandinio paviršiaus. Adsorbuotas azoto molekulių kiekis yra tiesiogiai proporcingas bandinio savitajam paviršiaus plotui.

Įrenginys gali analizuoti 6 bandinius vienu metu. Mažiausia vertė, kurią gali išmatuoti šis porosimetras, yra 0,01 m<sup>2</sup>/g (plotas viename grame medžiagos), o gautų paviršiaus ploto verčių paklaidos yra ≤ 2 %. Savitojo paviršiaus ploto matavimas naudojamas daugelyje sričių: medicinoje, keramikos ir katalizatorių gamyboje, kosmetikos ir tekstilės pramonėje, kuro elementų technologijos vystyme ir t. t.

### 2.7.6. Analizė rentgeno spindulių difraktometru

Visų bandinių kristalografinė analizė atlikta rentgeno spindulių difrakcijos metodu (RSD), naudojant *Bruker D8* difraktometrą. RSD yra medžiagos neardantis analizės metodas, skirtas identifikuoti susidarancias naujas kristalines fazes, analizuoti kristalinę struktūrą, nustatyti kristalinių dydžius, atominės gardelės parametrus, mikrotempius bei tekstūrą.

Rentgeno spindulių bangos ilgis yra ribose nuo 0,01 nm iki 10 nm. *Bruker D8* difraktometras generuoja 0,15406 nm bangos ilgio rentgeno spindulius (būdingoji  $K\alpha_1$  spinduliuotė, 8 keV), naudojant vario anodą. Nepageidaujama  $K\beta_1$  spinduliuotė buvo slopinama naudojant nikelio filtrą (Ni plokštelė). Krintant koherentiniams rentgeno spinduliams į bandinį, vyksta šių spindulių difrakcija nuo skirtingų gardelės atomų plokštumų, o tam tikrais kampais difragavę spinduliai interferuoja bei susidaro interferencijos maksimumai (RSD smailės atitinkančios cheminio junginio fazę). Difragavę spinduliai patenka į detektorius. Matavimo metu keičiant rentgeno spindulių difrakcijos kampą ( $2\theta$ ), detektorius registruoja intensyvumus, sukurdamas difraktogramas. Šiame darbe bandiniai matuojami  $\theta$ – $\theta$  režimu, kur bandinys yra horizontalioje padėtyje, o rentgeno spindulių vamzdelio kampas ir detektoriaus kampas keičiamas vienodai, santykiu 1:1.

Matavimo metu gautos fazės lyginamos su etaloninėmis iš duomenų bazės. Cheminiai elementai ir junginiai, atitinkantys gautas rentgeno difrakcines smailes,

buvo nustatomi naudojant programinę įrangą *EVA Search – Match*, turinčią *PDF-2* duomenų bazę iš Tarptautinio difrakcijos duomenų centro (ICDD).

Visi bandiniai buvo analizuojami naudojant parametrus, pateiktus 2.3 lentelėje. Vidutinis kristalitų dydis (su  $\pm 2$  nm paklaida) apskaičiuotas naudojant programinę įrangą *TOPAS*, pritaikant Lorencio funkciją.

### 2.3 lentelė. Pagrindiniai parametrai, naudoti RSD matavimo metu

Generatoriaus įtampa	40 kV
Generatoriaus srovės stipris	40 mA
Spinduliuotės tipas	Cu K $\alpha$ ( $\lambda = 0,15406$ nm)
Detektorius	Lynx eye PSD
Nuskaitymo tipas	$\theta$ – $\theta$
Matuojamų 2 $\theta$ kampų intervalas	Nuo 20° iki 70°
Žingsnio dydis	0,01°
Išlaikymo trukmė	1–2 s
K $\beta$ slopinantis filtras	Ni

#### 2.7.7. Analizė rentgeno spindulių fotoelektronų spektrometru

Rentgeno spindulių fotoelektronų spektrometru (RSFS, *ULVAC-PHI 5000 Versaprobe*) nustatyta bandinių paviršiaus kiekybinė elementinė sudėtis bei cheminiai ryšiai, susidarantys tarp elementų. Tai itin tikslus metodas, teikiantis informaciją tik iš pačių paviršinių bandinio sluoksnių (5–10 nm gylyje), todėl tai vienas tinkamiausių būdų plazmoje aktyvuotiems paviršiams analizuoti. Rentgeno spindulių fotonai sąveikauja su atomais medžiagos paviršiuje ir sukelia elektronų emisiją (fotoefektas). Elektronų analizatorius matuoja išspinduliuotų elektronų kinetinę energiją, o detektorius skaičiuoja jų kiekį. Ši energija yra susijusi su krįntančių fotonų ir atomų ryšio energija, o apskaičiuojama pagal E. Rezerfordo lygtį:

$$E_{re} = E_f - (E_k + \phi); \quad (2.1)$$

čia  $E_{re}$  yra ryšio energija,  $E_f$  – rentgeno spindulių fotonų energija,  $E_k$  – analizatoriumi nustatyta matuojamų elektronų kinetinė energija,  $\phi$  – darbo funkcija, priklausanti nuo spektrometro. Kiekvieno cheminio elemento elektronai turi tik tam elementui būdingą ryšio energiją.

Bandinių analizė atliekama labai aukšto vakuumo kameroje. Matavimo metu slėgis kameroje yra  $<10^{-7}$  Pa. Prietaiso energetinė skiriamoji geba, matuojant sidabro 3d<sub>5/2</sub> smailės plotį ties puse aukščio, yra  $<0,5$  eV. Rentgeno spindulio, krįntančio į bandinio paviršų, taško dydis gali būti pasirinktas nuo 10 iki 300  $\mu$ m. RSFS metodo matavimo paklaidos gali siekti iki  $\pm 5$  %.

Matavimo metu monochromatinių rentgeno spindulių energija buvo 1486,6 eV (Al K $\alpha$  spinduliuotė), esant 25 W galiai. Rentgeno spindulio taško dydis buvo 100  $\mu$ m, o matavimo kampas 45°. Matuojant bendrą spektrą, elektronų analizatoriaus perdavimo energija buvo 115 eV (žingsnis 1 eV), o matuojant atskirų cheminių elementų spektrus nustatyta 23,5 eV perdavimo energija (žingsnis 0,1 eV). Gauta spektro, krivio korekcija atlikta fiksuojant antropogeninės anglies C1s smailę ties 285 eV ryšio energija. Matuojant Al miltelius, jie buvo uždedami ant lipnaus anglies padėklo, kad nebūtų užteršta RSFS vakuumo kamera.

RSFS gautų spektrų apdorojimas ir analizė atlikta naudojant Multipak programinį paketą ir duomenų bazę *NIST* (angl. *NIST Standard Reference Database*).

## 2.8. Eksperimentinių rezultatų neapibrėžčių įvertinimas

Kontroliuojant Al miltelių aktyvacijos plazmoje procesą būtina nustatyti rusenančiam išlydžiui reikalingą įtampą ir srovės stiprį tam, kad bet kada būtų galima atkartoti eksperimentą. Tačiau plazmos netolygumas, aplinkui esantys elektriniai laukai bei vibracijos gali lemti atsitiktinių paklaidų atsiradimą prietaisuose matavimo metu. Kita vertus, analizuojant bandinius laboratoriniais metodais ar nustatant Al–vandens reakcijos kinetiką (pasirenkant Al miltelių masę, vandens kiekį ir temperatūrą) taip pat atsiranda paklaidos, galinčios šiek tiek iškraipyti gaunamas rezultatų reikšmes. Todėl labai svarbu įvertinti gautų rezultatų tikslumą ir patikimumą.

Prietaiso matavimo tikslumą apibūdina redukuotoji santykinė paklaida  $\delta$ , kuri išreikšta santykiu tarp matuojamo dydžio absoliučiosios paklaidos  $\Delta x_i$  ir didžiausios matuojamo dydžio vertės  $x_{max}$ , kurią tuo prietaisu įmanoma matuoti (arba pagal matavimo sritį):

$$\delta_i = \frac{\Delta x_i}{x_{max}} 100 \%. \quad (2.2)$$

Turint didelį kiekį tiesioginių to pačio eksperimento matavimų rezultatų, nurodomą dydžio reikšmę galima pateikti kaip išmatuotų reikšmių aritmetinį vidurkį:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}; \quad (2.3)$$

čia  $n$  – matavimų kiekis,  $x_i$  –  $i$ -tojo matavimo reikšmė.

Atskirų matavimo reikšmių absoliučiosios paklaidos yra skaičiuojamos iš gautos vidutinės reikšmės atimant išmatuotas reikšmes  $\Delta x_i = \bar{x} - x_i$ . Šios paklaidos gali turėti skirtingus ženklus.

Santykinė paklaida taip pat yra skaičiuojama kaip absoliučiosios paklaidos ir gautų matavimo rezultatų vidurkio santykis (pateikiama procentine išraiška):

$$\delta_i = \frac{\Delta x_i}{\bar{x}} 100 \%. \quad (2.4)$$

Norint įvertinti bendrą matavimo tikslumą gali būti skaičiuojama vidutinė absoliučioji paklaida:

$$\Delta \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n |\bar{x} - x_i|}{n}. \quad (2.5)$$

Matuojamų reikšmių sklaida apie vidutinę reikšmę gali būti nusakoma standartiniu nuokrypiu:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}. \quad (2.6)$$

2.4 lentelėje pateikti modifikavimo plazmoje eksperimentų, bandinių analizės ir reakcijos su vandeniu kinetikos tyrimo metu matuojamų reikšmių paklaidos.

## 2.4 lentelė. Eksperimentinių rezultatų paklaidos

Nr.	Matuojamas dydis, prietaisas,	Absoliučioji paklaida	Santykinė paklaida $\pm$ %
1.	Al mitelių masė g, laboratorinės svarstyklės	$\pm 0,001$ g	2
2.	Magnetrono įtampa V, impulsinis srovės šaltinis	$\pm 1$ V	0,4
3.	Magnetrono srovės stipris A, impulsinis srovės šaltinis	$\pm 0,01$ A	1
4.	Atstumas nuo bandinio iki magnetrono cm, slankmatis	$\pm 0,02 \cdot 10^{-3}$ m	0,025–0,1
5.	Temperatūra plazmoje $^{\circ}\text{C}$ , termopora	$\pm 1$ $^{\circ}\text{C}$	0,5–1
6.	Vandens temperatūra reakcijos metu $^{\circ}\text{C}$ , vonelė su termostatu	$\pm 0,1$ $^{\circ}\text{C}$	0,25–0,4
7.	Atkaitinimo krosnies temperatūra $^{\circ}\text{C}$	$\pm 5$ $^{\circ}\text{C}$	1–1,8
8.	Vandens kiekis ml, graduota kolba	$\pm 1$ ml	2,5
9.	Išsiskyrusio vandenilio kiekis ml, apversta biuretė	$\pm 2$ ml	3
10.	Drėkinimo kampo matavimas laboratorijoje pasigamintu stendu	$\pm 5^{\circ}$	4-13
11.	Elementinės sudėties nustatymas EDS metodu at. %	$\pm 0,5$ –2 at. % (priklausomai nuo cheminio elemento ir jo koncentracijos)	3
12.	O/H dujų analizė m. %, EMGA dujų analizatorius	O – $\pm 0,015$ m. % H – $\pm 0,002$ m. %	O – 0,4–0,7 H – 1,6–1,8
13.	Kristalitų dydžio skaičiavimas atlikus RSD analizę nm, RSD difraktometras	$\pm 2$ nm	1,5
14.	Paviršiaus elementinė analizė RSFS metodu at. %	$\pm 0,5$ –2 at. % (priklausomai nuo cheminio elemento ir jo koncentracijos)	3,6

Kuomet santykinė matavimo paklaida yra  $\leq 5$  %, laikoma, kad gautos rezultatų reikšmės yra ganėtinai tikslios ir patikimos, tuo tarpu esant  $\geq 5$  % – rezultatų tikslumas yra patenkinamas. 2.4 lentelėje matyti, jog matuoto paviršiaus drėkinimo kampo paklaidos viršija 5 % ribą, greičiausiai todėl, kad matavimams buvo naudotas laboratorijoje pasigamintas stendas, o ne tam matavimui skirta specifinė įranga. Kaip bebūtų, gauti rezultatai vis tiek yra patenkinami, todėl pakankamai gerai apibrėžia paviršiaus drėkinimo skirtumus prieš ir po modifikacijos plazmoje, tad gali būti lyginami tarpusavyje.

### 3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ

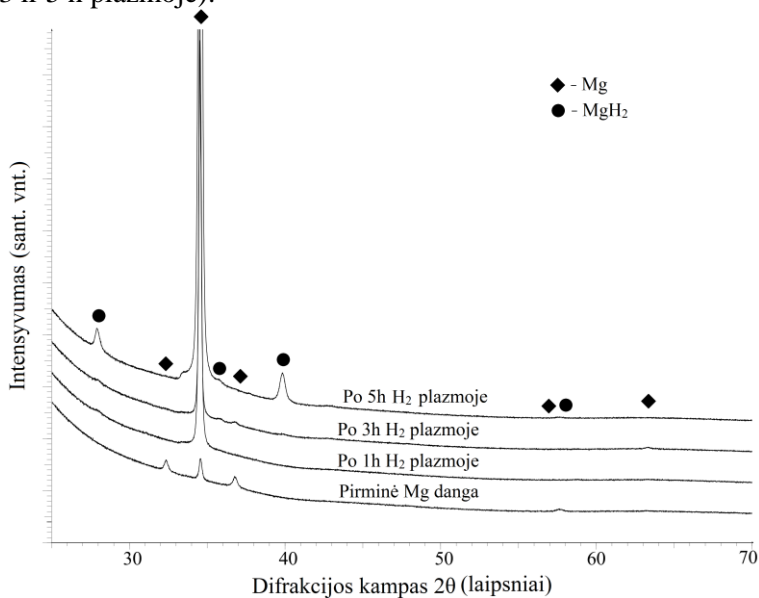
#### 3.1. Vandenilio dujų plazmos poveikio kitiems metalams eksperimentinis tyrimas

Ankstesnių eksperimentinių darbų rezultatai parodė, jog hidrinant metalus žematemperatūroje vandenilio dujų plazmoje, pagal šiame darbe pateiktą eksperimentinę metodologiją, po tam tikro poveikio laiko galima stebėti metalo hidrido susidarymą. Paprastai hidrido fazės susidarymas, metalui esant vandenilio dujų aplinkoje, aiškinamas kaip kelių etapų procesas (Jain et al., 2010b). Iš pradžių, Van der Valso jėgos dėka, vandenilio molekulės fiziškai adsorbuojamos ant metalo paviršiaus. Toliau  $H_2$  molekulės skyla į atomus, ir cheminė adsorbicija keičia fizikinę, o vandenilio atomai tarpkristalinėmis briaunomis difunduoja į metalo tūrį. Įprastinėmis sąlygomis  $H_2$  molekulių disociaciją į atomus užtikrina naudojami katalizatoriai (pvz., Pd, Pt), kurie taip pat apsaugo paviršių nuo oksidacijos. Dėl aplinkos poveikio susidaręs oksidų/hidroksidų sluoksnis veikia kaip barjeras, nepraleidžiantis vandenilio atomų gilyn į metalo gardelę. Tačiau naudojant vandenilio dujų plazmą brangūs katalizatoriai nereikalingi, nes tokia plazma susideda ne tik iš neutralių  $H_2$  molekulių, bet ir chemiškai aktyvių vandenilio jonų, atomų, radikalų, elektronų ir fotonų. Procesas vyksta vakuume, todėl likutinių dujų, kurios gali pasyvinti metalo paviršių, koncentracija yra maža. Vandenilio dujų plazmos sąveikos su metalu metu vandenilio jonai gali įsiskverbti į metalo paviršiaus sritį, taip sukurdami tokį dinaminį paviršių, kuriame atsiranda vis nauji keliai vandeniliui skverbti į metalo gardelės tūrį ir sudaryti metalo hidridą.

Pavyzdžiui, termodinaminiu požiūriu  $MgH_2$  susidaryti reikia 30 bar slėgio ir 350–400 °C temperatūros (Jain et al., 2010b). Be to, procesas gana lėtas. Tačiau vykstant Mg dangos hidrinimui vandenilio dujų plazmoje pagal 2.2 skyriuje aptartą metodiką (naudojamą Al miltelių paviršiaus modifikavimui), magnio hidrido užuomazgos buvo stebimos po 3 valandų, o po 5 valandų smailių intensyvumas net padidėjo,  $2\theta = 29^\circ, 35,7^\circ$  ir  $39,8^\circ$ , kurios atitinka (110), (101) ir (200) kristalografines orientacijas (3.1 pav., juodi rutuliukai) (Milcius et al., 2015). Plazmos dėka termodinaminiai reikalavimai gali būti apeiti. Plazmos poveikis inicijuoja vienalaikį defektų, vakansijų ir dislokacijų susidarymą Mg paviršiuje (paviršiaus reljefo pokyčiai), kurie yra papildomi keliai adsorbuotų vandenilio atomų difuzijai į tūrį. Be to, Mg paviršiuje esantis oksido barjeras, kuris slopina vandenilio adsorbicijos kinetiką, yra nuvalomas reaktyvių dalelių sukeltos redukcijos ir energingų jonų fizikinio dulkinimo dėka.

Plazminio hidrinimo metu paviršiuje adsorbuoti vandenilio atomai tarpkristalinėmis ribomis difunduoja į metalo tūrį. Pagrinde šią difuziją sukelia cheminių potencialų skirtumas, o dėl H atomų judėjimo tarpkristalinėmis briaunomis atsiranda mikroįtempiai gardelėje (Pranevičius, 2008). RSD smailių intensyvumų didėjimas rodo kristalinių struktūrų susidarymą, o smailių kampų poslinkis – įtempių atsiradimą. Kol vandenilio koncentracija metalo tūryje nedidelė, susidaro kietasis metalo hidrido tirpalas (H atomai išsidėsto atsitiktine tvarka gardelės tūryje), kuris vadinamas  $\alpha$  faze, ir dažniausiai RSD metodu ši fazė neregistruojama (3.1 pav. po 1

h H<sub>2</sub> plazmoje). Didėjant absorbuotam vandenilio atomų kiekiui bei pasiekus ribinę vertę, α fazė visiškai pereina į kristalinę metalo hidrido fazę (atsiranda RSD smailės) (3.1 pav. po 3 ir 5 h plazmoje).



**3.1 pav.** Mg dangų RSD difraktogramos prieš hidrinimą ir po hidrinimo H<sub>2</sub> dujų plazmoje, kai  $t = 1$  h, 3 h ir 5 h

Vadovaujantis tokiais faziniais Mg dangų pokyčiais po H<sub>2</sub> dujų plazmos poveikio, padaryta prielaida, jog tuo pačiu būdu (taikant 2.2 skyriuje aptartą metodiką) galėtų būti formuojami kitų metalų hidridai. Šiame darbe taip pat buvo siekiama vandenilį įterpti ir išsaugoti aliuminio miltelių struktūroje.

Apskaičiuotas plazmoje esančių sužadintų vandenilio atomų/jonų vidutinis laisvojo lėkio nuotolis siekia 2–3 cm esant 10–13 Pa slėgiui, kuris buvo naudojamas MgH<sub>2</sub> gauti. Tai reiškia, jog vandenilio atomas/jonas, nulėkęs šį atstumą, praranda savo energiją dėl sąveikos su kitomis dalelėmis vakuumo kameroje. Šiuo atveju atstumas tarp bandinio ir magnetrono ( $\approx 10$  cm) buvo didesnis, palyginus su laisvojo lėkio nuotoliu. Tačiau eksperimentų metu Mg bandiniai buvo sėkmingai suhidrinti, o tai rodo, jog vandenilio jonai ir atomai vis tiek pasiekia bandinius esant didesniam atstumui. Kadangi naudojamo magnetrono kuriamo magnetinio lauko linijos nebuvo koncentruotos tik ties katodine jo dalimi, todėl jonizuotų dujų terpė taip pat buvo išplėsta. Atlikti joninės srovės tankio matavimai taip pat rodo jonizuotą dujų aplinką prie bandinio (2.2 skyrius). Verta paminėti, kad Mg, o vėlesniuose eksperimentuose ir Al bandiniai buvo visiškai panardinti ir apgaubti plazmos net ir 8 cm atstumu.

### 3.2. Aliuminio miltelių struktūrinė analizė ir O/H dujų kiekio nustatymas prieš aktyvaciją plazmoje ir po aktyvacijos

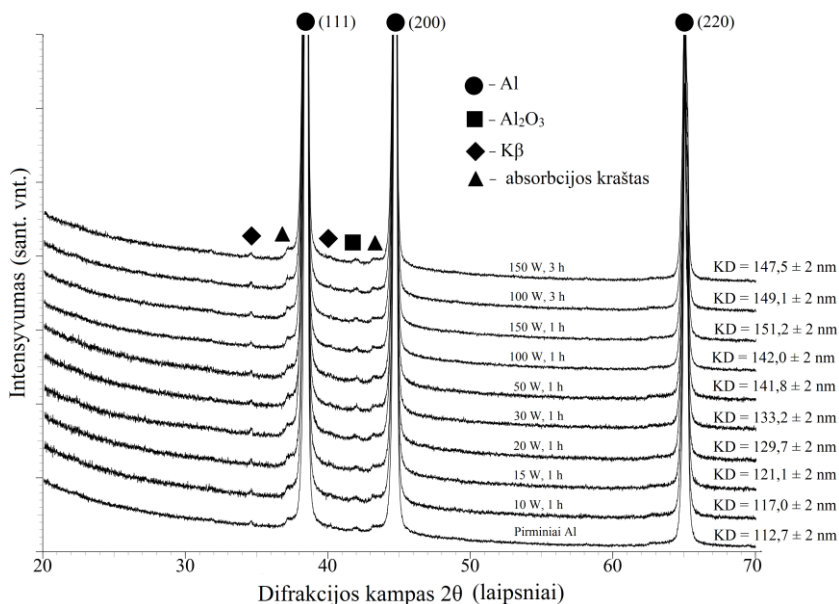
Kaip minėta darbo metodologijos ir tyrimų metodų skyriuje, optimalios Al miltelių modifikavimo plazmoje sąlygos buvo nustatomos eksperimentiškai (keičiant aktyvacijos plazmoje sąlygas). Al miltelių paviršiaus aktyvacija buvo laikoma

sėkminga, kuomet įbėrus miltelius į indą su vandeniu, šie iškart nuskęsta ir pradeda reaguoti, išskirdami vandenilio dujas. Tuo tarpu, jeigu Al milteliai po modifikacijos skęsdavo tik iš dalies arba visai neskęsdavo, buvo keičiami aktyvacijos plazmoje parametrai. Neskęstantys milteliai rodo didelę paviršiaus hidrofobiškumą, o tai tik dar labiau blogina vandens molekulių patekimą ant metalinės Al dalies. Plazmai generuoti visais atvejais buvo pasirinktas 100 mTorr (13 Pa) darbinis vandenilio dujų slėgis. Tokia jonizuotų dujų terpė yra pakankama vykdyti plazminę aktyvaciją. Esant ženkliam mažesniai arba didesniai dujų slėgiui, buvo prarandamas plazmos stabilumas.

Be efektyvaus ir greito aktyvacijos proceso, papildomai buvo siekiama gauti aliuminio hidrido darinius ( $\text{AlH}_3$ ). Šis metastabilus junginys gerokai padidintų vandenilio išeigą (išskiria 1,8 karto didesnį  $\text{H}_2$  kiekį nei grynas Al). Paprastai šiam hidridui susidaryti reikalingas labai didelis vandenilio dujų slėgis ( $\approx 10$  GPa), tam, kad vandenilis galėtų prasiskverbti pro labai tankų aliuminio oksido barjerą. Tačiau tokio technologinio iššūkio būtų galima išvengti naudojant itin reaktyvią plazmos aplinką, kuri galėtų suardyti barjerą arba sukurti kelius, kuriais vandenilio atomai difunduotų į Al tūrį. Tinkamiausias analizės metodas kristalinėms hidrido fazėms nustatyti yra RSD analizė, kuri buvo atliekama po kiekvienos aktyvacijos plazmoje. Tuo tarpu O/H dujų analizatorius – vienintelis metodas, kuriuo tiesiogiai buvo galima nustatyti vandenilio masės pokyčius bandiniuose ir papildyti RSD rezultatus, atsakant į klausimą, ar vandenilis buvo įterpiamas į Al gardelės tūrį plazmos poveikio metu.

Aliuminio miltelių modifikavimas pradėtas nuo paprasčiausio panardinimo į vandenilio dujų plazmą eksperimento. Al milteliai buvo patalpinti į nuo vakuumo kameros izoliuotą, nerūdijančio plieno padėklą, prie kurio prijungta aukšta impulsinė įtampa. 3.2 pav. pateiktos pirminių nemodifikuotų Al miltelių ir modifikuotų po plazminio nardinimo RSD difraktogramos. Milteliai buvo modifikuojami keičiant impulsinio įtampos šaltinio galią nuo 10 iki 150 W. Visais atvejais plazmos poveikio trukmė buvo 1 h bei papildomai atlikti 3 h trukmės eksperimentai, esant 100 W ir 150 W galiai. Tačiau, kaip matyti iš difraktogramų, struktūrinių ar fazinių pokyčių nebuvo nustatyta po  $\text{H}_2$  dujų plazmos poveikio.  $\text{AlH}_3$  fazė ar kietas tirpalas taip pat nesusidarė. Visose difraktogramose nustatytos intensyvios kubinės orientacijos Fm-3m (225) aliuminio smailės, kai  $2\theta = 38,3^\circ, 44,7^\circ$  ir  $65,1^\circ$ , atitinkamai kristalografinėms plokštumoms Al (111), Al (200) ir Al (220). Gautų smailių intensyvumai ir padėtys išliko nepakitusios nepriklausomai nuo pasirinktos šaltinio galios. Difraktogramose taip pat pažymėtos nedidelės smailės, kurios priskiriamos  $\text{K}\beta$  spinduliutei, ir rentgeno spindulių absorbcijos kraštai, atsiradę dėl būtino Ni filtro naudojimo matavimo metu. Neintensyvi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  smailė buvo būdinga tiek nemodifikuotiems, tiek plazmoje modifikuotiems bandiniams (3.2 pav. juodas kvadratas). Šis oksidas galėjo susidaryti dėl ilgalaikio atmosferoje esančio deguonies poveikio Al milteliams. Kaip bebūtų, plazmos poveikis jo neredukavo. Naudojant TOPAS programinį paketą, kiekvienai difraktogramai buvo skaičiuojami aliuminio fazės kristalitų dydžiai (3.2 pav., KD – kristalitų dydis). Pirminių Al miltelių vidutinis kristalitų dydis buvo 113 nm ir jis palaipsniui didėjo kartu su didinama plazmos išlydžio galia, iki apytiksliai 150 nm. Tačiau kubinės gardelės parametras  $a$  visais atvejais išliko vienodas – 4,048 Å su nedideliais svyravimais  $\pm 0,001$  Å.





**3.2 pav.** Al miltelių difraktogramos po panardinimo į H<sub>2</sub> dujų plazmą, keičiant išlydžio galią nuo 10 iki 150 W

Plazminio poveikio metu temperatūra matuota pritvirtinta prie bandinio termopora. Atsižvelgiant į nustatytą galią, temperatūra plazmoje didėjo nuo 80 °C (10 W, 1 h) iki 203 °C (150 W, 1 h ir 3 h) (3.1 lentelė). Panašu, jog būtent temperatūra nulėmė kristalitų dydžio augimą. Didinant galią temperatūros padidėjimą sukėlė intensyvesnis dalelių srautas krintantis į Al miltelius. Atlikus išsiskiriančių O/H dujų kiekybinę analizę, pirminiuose Al milteliuose nustatytas 2,7176 % deguonies ir 0,3142 % vandenilio kiekis pagal masę. Deguonis rodo plono oksido sluoksnio egzistavimą Al paviršiuje. Tuo tarpu vandenilis yra susijęs su paviršiuje esančiu papildomai adsorbuotu hidroksido sluoksniu (dėl aplinkos atmosferos poveikio). Visais atvejais buvo stebimas vandenilio kiekio bandiniuose sumažėjimas (3.1 lentelė). Taigi, iš dalies galima teigti, jog proceso metu vyko plazmos sukeltas Al miltelių paviršiaus valymas (OH grupių desorbcija), o ne hidrinimo procesas. Nepaisant to, dujų analizatorius negali atskirti, kuri vandenilio dalis yra adsorbuota ant paviršiaus OH formoje, o kuri yra įsiterpusi ir įkalinta paviršiaus struktūroje, todėl nors ir sumažėjęs, bet vis tiek po plazmos poveikio matuojamas vandenilio kiekis neleidžia visiškai atmesti tikimybės, jog dalis vandenilio įsiskverbia į paviršinį Al sluoksnį ir ten užsilaiko. Vykstant paviršiaus erozijai vandenilio reaktyvioje aplinkoje, aktyvūs vandenilio atomai reaguoja su paviršiuje esančiomis OH grupėmis, susidaro H<sub>2</sub>O molekulės, kurios lengvai pašalinama nuo paviršiaus atgal į vakuumą. Deguonies kiekis išliko panašus arba sumažėjęs, kuomet plazmos išlydžio galia buvo ≤ 50 W. Didinant galią iki 100 W ir 150 W, deguonies kiekis bandiniuose pradėjo augti. Greičiausiai taip atsitiko dėl padidėjusios temperatūros inicijuoto oksidacijos proceso. Aukštesnėje temperatūroje papildomą deguonį Al milteliai galėjo prisijungti

iš likutinių dujų kameroje arba dėl nepakankamo atvėsimo prieš ištraukiant bandinius iš vakuomo kameros į atmosferą.

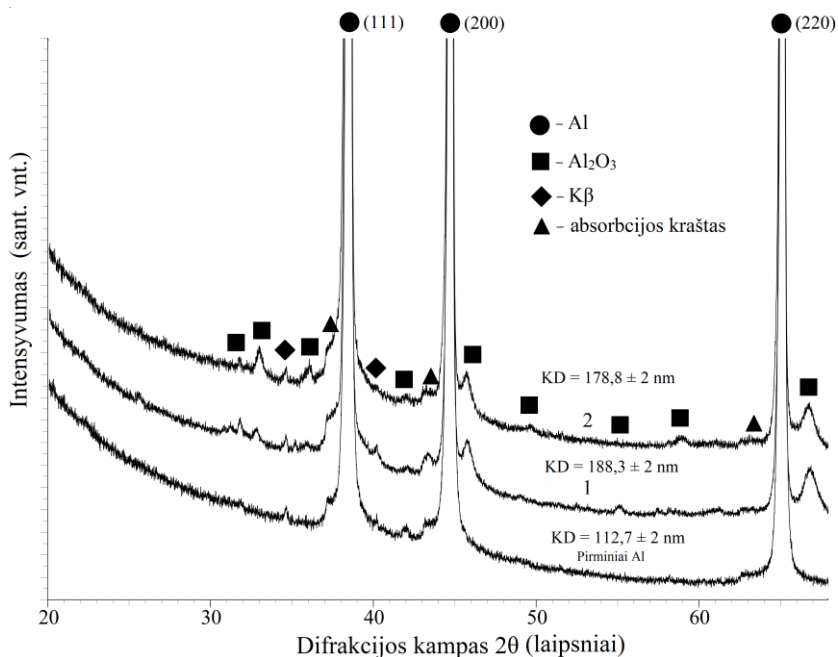
Šios eksperimentų grupės miltelius įberus į vandenį, modifikuoti Al milteliai elgdavosi taip pat kaip pirminiai ir beveik nesukęsdavo arba nusukęsdavo tik labai nedidelę jų dalis. Tai rodo, jog Al paviršius netapo pakankamai aktyviu. Geras Al miltelių paviršiaus hidrofiliškumas yra vienas pagrindinių reikalavimų, norint gauti efektyvią Al ir vandens reakciją. Taigi, šios eksperimentų grupės rezultatai netenkina, todėl aktyvacijos, naudojant plazminį nardinimą, buvo atsisakyta. Greičiausiai vienas pagrindinių trūkumų naudojant plazminį nardinimą buvo nepakankamas jonizuotų dalelių srautas, krintantis į bandinio paviršių. Tokiu būdu aktyvuojama tik ta miltelių dalis, kuri buvo sąlytyje su plazma, o Al dalelės, uždengtos kitomis dalelėmis, (esančios bandinio laikiklio dugne) liko neaktyvuotos.

**3.1 lentelė.** O/H dujų analizė bandiniuose po plazminio nardinimo proceso ( $T_p$  – plazmos temperatūra prie bandinio)

Bandinys	Masė g	O m. %	O paklaida	H m. %	H paklaida
Pirminiai Al	0,05	2,7176	±0,5 %	0,3142	±2 %
10 W, 1 h, $T_p = 80\text{ }^\circ\text{C}$	0,05	2,5382		0,1993	
15 W, 1 h, $T_p = 102\text{ }^\circ\text{C}$	0,05	2,6648		0,1761	
20 W, 1 h, $T_p = 117\text{ }^\circ\text{C}$	0,05	2,8406		0,1781	
30 W, 1 h, $T_p = 130\text{ }^\circ\text{C}$	0,05	2,4594		0,2009	
50 W, 1 h, $T_p = 140\text{ }^\circ\text{C}$	0,05	2,1554		0,1871	
100 W, 1 h, $T_p = 180\text{ }^\circ\text{C}$	0,05	3,2925		0,1335	
150 W, 1 h, $T_p = 203\text{ }^\circ\text{C}$	0,05	3,3433		0,1296	
100 W, 3 h, $T_p = 180\text{ }^\circ\text{C}$	0,05	3,2861		0,1221	
150 W, 3 h, $T_p = 203\text{ }^\circ\text{C}$	0,05	3,3772		0,1181	

Vėlesni aktyvacijos eksperimentai vykdyti naudojant magnetroną (kaip plazmos generavimo šaltinį), kuriuo gaunamas koncentruotesnis ir intensyvesnis į bandinį krintančių, vandenilio plazmoje egzistuojančių, dalelių srautas.

Buvo bandoma modifikuoti Al miltelius, juos pabėrus ant magnetrono katodo, tikintis labai didelio krintančių jonizuotų dalelių (protonų) intensyvumo. Gautos RSD difraktogramos pateiktos 3.3 pav. 1 ir 2 bandiniai modifikuoti tomis pačiomis sąlygomis, tačiau 2 bandinio atveju eksperimento pradžioje katodas, su jame esančiais Al milteliais, buvo bombarduojamas argono jonais iš plazmos (100 W, 15 min), siekiant nuvalyti katodo paviršių, prieš įleidžiant vandenilio dujas ir uždegant plazmą. Tačiau gautose RSD difraktogramose, be jau žinomų smailių, nustatytos dar 8 papildomos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  smailės (3.3 pav., pažymėtos kvadratais). Panašu, jog deguonis, adsorbuotas katodo paviršiuje, vykstant plazminiam procesui yra nudulkinamas ir sąveikauja bei lengvai sudaro cheminius ryšius su Al milteliais. 1 ir 2 bandinių atvejais gauti kristalitai buvo atitinkamai 188,3 nm ir 178,8 nm. Kaip anksčiau buvo minėta, didėjantis kristalitų dydis gali būti siejamas su didėjančia temperatūra. Deja, bet temperatūros išmatuoti katodo paviršiuje plazminio proceso metu buvo neįmanoma. Tad šiuo atveju remiantis kristalitų dydžiais galima tik spėti, jog temperatūra Al miltelių paviršiuje siekė arba viršijo  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , o tai paskatino oksidacijos procesą.



**3.3 pav.** Pirminių ir modifikuotų ant magnetrono katodo Al miltelių difraktogramos. 1 kreivė – vandenilio plazmos poveikis 250 W ( $I = 1$  A), 1 h be pavalymo; 2 kreivė – 100 W ir 15 min pavalymas argonu ir vandenilio plazmos poveikis 250 W ( $I = 1$  A), 1 h

O/H dujų analizatorius abiem atvejais parodė daugiau nei 3 kartus sumažėjusį vandenilio kiekį ir beveik du kartus padidėjusį deguonies kiekį bandiniuose, nuo  $\approx 2,7\%$  iki  $\approx 4,9\%$  (3.2 lentelė). Taigi, vandenilio atomai ir šiuo atveju nebuvo įterpiami į Al struktūrą arba labai maža dalis įterpiama į paviršinį sluoksnį. Aliuminio milteliai buvo labai oksiduoti ir netinkami vykdyti reakciją su vandeniu. Kaip buvo minėta anksčiau, oksido sluoksnis veikia kaip barjeras vandens molekulėms, todėl gautos RSD smailės ir deguonies kiekio padidėjimas rodo, jog šis barjeras dar labiau sutvirtėjo. Be to, po plazminio poveikio miltelių spalva vizualiai pasikeitė iš pilkos į juodą, o tai gali būti siejama su papildomu plonu anglies sluoksnio atsiradimu Al miltelių paviršiuje. Šiuo atveju anglis taip pat galėjo atsirasti katodo nusivalymo metu.

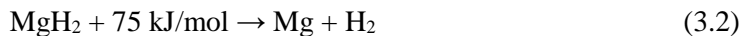
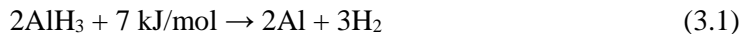
**3.2 lentelė.** O/H dujų analizė bandiniuose, modifikuotuose ant magnetrono katodo

Bandinys	Masė g	O m. %	O paklaida	H m. %	H paklaida
Pirminiai Al	0,05	2,7176	±0,5 %	0,3142	±2 %
250 W, 1 h be Ar	0,05	4,8562		0,0924	
250 W, 1 h su Ar	0,05	4,9421		0,0785	

Efektyviausias Al miltelių aktyvacijos procesas gautas pagal ankstesniame skyriuje pateiktą eksperimentinę metodologiją, kuomet Al bandiniai buvo modifikuojami iš viršaus nukreiptu magnetronu, laikantis tam tikro atstumo. Be to, kaip parodė Al miltelių modifikavimo ant katodo rezultatai, kiekvieną kartą prieš pradėdant aktyvacijos procesą, būtina nuvalyti adsorbuotus oksidų ir anglies junginius nuo magnetrono katodo paviršiaus. Čia valyta taip pat argono jonais. Tačiau šiuo

atveju, siekiant išvengti Al miltelių oksidacijos valymo proceso metu (desorbuoti deguonies atomai gali sudaryti cheminius ryšius su Al ir taip sustiprinti oksido barjerą), Al milteliai, esantys laikiklyje, buvo uždengti ir atskirti nuo Ar dujų plazmos, naudojant sklendę.

Temperatūra yra vienas esminių veiksnių, lemiančių aliuminio hidrido (AlH<sub>3</sub>) susidarymą. Lyginant su MgH<sub>2</sub>, aliuminio hidridui skilti užtenka beveik 10 kartų mažesnio energijos kiekio (Graetz et al., 2011; Zaluska et al., 1999):

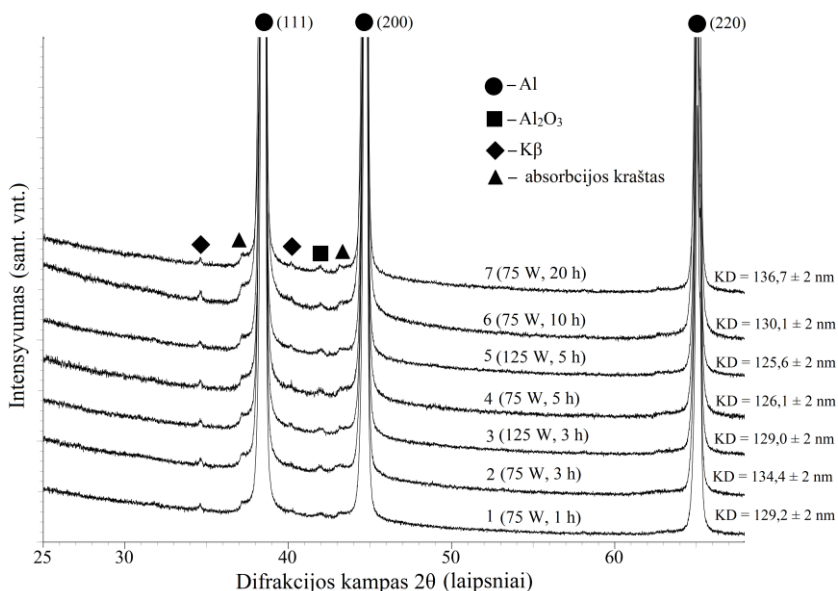


Taigi, AlH<sub>3</sub> skilimas galimas nuo 60 iki 120 °C (MgH<sub>2</sub> skyla apie 300 °C). Be to, plazminio proceso metu išspinduliuojama ultravioletinė šviesa (aktyvūs fotonai) papildomai gali paspartinti AlH<sub>3</sub> skilimo kinetiką, kai sugertas UV fotonas sukuria vakansijas ir atpalaiduoja AlH<sub>3</sub> gardelę, taip pagreitindamas vandenilio desorbciją iš struktūros (sinerginis efektas) (Gabis et al., 2012). Todėl per aukšta plazmos temperatūra gali būti viena priežasčių, kodėl nesusidaro AlH<sub>3</sub> fazė H<sub>2</sub> dujų plazmos poveikio metu. Tikėtina, jog vienu metu vyksta hidrido sintezės ir skilimo procesai, greičiausiai paviršiuje, nes būtent šio emisinio sluoksnio savybės yra labiausiai keičiamos plazmos poveikio metu. Būtent šiame sluoksnyje vyksta intensyvi vandenilio atomų migracija, lydima adsorbcijos, desorbcijos defektų atsiradimo ir relaksacijos procesų. Vandenilio dujų plazmos poveikio temperatūra gali būti mažinama, mažinant išlydžio galią arba didinant atstumą tarp magnetrono ir bandinio. Todėl šio eksperimento metu pasirinktos mažiausios įmanomos galios, kurioms esant plazma dar neužgęsta, ir visais atvejais vienodas 8 cm atstumas tarp Al bandinio ir magnetrono.

Gautos RSD difraktogramos pateiktos 3.4 pav. Pasirinkta 75 W išlydžio galia ir keičiama vandenilio plazmos poveikio trukmė  $t = 1 \text{ h}; 3 \text{ h}; 5 \text{ h}; 10 \text{ h}$  ir 20 h. Taip pat 3 h ir 5 h trukmės eksperimentai buvo atlikti išlydžio galią padidinus iki 125 W, siekiant didesnio plazminės apšvitos intensyvumo. Visais atvejais išmatuota temperatūra prie bandinio paviršiaus proceso metu buvo žemesnė nei 100 °C, tačiau vis tiek aukštesnė nei 60 °C (3.3 lentelė), o tai viršija aliuminio hidrido skilimo ribinę temperatūrą. Žemesnė temperatūra galėtų būti gauta dar labiau padidinus atstumą tarp bandinio ir magnetrono, tačiau būtų susiduriama su per mažu vandenilio jonų/atomų kiekiu, pasiekiančiu bandinį.

Iš 3.4 pav. pateiktų difraktogramų matyti, kad RSD analizė neregistravo struktūrinių pokyčių ar naujų fazių susidarymo. Tačiau kaip ir ankstesniuose eksperimentuose, buvo stebimas nežymus kristalitų dydžių augimas nuo 113 nm iki apytiksliai 130 nm.

Dujų analizatoriumi matuojant išsiskyrusių iš modifikuotų bandinių deguonies ir vandenilio kieki, buvo stebimi tarpusavyje nekoreliuojantys ir nereikšmingi deguonies kiekio pokyčiai bei beveik 3 kartus sumažėjęs vandenilio kiekis, susijęs su anksčiau minėtais plazminio poveikio sukeltais paviršiaus pokyčiais (3.3 lentelė). Kadangi modifikuojami Al milteliai net po 20 valandų neabsorbavo vandenilio į tūrį, galima teigti, jog nedidelis kristalitų dydžio augimas buvo temperatūros plazmoje rezultatas.



**3.4 pav.** Al miltelių, modifikuotų po magnetronu (atstumas 8 cm) H<sub>2</sub> dujų plazmoje, RSD difraktogramos, naudojant 75 W ( $I = 0,3$  A) ir 125 W ( $I = 0,5$  A) plazminio išlydžio galią ir keičiant poveikio trukmę nuo 1 h iki 20 h

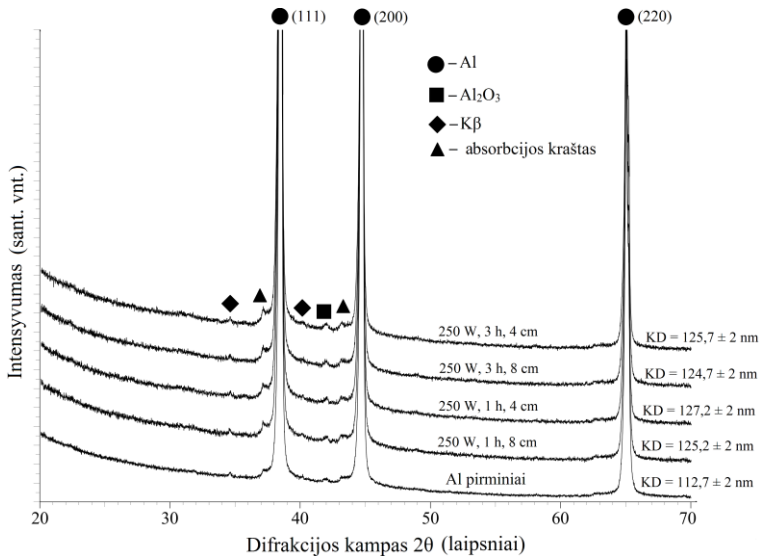
**3.3 lentelė.** O/H dujų analizė bandiniuose, modifikuotuose po magnetronu per tam tikrą atstumą ( $T_p$  – plazmos temperatūra prie bandinio)

Bandinys	Masė g	O m. %	O paklaida	H m. %	H paklaida
Pirminiai Al	0,05	2,7176	±0,5 %	0,3142	±2 %
Mažesnė magnetrono galia ( $I = 0,3-0,5$ A)					
75 W, 1 h, 8 cm $T_p = 75$ °C	0,05	2,1255	±0,5 %	0,1103	±2 %
75 W, 3 h, 8 cm $T_p = 75$ °C	0,05	2,7045		0,1054	
125 W, 3 h, 8 cm $T_p = 93$ °C	0,05	2,4601		0,1077	
75 W, 5 h, 8 cm $T_p = 75$ °C	0,05	2,3433		0,1089	
125 W, 5 h, 8 cm $T_p = 93$ °C	0,05	2,1302		0,1184	
75 W, 10 h, 8 cm $T_p = 75$ °C	0,05	2,5582		0,1148	
75 W, 20 h, 8 cm $T_p = 75$ °C	0,05	2,4862		0,1177	
Didesnė magnetrono galia ( $I = 0,7-1$ A) ir keičiamas atstumas					
250 W, 3 h, 4 cm, $T_p = 112$ °C	0,05	2,7537	±0,5 %	0,1193	±2 %
250 W, 3 h, 8 cm, $T_p = 100$ °C	0,05	2,4462		0,1068	
250 W, 1 h, 4 cm, $T_p = 112$ °C	0,05	2,7233		0,1201	
250 W, 1 h, 8 cm, $T_p = 100$ °C	0,05	2,6779		0,1179	

Padidinus magnetrono generuojamos H<sub>2</sub> plazmos išlydžio galią iki maksimalios 250 W vertės, Al miltelių modifikavimas buvo atliekamas keičiant plazmos poveikio trukmę (1 h ir 3 h) ir atstumą iki magnetrono (4 cm ir 8 cm). Gautos RSD difraktogramos pateiktos 3.5 pav. Kaip ir ankstesniuose eksperimentuose, fazinių pokyčių nebuvo aptikta. Kristalitų dydis padidėjo nuo pradinės 113 nm vertės iki vidutiniškai 125 nm (patikimumo rodiklis  $R_{wp} \approx 4$ ). Nepaisant keičiamų aktyvacijos

sąlygų, smailių pločiai ir intensyvumai buvo beveik identiški, o gardelės parametras  $a = 4,048 \text{ \AA}$  kito  $\pm 0,002 \text{ \AA}$  ribose. Verta paminėti, kad šiuos nedidelius skirtumus iš dalies lemia instrumentinės difraktometro paklaidos. Buckley ir kt. tyrė vandenilio įterpimą į aliuminio foliją, tačiau atlikus RSD analizę ir apskaičiavus gardelės parametą, šis išlikdavo nepakitęs arba pakisdavo tik labai nežymiai (pokytis  $10^{-4}$  eilės) (Buckley et al., 2002). Šie rezultatai nekoreliavo su kitų kubinės kristalinės orientacijos (*fcc*) metalų hidrinimu, kurių kristalinė gardelės tūris išsiplėsdavo apytiksliai  $2,9 \text{ \AA}^3$  vandenilio atomui. Kaip bebūtų, autoriai šį mažą pokytį siejo su vandenilio–vakansijų grupių (H–Va) atsiradimu Al paviršiniuose sluoksniuose, iš kur galima H atomų difuzija į tūrį, o didėjant įterptam H–Va kiekiui, šios aglomeruoja į stambesnius, todėl gali būti stebimas vandenilio burbuliukų susidarymas (Buckley et al., 2001). Be to, ne tik krintantys  $H^+$  jonai, bet ir kiekvienas difundavęs vandenilio atomas vidutiniškai sukuria 30 papildomų vakansijų paviršiuje. Vėliau Xie ir kt. pateikė modelį, kuriuo taip pat patvirtino, jog intensyvus vandenilio jonų/atomų srautas metalo paviršiuje gali inicijuoti taškinių defektų ir vakansijų atsiradimą (Xie et al., 2016).

Temperatūra prie bandinio laikiklio nežymiai priklausė tik nuo keičiamo atstumo tarp bandinio ir magnetrono,  $100 \text{ }^\circ\text{C} - 8 \text{ cm}$  ir  $112 \text{ }^\circ\text{C} - 4 \text{ cm}$  (nors joninės srovės tankis skyrėsi beveik 2 kartus) (3.3 lentelė). Dėl savo terminio stabilumo  $MgH_2$  sintezė vandenilio dujų plazmoje yra gerokai palankesnis procesas, palyginti su  $AlH_3$  sinteze. Be to, vandenilio tirpumas magnyje yra keliomis eilėmis didesnis nei aliuminyje (Pranevicius et al., 2004). Todėl ateityje rekomenduotina hidrinimo eksperimento metu bandyti šaldyti Al bandinio padėklą su milteliais iki temperatūrų, artimų  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  arba žemesnių. Tuo tikslu galėtų būti naudojamas skystas azotas ( $T = 77 \text{ K}$ ).



**3.5 pav.** Pirminių ir  $H_2$  plazmoje modifikuotų Al miltelių RSD difraktogramos, naudojant maksimalią 250 W galią ir keičiant poveikio trukmę,  $t = 1 \text{ h}$  ir  $3 \text{ h}$ , bei atstumą tarp bandinio ir magnetrono,  $d = 4 \text{ cm}$  ir  $8 \text{ cm}$

3.3 lentelėje pateikti O/H dujų analizatoriaus rezultatai, kaip ir anksčiau, rodė tik vandenilio kiekio mažėjimo tendenciją. Kaip minėta, šis mažėjimas gali būti siejamas tiek su paviršiuje adsorbuotų OH grupių ir C–H junginių nuvalymu, nes vandenilio dujų plazma pasižymi ypač geromis redukcinėmis savybėmis, tiek su nedideliu kiekiu vandenilio, įterpto į paviršinį Al miltelių sluoksnį. Pagrindiniai H atomų patekimo keliai (difuzijos kanalai) į paviršinį Al sluoksnį yra siejami su plazmos dalelių sukeltais defektais paviršiuje.

Naudojant didžiausią įmanomą magnetrono galią (250 W), gerokai padidėja aktyvių dalelių iš plazmos, krintančių į bandinį, intensyvumas. Tokiomis sąlygomis modifikuoti Al milteliai parodė didesnį paviršiaus drėkinimą (tuo pačiu ir padidėjusią paviršiaus energiją), o įbėrus į vandenį, milteliai tuoj pat nuskęsdavo ir aktyviai reaguodavo su vandens molekulėmis. Naudojant mažiausią vandenilio plazmos išlydžio galią (75 W), Al milteliai kurį laiką laikydavosi vandens paviršiuje ir tik tuomet visiškai nuskęsdavo. Be to, tiriant Al miltelių aktyvumą vandenyje pastebėta, jog vandenilio išėiga sumažėja beveik 25 %, kuomet magnetrono plazminio išlydžio galia sumažinama nuo 250 iki 75 W, esant 8 cm atstumui.

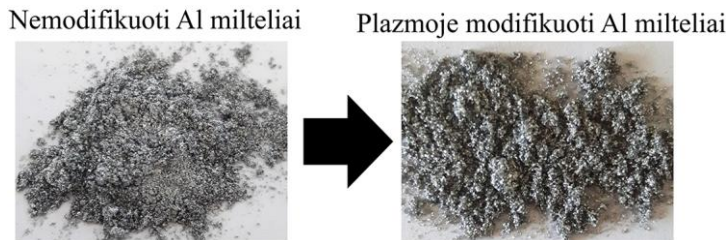
Todėl tolesnėje rezultatų analizėje pasirinkta naudoti maksimalia magnetrono galia modifikuotus aliuminio miltelius (keičiant poveikio trukmę ir atstumą iki magnetrono), kurie užtikrina geriausią reakcijos su vandeniu kinetiką ir didžiausią vandenilio išėigą.

Šiame etape RSD analizė ne tik neregistravo jokių ryškių pokyčių, bet ir nepadėjo nustatyti Al aktyvacijos plazmoje mechanizmo. Tiriant bandinius O/H dujų analizatoriumi gaunamas bendras vandenilio kiekis bandiniuose, todėl neįmanoma atsakyti, kiek vandenilio yra difundavę į Al paviršių. Taip pat be specifinių tyrimų, kurių nebuvo galimybės atlikti, negalima atsakyti, kaip išoriniame paviršiuje pasiskirsto vandenilio–vakansijų grupės ir difundavę jų aglomeratai. Pradžioje su vandenilio kiekio nustatymo problema buvo susidūrę Buckley ir Birnbaum (Buckley et al., 2002). Tačiau vėliau nuvalę vandenilio plazmoje paveiktą Al paviršių prieš matavimą, jie gavo, jog visgi labai mažas vandenilio kiekis, iki 1000 ppm, įsiterpė į Al folijos paviršinius sluoksnius. Apibendrinant visų eksperimentų O/H analizės rezultatus bei remiantis kitų autorių darbais galima daryti prielaidą, jog likutinė (sumažėjusi) matuojamo vandenilio kiekio dalis yra dėl naujo restruktūrizuoto hidroksido sluoksnio susidarymo bandinio ištraukimo iš vakuumo kameros metu (kuomet OH prisijungia iš aplinkos) bei labai mažos koncentracijos vandenilio atomų, įsiterpusių į patį modifikuojamą Al miltelių paviršių sąveikos su plazma metu.

Taigi, vandenilio atomai/jonai yra labai mažos dalelės, kurios potencialiai gali sukelti pokyčius tik pačiame viršutiniame metalo dalelių sluoksnyje, kur Al ribojasi su natūraliai susidariusia oksido plėvele (keli atominiai monosluoksniai). Tačiau, jeigu aktyvios vandenilio dalelės keičia tik patį paviršių, nekeisdamos tūrinės gardelės struktūros (medžiagos savybių), tuomet šių pakitimų RSD analizės metodas nepastebėtų. Kadangi šiuo metodu gaunama informacija iš kur kas gilesnio medžiagos tūrio (nuo kelių iki kelių šimtų mikrometrų), todėl būtina taikyti kitus paviršiaus analizės būdus su geresne skiriamąja geba.

### 3.3. Pirminių ir plazmoje modifikuotų aliuminio miltelių paviršiaus morfologijos ir elementinės sudėties tyrimai

Iš pirmo žvilgsnio, aliuminio milteliai po aktyvacijos plazmoje vizualiai niekuo nesiskyrė nuo pirminių, nmodifikuotų Al miltelių. Abiem atvejais tai buvo smulki pilka pudra, kaip parodyta 3.6 pav. Metalų dalelių aglomeracijų taip pat nebuvo pastebėta.



3.6 pav. Nemodifikuotų ir plazmoje modifikuotų aliuminio miltelių nuotraukos

Al miltelių paviršiaus morfologija buvo tiriama skenuojančiu elektroniniu mikroskopu, siekiant nustatyti plazmos sukeltus paviršiaus pakitimus, kurie galėtų turėti įtakos tolesniam Al ir vandens reakcijos mechanizmui. Be cheminės prigimties procesų sukeltų pokyčių (cheminė erozija, H–vakansijų atsiradimas), fizikinis paviršiaus bombardavimas H jonais iš plazmos gali keisti paviršiaus reljefą ir papildomai pagerinti paviršiaus hidrofiliškumą. Be to, vandenilio atomai/jonai gali palengvinti apsauginio oksido sluoksnio atskyrimą nuo metalų ar jų lydinių. Įprastai daug vandenilio turinti aplinka sukelia nepageidaujamų defektų atsiradimą įvairiose metalinėse konstrukcijose, naudojamose elektrinėse bei naftos chemijos gamyklose (Li et al., 2017). Tačiau eksperimentų vandenilio plazmoje metu atsiradę defektai galėtų pagerinti Al ir vandens reakcijos kinetiką dėl atvertų papildomų kelių vandens molekulėms gryno metalo link.

Nemodifikuotų Al miltelių paviršiaus nuotraukos pateiktos 3.7 pav., a–c. Tuo tarpu paviršiaus vaizdai po aktyvacijos plazmoje, esant vienodai rusenančio išlydžio galiai (250 W), pateikti 3.7 pav., kai: aktyvacijos trukmė 1 h, o atstumas tarp bandinio ir magnetrono 8 cm (d–f) ir 4 cm (g–i); aktyvacijos trukmė 3 h, o atstumas – 8 cm (j–l) ir 4 cm (m–o). Kiekvienu atveju pateikta po tris nuotraukas, kurios atitinka skirtingus didinimus (mastelio juostos 100  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  ir 3  $\mu\text{m}$ ).

Palyginus prieš modifikavimą ir po modifikavimo, kuomet mastelis 100  $\mu\text{m}$ , Al dalelių forma neatrodo pakitusi. Visuose bandiniuose aiškiai matyti netaisyklingų formų dalelės, kurių dydis kinta nuo  $10 \pm 5 \mu\text{m}$  iki  $80 \pm 20 \mu\text{m}$ . Dalelių dydis įvertintas apytiksliai, matuojant mažiausias bei didžiausias randamas Al daleles. Koks Al dalelių pasiskirstymas pagal dydžius iš SEM nuotraukų atsakyti beveik neįmanoma.

Nemodifikuotų Al miltelių paviršius yra ganėtinai lygus ir pasižymi tik nedideliais paviršiaus reljefo netolygumais (3.7 pav., b–c). Lyginant skirtingais parametrais aktyvuotus Al miltelius tarpusavyje, ryškių morfologinių skirtumų ir dėsningumų nebuvo nustatyta (3.7 pav., d–o). Tuo tarpu lyginant su nmodifikuotais Al milteliais, tam tikrose vietose buvo galima ne tik išvelgti pakitimus reljefo, kuris tampa banguotesnis ir kai kur įtrūkęs (3.7 pav., e, k, n), bet ir stebėti susidariusius

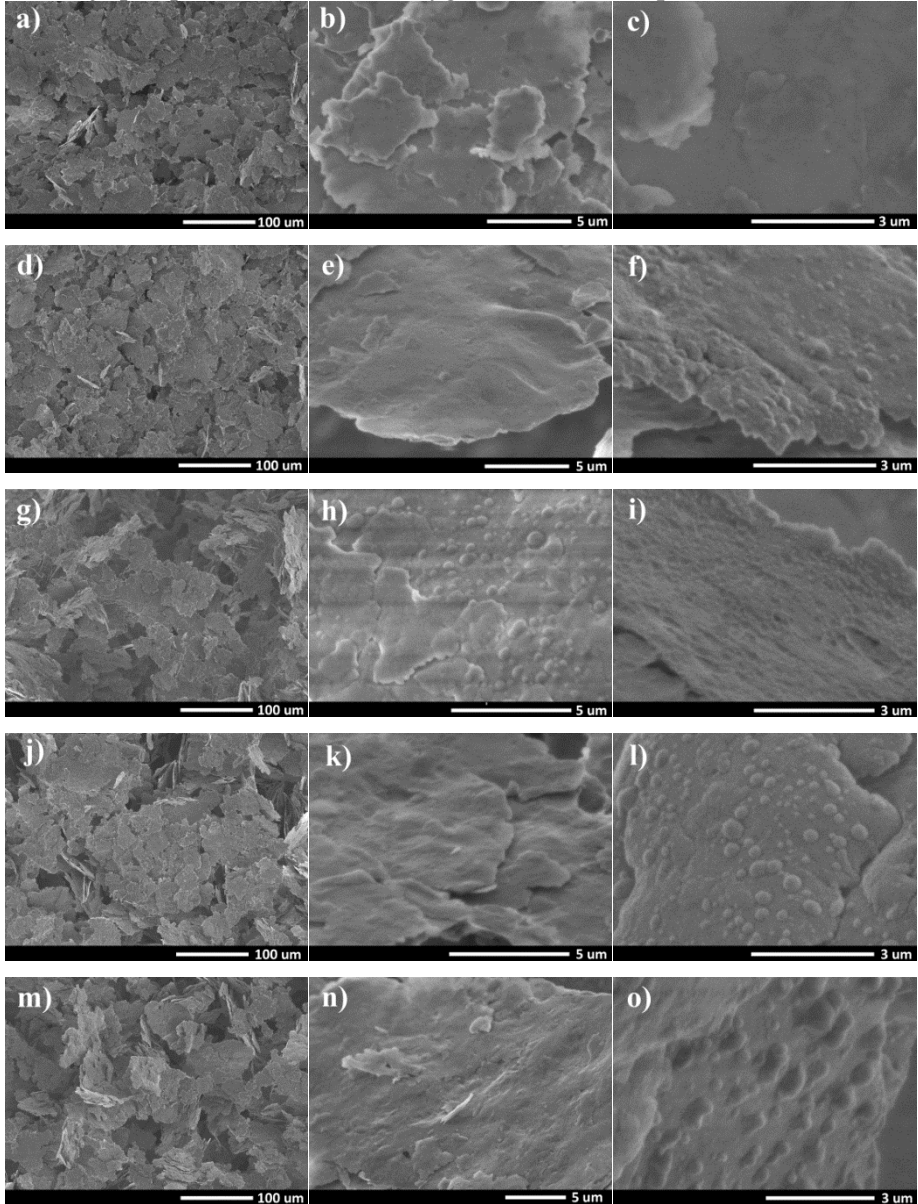


burbulus paviršiuje (3.7 pav., f, h, i, l, o). Šių burbulų skersmuo kinta nuo 100 iki 500 nm. Svarbu pabrėžti, jog stebimi mikroįtrūkimai, reljefo pakitimai ir burbulai Al milteliuose buvo pasiskirstę nehomogeniškai (t. y. randami ne ant kiekvienos Al dalelės). Po modifikavimo plazmoje didžioji dalis Al dalelių buvo beveik nepakitusių ir tik atsitiktinai randamos dalelių krūvos su paviršiuje iškilusiais burbulais.

Vandenilis gali inicijuoti defektų, įdubimų ir burbulų susidarymą (Li et al., 2017). Taip pat yra puikiai žinoma, jog plazminės apšvitos metu vandenilio atomai, prasiskverbę pro oksido plėvelę, gali jungtis tarpusavyje sudarydami molekules (Milcius et al., 2005). Be to, kaip minėta literatūros apžvalgoje, dėl labai mažo vandenilio tirpumo aliuminyje vandenilis sunkiai sudaro ryšius su Al atomais, todėl kaupiasi defektuose ir metalo–oksido riboje, o susikaupus pertekliniam vandenilio kiekiui, vidinis slėgis išstumia paviršinių sluoksnį, suformuodamas nedidelius burbuliukus. Susikaupus dar daugiau vandenilio, gretimai esantys maži burbuliukai gali susijungti į didesnius. Toks burbulų susidarymo mechanizmas yra siejamas su vandenilio–vakansijų porų atsiradimu paviršiniuose Al sluoksniuose (Xie et al., 2016). Vandenilio atomų/jonų ir elektronų poveikio dėka modifikuojamo paviršiaus atomai išstumiami iš gardelės padėčių, sukuriant laisvas vakansijas. Todėl hidrinami metalai yra linkę turėti didelį vakansijų kiekį nepriklausomai nuo pasirinkto hidrinimo metodo (Xie et al., 2016). Kaip buvo paminėta, sąveikos su vandenilio plazma metu vandenilio atomai stabilizuoja šias vakansijas dėl ryšio energijos padidinimo ir sukuria nemažą kiekį nevienodai Al paviršiniuose sluoksniuose pasiskirsčiusių H–Va porų ir jų klasterių (Li et al., 2017). Aukštesnėje nei 100 °C temperatūroje (plazmoje  $\geq 100$  °C) šios poros yra metastabilios, todėl vandenilio atomai gali palikti vakansijas laisvas ir tarpkristalinėmis ribomis difunduoti ir kauptis metalo–oksido riboje. Vandenilio atomai H, susidūrę tarpusavyje, jungiasi į vandenilio molekules H<sub>2</sub>. Burbulai susidaro, kai pasiekiamas kritinis slėgis, galintis iškelti oksido sluoksnį į paviršių. Tarpkristalinėse ribose vandenilio atomų judrumas daug didesnis nei H–Va porų, todėl vandenilis greitai gali difunduoti išilgai paviršiaus taip susilpnindamas ar nutraukdamas paviršiaus atomų ryšius (metalas–deguonis) ir padarydamas jį dinamišku, kur išlaisvinti metalo atomai taip pat gali difunduoti ir keisti savo vietą (Xie et al., 2015). Kita vertus, vandenilis, prasiskverbęs pro oksido plėvelę ir sukeldamas tokius intensyvius dinامينius pokyčius paviršiniame sluoksnyje, gali neformuoti burbulų ir nesukelti akivaizdžių paviršiaus morfologijos pakitimų. Todėl tai viena priežasčių, kodėl SEM stebimi paviršiaus pakitimai buvo pasiskirstę nevienodai visose dalelėse arba nestebimi visai. Nors Al miltelių morfologija iš dalies pakinta, tačiau pokyčiai pačiame dalelių paviršiuje daro juos labai aktyvius. Oksido sluoksnis gali susilpnėti dėl difundavusio vandenilio sukulto paviršiaus atomų ryšių nutraukimo (Xie et al., 2015).

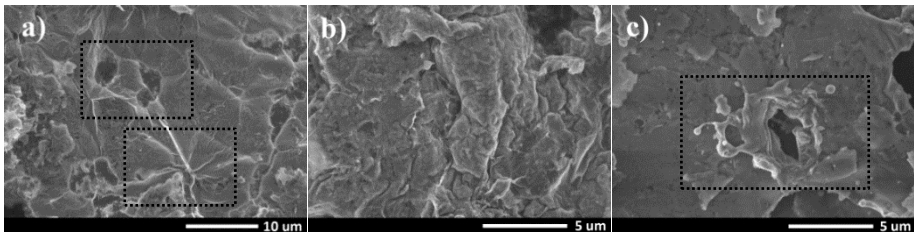
Aliuminio oksidas laikomas barjeru vandeniliui, tačiau labai nedidelė vandenilio dalis gali būti įterpta tarpkristalinėmis briaunomis į paviršinius sluoksnius. Efektyvi vandenilio atomų/jonų difuzija į paviršių labai priklauso nuo kiekio pačiame paviršiuje esančių defektų, kurie veikia kaip atomų gaudyklės (vakansijos, tuštumos, dislokacijos ir įtrūkimai) (Milcius et al., 2005; Xie et al., 2016). Dujų plazma dėl savo sudėties yra pajėgi sukurti pakankamai minėtų defektų Al miltelių paviršiuje.

Matuojant savitąjį paviršiaus plotą (BET) nustatyta, jog pirminių Al miltelių plotas yra  $3,51 \text{ m}^2/\text{g}$ . Tuo tarpu po aktyvacijos plazmoje plotas padidėjo beveik 7 % iki  $3,75 \text{ m}^2/\text{g}$ . Šis padidėjimas gali būti siejamas su paviršiaus nuvalymu, bombardavimu jonais iš plazmos ir vandenilio atomų/jonų sukeltais dinaminiais pokyčiais paviršiniame sluoksnyje. Vandenilis gali sukelti įtempius, kurie restruktūrizuoja patį paviršių (atsiranda nelygumai, defektai ir pan.) (Xie et al., 2016).



**3.7 pav.** Nemodifikuotų (a–c) ir 250 W galios plazmoje modifikuotų Al miltelių paviršiaus SEM nuotraukos, keičiant plazmos poveikio trukmę ir atstumą tarp bandinio bei magnetrono: (d–f) – 1 h, 8 cm; (g–i) – 1 h, 4 cm; (j–l) – 3 h, 8 cm; (m–o) – 3 h, 4 cm

Buvo bandoma vykdyti aktyvaciją plazmoje, sumažinus atstumą tarp bandinio ir magnetrono iki 2 cm. Tačiau gauti rezultatai parodė, jog toks atstumas yra per mažas. 3.8 pav. pateiktos Al miltelių SEM paviršiaus nuotraukos rodo, kad proceso metu Al paviršius pradeda lydysis (stiprūs pažeidimai pažymėti punktyrine linija). Aliuminio lydymosi temperatūra yra 660 °C. Nors aktyvacijos metu matuojama temperatūra prie bandinio neviršijo 140 °C (esant 2 cm atstumui), tad teoriškai Al lydysis neturėtų, bet dėl per mažo atstumo procesas buvo labai nestabilus, kurio metu vyko nuolatiniai pramušimai. Greičiausiai pramušimų sukelti mikroišlydžiai aplydydavo aktyvuojamų Al bandinių paviršių. Tose vietose, kur vyksta mikroišlydžiai krintačių jonų srauto tankis ženkliai padidėja, o tai ir sukelia ryškų temperatūros šuolį Al dalelių paviršiuje. Kadangi mikroišlydžiai vyksta siaurais kanalais, o išlydžio trukmė labai trumpa, tad tikėtina, jog būtent todėl termopora nematuoja temperatūros padidėjimo. Be to, krintantis intensyvus dalelių iš plazmos srautas gali sukelti fononinius paviršinių atomų svyravimus, kurie virstą šiluma ir taip papildomai įkaitina Al miltelių paviršių. Matuojamas deguonies kiekis bandiniuose padidėdavo beveik dvigubai, o tai rodo, kad aukštesnėje temperatūroje prasideda paviršiaus oksidacijos procesai storinantys oksido barjero sluoksnį. Todėl prieita prie išvados, jog bandiniai gali būti aktyvuojami ne mažesniu kaip 4 cm atstumu iki magnetrono.



**3.8 pav.** Modifikuoti Al milteliai, kai atstumas tarp bandinio ir magnetrono 2 cm (250 W, 1 h)

Energijos dispersijos spektroskopu (EDS) gauti nemodifikuotų ir plazmoje modifikuotų Al miltelių elementinės analizės rezultatai pateikti 3.4 lentelėje.

**3.4 lentelė.** Nemodifikuotų ir plazmoje modifikuotų (keičiant laiką ir atstumą) Al miltelių EDS rezultatų palyginimas

Bandiniai	Al at. %	O at. %	Paklaida	O/Al santykis
Pirminiai Al milteliai	97,06	2,94	±3 %	0,030
250 W, 1 h, 8 cm	97,02	2,98		0,031
250 W, 1 h, 4 cm	96,65	3,35		0,034
250 W, 3 h, 8 cm	96,48	3,52		0,036
250 W, 3 h, 4 cm	96,37	3,63		0,037

Nedidelis deguonies kiekis (apie 3 at.%) priskiriamas Al paviršiuje esančiam oksido barjerui (arba/ir hidroksido sluoksniui), kuris susidaro po metalo sąlyčio su oru. Aliuminio ir deguonies atominės koncentracijos pasikeitė labai nežymiai po plazmos poveikio. Labai mažas O/Al santykio didėjimas buvo stebimas mažėjant atstumui nuo 8 iki 4 cm tarp bandinio ir magnetrono bei ilgėjant aktyvacijos laikui.

Tačiau tokie koncentracijų svyravimai yra per maži, kad turėtų reikšmingos įtakos Al aktyvumui, todėl galima teigti, jog plazmoje modifikuotų Al miltelių O/Al santykis išliko beveik toks pat, kaip ir prieš modifikaciją. Plazmos poveikis nepašalina oksido plėvelės, tačiau galimai sukūrė kelius, kuriais vandens molekulės gali prasiskverbti iki metalo paviršiaus ir reakcijos metu generuoti vandenilį. Net jeigu ir pašalintų oksido sluoksnį, šis susidarytų vėl vos tik nustojus plazmai veikti ir ištraukus bandinį iš vakuumo į atmosferą (susidaryti naujiems deguonies monosluoksniams užtenka vos kelių sekundės dalių).

Aktyvacijos plazmoje poveikis įvertintas matuojant paviršiaus drėkinimo kampą. Gauti rezultatai pateikti 3.5 lentelėje. Skirtinga aktyvacijos trukmė ir atstumas įtakos rezultatų koreliacijai beveik neturėjo. Visais atvejais po plazmos poveikio drėkinimo kampai sumažėjo daugiau nei 3 kartus, nuo 121° iki vidutiniškai 37°. Kaip jau buvo minėta, plazmos poveikio metu paviršius tampa labai dinamiškas. Atlėkusių dalelės iš plazmos tampa ir netampa smūgiais susiduria su veikiamo paviršiaus atomais. Šie įgavę energijos gali pereiti į sužadintą būseną arba visai nutraukti ryšius su kitais aplinkiniais atomais. Be to, vandenilio plazmoje esantys elektronai taip pat sąveikauja su Al paviršiumi ir prisideda prie jo redukcijos bei didina paviršiaus aktyvumą. Tokiu būdu paviršiuje atsiranda daug laisvų jungčių, o tai sukelia paviršiaus energijos pakitimus. Dar vienas mechanizmas, kuris gali turėti įtakos paviršiaus cheminiam ir dalinai morfologiniam pokyčiams (nestabilumams) yra plazmos sukelta elektronų emisija iš paviršiaus (Smith et al., 1994). Ši emisija yra pagrįsta elektronų kvantinio tuneliavimo reiškiniu iš medžiagos paviršiaus į vakuumą, kurį inicijuoja labai stiprus elektrinis laukas 10<sup>7</sup>-10<sup>8</sup> V/cm (Borisova et al., 2013). Kadangi Al metalo paviršių gaubia 5-10 nm storio oksido sluoksnis, nesunku suprasti, jog tokiuose plonuose sluoksniuose (aktyvacijos plazmoje metu) elektrinis laukas gali būti itin stiprus nesiekiant net 10 V įtampos kritimo (Pranevičius, 2008).

Taigi, Al paviršiaus poliškumas iš hidrofobinio keičiasi į hidrofilinį, o tai rodo, jog paviršiaus cheminė struktūra taip pat kinta. Organiniai junginiai (nepolinės molekulių grupės), esantys ant paviršiaus, skatina paviršiaus hidrofobiškumą ir didina drėkinimo kampą. Tuo tarpu polinės molekulės arba funkcinės molekulių grupės (dėl nevisiškai užpildytų ryšių) didina ne tik paviršiaus drėkinimą (kampas mažėja), bet ir laisvąją paviršiaus energiją. Toks paviršiaus drėkinimo savybių pokytis leidžia tikėtis efektyvaus vandens molekulių pritraukimo prie Al dalelių reakcijos metu, o mažas drėkinimo kampas rodo, jog didesnis Al plotas sąveikauja su vandens molekulėmis.

**3.5 lentelė.** Nemodifikuotų ir plazmoje modifikuotų Al miltelių (keičiant laiką ir atstumą) paviršiaus drėkinimo kampas

Bandiniai	Kampas (laipsniai)
Pirminiai Al milteliai	121° ± 5°
250 W, 1 h, 8 cm	38° ± 5°
250 W, 1 h, 4 cm	39° ± 5°
250 W, 3 h, 8 cm	37° ± 5°
250 W, 3 h, 4 cm	35° ± 5°

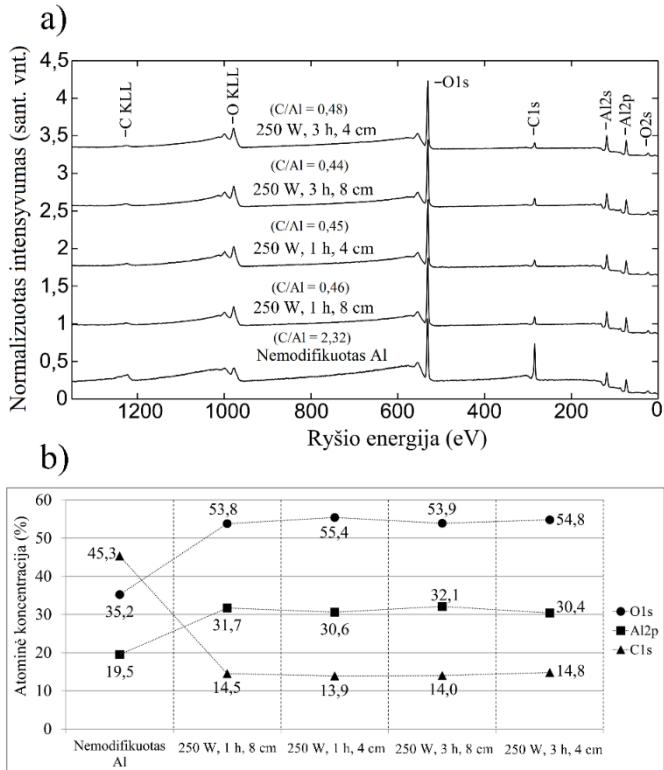
Kaip bebūtų, plazmoje modifikuotus Al miltelius būtina laikyti uždareme inde, nes šie milteliai ilgainiui sąveikaudami su atmosferos aplinka palaipsniui yra pasyvinami ir nutrauktos laisvos jungtys vėl užsipildo nepolinių molekulių grupėmis.

### **3.4. Aliuminio miltelių paviršiaus cheminė analizė**

Aktyvios dalelės, atlėkusios iš H<sub>2</sub> plazmos, patenka į Al paviršių ir ne tik keičia jo morfologiją, bet ir kuria/nutraukia ryšius tarp atomų bei sukelia elektroninės struktūros pokyčius. Efektyvus paviršiaus drėkinimas, tuo pačiu ir Al reakcija su vandeniu, labiausiai priklauso nuo paviršiaus cheminių savybių, susikaupusio krūvio ir funkcinių molekulių grupių koncentracijos. Todėl, norint suprasti modifikuoto Al reaktyvumo vandenyje padidėjimą, būtina tirti pokyčius po plazmos poveikio tik pačiame paviršiuje, nes įprastai susidaręs 5–10 nm storio oksido sluoksnis veikia kaip stiprus barjeras vandens molekulėms.

Pirminių ir plazmoje modifikuotų Al miltelių paviršiaus elementinė sudėtis ir cheminiai ryšiai buvo tiriami rentgeno spindulių fotoelektroniniu spektrometru (RSFS). RSD metodas registruoja pokyčius tūryje, tuo tarpu RSFS metodas yra ypač jautrus net mažiausiems cheminių ryšių pakitimams medžiagos paviršiuje (iki 10 nm), todėl šiuo atveju tai viena svarbiausių analizės metodikų. Prieš plazmos poveikį ir po poveikio (keičiant laiką ir atstumą iki magnetrono), esant 250 W galiai, RSFS paviršiaus elementinės analizės metu gautuose spektruose (0–1300 eV ryšio energijų ribose) nustatytos anglies, deguonies ir aliuminio smailės (3.9 pav., a). Papildomų priemaišų nebuvo aptikta. Dauguma medžiagų, laikomos įprastinėmis sąlygomis ir sąveikaudamos su atmosferos oru, turi paviršiuje natūraliai susiformavusį anglies/angliavandenilio sluoksnį, dėl to visuose spektruose randamos antropogeninės anglies smailės (Miller et al., 2002; Swift, 1982). Šio anglies sluoksnio storis gali būti iki 2 nm (Piao et al., 2002).

Iš 3.9 pav., a išmatuotų spektrų buvo įvertintas anglies (C1s), deguonies (O1s) ir aliuminio (Al2p) kiekis Al miltelių paviršiuje. Atominių koncentracijų palyginimas tarp pirminių ir plazmoje aktyvuotų Al miltelių pateiktas 3.9 pav., b. Nustatyta, jog pirminių Al miltelių paviršius susideda iš 45,3 at.% C, 35,2 at.% O ir 19,5 at.% Al. Didelis anglies ir deguonies kiekis rodo antropogeninės anglies ir aliuminio oksido/hidroksido sluoksnio egzistavimą paviršiuje, kuris neleidžia vykti Al–vandens reakcijai.



**3.9 pav.** Nemodifikuotų ir plazmoje aktyvuotų (250 W; 1 h ir 3 h; 4 cm ir 8 cm) Al miltelių cheminės RSFS paviršiaus analizės spektrai (a) ir paviršiuje randamų cheminių elementų (pagal O1s, Al2p ir C1s smailes) atominės koncentracijos (b)

Visais vandenilio plazmos poveikio atvejais, nepaisant keičiamų aktyvacijos parametrų, Al miltelių paviršiaus sudėtis pasikeitė beveik vienodai (su nedideliais iki  $\pm 1\%$  svyravimais nuo vidutinės vertės), kaip parodyta 3.9 pav., b. Nustatytas vidutinis anglies kiekis – 14,3 at.%, deguonies – 54,5 at.% ir aliuminio – 31,2 at.%. Taigi, O ir Al koncentracijos padidėjo beveik 1,6 karto, o C koncentracija paviršiuje sumažėjo daugiau nei 3 kartus (nuo 45,3 at.% iki 14,3 at.%). Toks žymus anglies kiekio sumažėjimas gali būti siejamas su plazmos sukelta fizikine ir chemine anglies desorbcija. Tikėtina, jog antropogeninė anglis buvo nudulkinta nuo paviršiaus tamprios sąveikos su jonais iš plazmos metu arba formuojantis  $C_xH_y$  lakiems junginiams paviršiuje, kurie vėliau desorbuoja į vakuumą. Paviršiaus cheminiai pokyčiai (atominių koncentracijų santykio pakitimai) gali atsirasti ne tik dėl joninio bombardavimo, tačiau ir dėl sužadintų paviršiaus atomų atsitiktinio maišymosi (Bertoti et al., 2002). Sužadintų atomų ryšio energija su kitais atomais gerokai susilpnėja, todėl šie gali laisvai judėti paviršiuje. Idealiu atveju, po plazmos poveikio, paviršiuje esančios anglies koncentracija turėtų būti artima nuliui. Tačiau nedidelė anglies dalis (apie 14,3 at. %) buvo adsorbuojama iš naujo, plazmos sukurtose, aktyviose Al paviršiaus vietose. Tikėtiniausias adsorbuotos anglies šaltinis buvo antropogeninė anglis iš aplinkos oro (pvz.,  $CO_2$ ), su kuriuo plazmoje modifikuoti Al

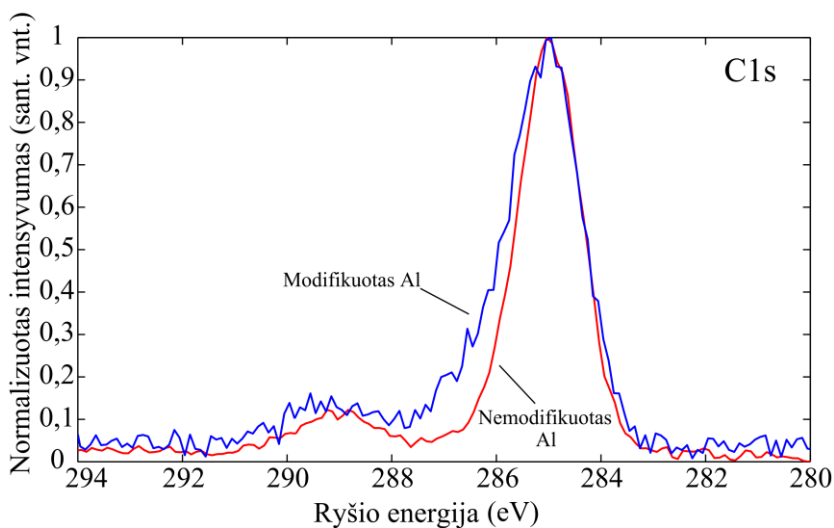
milteliai sąveikavo perkeliant bandinius iš vakuumo kameros į RSFS įrenginį (mažiau nei per 5 minutes). Anglies adsorbcija iš likutinių dujų aktyvacijos metu arba RSFS matavimo metu yra mažiau tikėtina dėl, atitinkamai, dinaminių procesų, nuolat vykstančių sąveikoje su plazma, ir labai aukšto vakuumo RSFS matavimo kameroje ( $10^{-7}$  Pa), kuris palaikomas nuolat.

Modifikuoti Al milteliai tapo hidrofiliški ir nuskęsdavo iškart, vos tik įbėrus į indą su vandeniu. Paviršiaus hidrofiliškumas yra susijęs su atsiradimu polinių molekulių grupių, kurios padidina paviršiaus įtempimą ir gali sudaryti vandenilinius ryšius (Long et al., 2015). Taigi, stabilus ir tankus  $Al_2O_3$  barjero sluoksnio modifikavimas gali pakeisti pradinį hidrofobinį Al miltelių paviršių į hidrofiliinį, padidinant neužpildytų, laisvų ryšių kiekį pačiame viršutiniame Al paviršiaus sluoksnyje.

Anglis atlieka svarbų vaidmenį besikeičiant paviršiaus cheminei būsenai ir drėkinimo efektui. Anglies ir aliuminio kiekių santykis C/Al gali būti naudojamas kaip santykinis paviršiaus aktyvumo įvertis (Long et al., 2015). Hidrofobinis aliuminio paviršius visada pasižymi didesniu C/Al santykiu (Long et al., 2015). Didesnis C/Al santykis rodo, jog paviršiuje yra adsorbuotas nemažas kiekis ilgų anglies molekulių grandinių (angl. *long-chain carbon molecules*). Plazminis poveikis nutraukia šias grandines, taip sumažindamas C/Al santykį, tuo pačiu sužadindamas hidrofiliškumo efektą Al miltelių paviršiuje. Šiuo atveju, pradinuose Al milteliuose  $C/Al = 2,32$ , o po modifikavimo plazmoje šis santykis sumažėjo beveik 5 kartus iki  $C/Al = 0,44-0,48$  (3.9 pav., a).

Iš esmės, anglies molekulių grandinės yra sujungtos tarpusavyje, taip suformuodamos nepolinius C–C ryšius, kurie gerokai sumažina paviršiaus drėkinimą (Long et al., 2015). Sumažintas nepolinių molekulių grupių kiekis ir padidėjusi paviršiaus energija skatina polinių funkcinių molekulių grupių (karbonilų ir karboksilų) atsiradimą paviršiuje. Yra žinoma, jog paviršiaus poliškumas yra viena svarbiausių ypatybių, nulemiančių paviršiaus drėkinimo galimybes (Azimi et al., 2013). Paviršiaus hidrofobiškumas yra susijęs su unikalios elektronine struktūra, kuri neleidžia susidaryti vandeniliniams ryšiams su vandens molekulių sluoksniu. Tuo tarpu polinės molekulių grupės skatina hidrofiliškumą dėl egzistuojančių neužpildytų polinių jungčių paviršiuje (Azimi et al., 2013).

Ištyrus bandinius RSFS metodu po aktyvacijos plazmoje eksperimentų pastebėta, kad anglies smailė C1s paplatėjo didesnių ryšio energijų pusėn, o tai rodo ne tik nepolinių C–C ryšių sumažėjimą, bet ir papildomų polinių molekulių jungčių (atsakingų už hidrofiliškumą) susidarymą paviršiuje (3.10 pav.).



**3.10 pav.** Nemodifikuotų ir plazmoje modifikuotų (250 W, 1 h, 8 cm) Al miltelių C1s smailės RSFS spektras

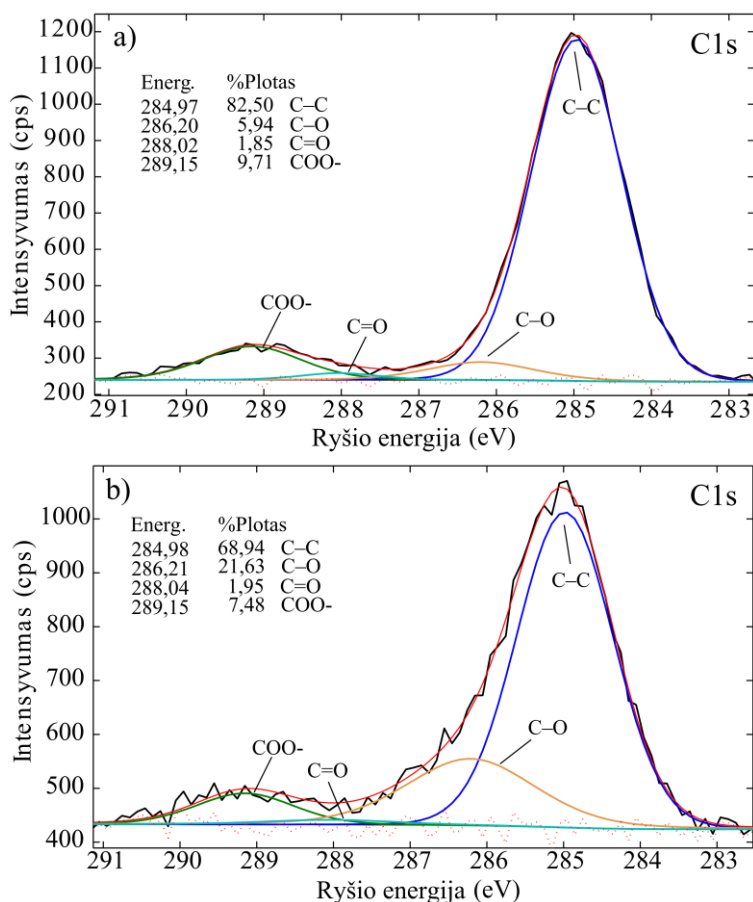
Siekiant išsamiau išsiaiškinti polinių ir nepolinių ryšių pokyčius Al miltelių paviršiuje po plazmos poveikio, buvo atlikta C1s, O1s ir Al2p smalių RSFS spektrų cheminių ryšių analizė.

Nemodifikuotų ir plazmoje modifikuotų Al miltelių C1s smailės analizė pateikta atitinkamai 3.11 pav., a ir 3.11 pav., b. Nustatyta, jog C1s smailę sudaro 4 skirtingų ryšių komponentai: nepolinis C–C ryšys ( $\approx 285$  eV) ir likusios polinių ryšių turinčios molekulių grupės – anglis, surišta vienguba jungtimi su deguonimi C–O ( $\approx 286,2$  eV), anglis, surišta dviguba jungtimi su deguonimi C=O ( $\approx 288$  eV) ir karboksilų grupės COO<sup>-</sup> ( $\approx 289,2$  eV).

Kiekvienu atveju kiekybinis komponentų, sudarančių C1s smailę, įvertinimas buvo atliekamas automatiškai skaičiuojant užimamą C1s smailės ploto dalį. Tiriant nemodifikuotus Al miltelius, 3.11 pav., a rodo, kad nepolinis C–C ryšys yra vyraujantis ir sudaro 82,5 % viso smailės ploto, o visos likusios polinės grupės atitinka tik 17,5 %. Todėl šiuo atveju polinių/nepolinių molekulių grupių santykis yra apytiksliai lygus 0,21.

Po plazmos poveikio Al miltelių paviršiuje susidarė didesnis oksiduotos anglies kiekis. Iš cheminės analizės, pateiktos 3.11 pav., b, matyti didelis nepolinių molekulių grupių C–C kiekio sumažėjimas iki 68,9 % ir bendras polinių grupių (C–O, C=O ir COO<sup>-</sup>), atsakingų už hidrofiliškumo efektą, padidėjimas iki 31,1 %. Didžiausią tam įtaką turėjo reikšmingas C–O padidėjimas nuo 5,94 iki 21,63 %. Po aktyvacijos plazmoje paviršiuje esančių polinių/nepolinių molekulių grupių santykis padidėjo daugiau nei du kartus, nuo 0,21 iki 0,45. Vadovaujantis paviršinės anglies chemine analize galima teigti, kad sumažėjęs C/Al santykis ir nepolinių grupių kiekis rodo padidėjusį paviršiaus poliškumą ir geresnį paviršiaus drėkinimą.





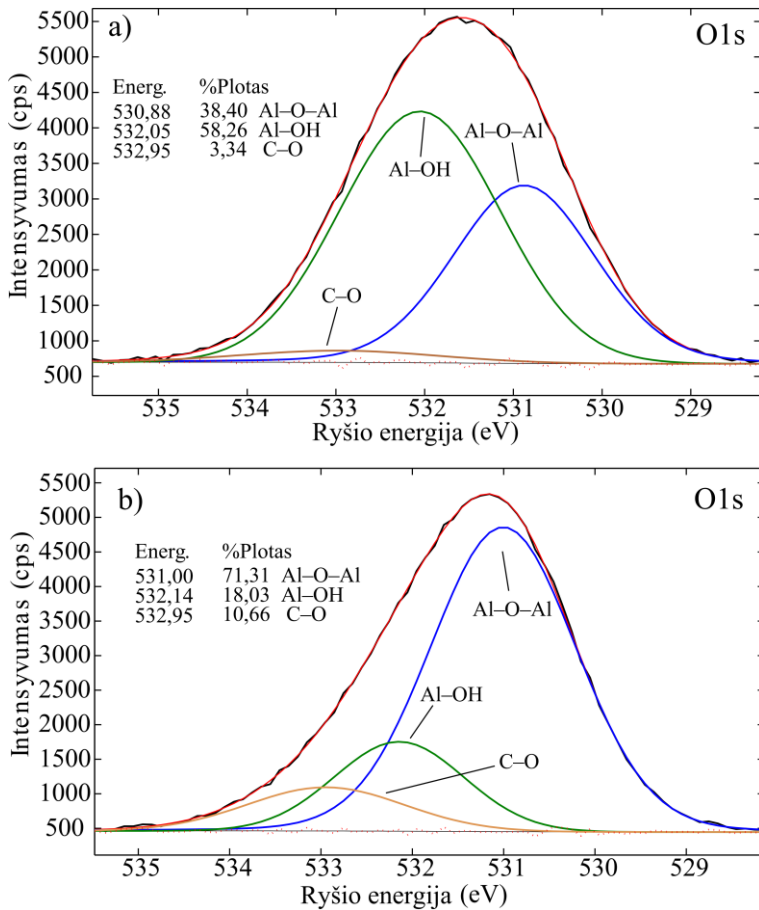
**3.11 pav.** Nemodifikuotų ir plazmoje modifikuotų (250 W, 1 h, 8 cm) Al miltelių RSFS matavimo metu gautų C1s smailių analizė

Nemodifikuotų ir plazmoje aktyvuotų Al miltelių O1s smailės cheminė analizė pateikta atitinkamai 3.12 pav., a ir 3.12 pav., b. Gautos O1s smailės susideda iš trijų komponentių: deguonies, sudarančios ryšį su aliuminiu Al–O–Al ( $\approx 531$  eV), aliuminio hidroksilo molekulių grupės Al–OH ( $\approx 532,1$  eV) ir polinės C–O molekulių grupės ( $\approx 533$  eV). Ištyrus nemodifikuotus Al miltelius ir atlikus gautų, O1s smailę sudarančių, komponentių kiekybinį įvertinimą (3.12 pav., a) nustatyta, kad Al–OH grupių užimamas O1s smailės plotas (58,3 %) yra didesnis negu aliuminio oksido Al–O–Al komponentės plotas (38,4 %).

Po Al miltelių aktyvacijos plazmoje, lyginant su pirminiais, Al–OH grupių kiekis smarkiai sumažėjo iki 18 %, o Al–O–Al komponentės užimamas O1s smailės plotas išaugo beveik dvigubai iki 71,3 % ir tapo vyraujančiu (3.12 pav., b). Paviršiuje adsorbuotos OH grupės yra labai jautrios elektronų ir jonų iš plazmos poveikiui. Elektronai gali tiesiogiai suteikti energijos OH grupėms tam, kad šios desorbuotų nuo paviršiaus, o atlėkę  $H^+$  jonai gali sudaryti cheminį ryšį ir desorbuoti kaip  $H_2O$  molekulės. Taigi, panašu, jog Al–O besibaigiančių ryšių (angl. *Al–O terminated*)

kiekio paviršiuje padidėjimas taip pat pagerina Al miltelių reaktyvumą vandenyje. Be to, nustatyta, jog po aktyvacijos plazmoje polinių C–O molekulių grupių kiekis išaugo nuo 3,3 iki 10,7 %. Toks pat santykinis C–O padidėjimas buvo gautas ir anksčiau aptartoje C1s smailės analizėje.

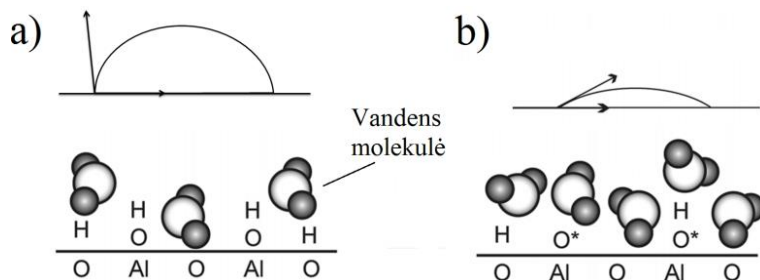
Didelis Al–OH molekulių grupių tankis paviršiuje gali padidinti nepolinių molekulių grupių adsorbcijos tikimybę, kurios tuo pačiu skatina paviršiaus hidrofobiškumą (Takeda et al., 1999). Todėl tai yra dar vienas argumentas, jog H<sub>2</sub> dujų plazmos poveikis daugiau nei 3 kartus pagerina Al miltelių paviršiaus drėkinimą ne tik dėl polinių ryšių susidarymo, bet ir dėl sumažėjusio OH kiekio. Kaip minėta, aktyvios vandenilio dujų plazmos dalelės suardo C–C ir OH ryšius, pašalindamos juos nuo paviršiaus. OH grupių pašalinimą nuo paviršiaus patvirtina ir anksčiau pateiktas vandenilio kiekio sumažėjimas, registruotas dujų analizatoriumi. Dėl paviršiaus valymo, nedidelio vandenilio kiekio įterpimo ir sužadintų atomų poslinkio paviršiuje gali vykti ne tik paviršinių atomų rekonstrukcija, bet ir krūvio persiskirstymas.



**3.12 pav.** Nemodifikuotų ir plazmoje modifikuotų (250 W, 1 h, 8 cm) Al miltelių RSFS matavimo metu gautų O1s smailių analizė

Al reaktyvumas priklauso nuo paviršiaus hidratacijos laipsnio (padengimo OH grupėmis). Peter J. Eng ir kt. parodė, kad vidutiniškai 3 vandens molekulių monosluoksniai yra adsorbuoti ant aliuminio oksido sluoksnio, esant normalioms atmosferos sąlygoms (temperatūra: 298 K ir santykinė drėgmė: 50–60 %) (Eng, 2000). Visiškai hidratuotą sluoksnį sudaro du aliuminio atomų sluoksniai, padengti vienu tvarkingu deguonies atomų sluoksniu, o virš jo adsorbuotas, maždaug 2,3 Å storio, pusiau tvarkingas deguonies sluoksnis. Šis sluoksnis tiesiogiai siejamas su paviršiuje vandeniliniu ryšiu prisijungusiomis vandens molekulėmis iš atmosferos (Eng, 2000). Taip pat šis sluoksnis gali būti įvardijamas kaip vandens molekulių ir antropogeninės anglies mišinys. Dėl tokių atominių persiskirstymų užsipildo visi laisvi ryšiai, ir OH grupėmis besibaigiantis Al paviršius tampa chemiškai inertišku (relaksuotu), kuris stabdo reakciją tarp Al ir vandens. Tuo tarpu švarus paviršius laikomas toks, kuris pasibaigia tik Al arba Al–O ryšiais. Po aktyvacijos plazmoje buvo gautas Al–O ryšiais besibaigiantis paviršius (3.12 pav., b). Tikėtina, kad toks paviršius yra energetiškai aktyvus ir labai gerai reaguoja su vandeniu dėl didelio dipolinio momento ir nepakankamai užpildytų ryšių. Esant sąlyčiui su vandeniu, paviršius bus linkęs kuo greičiau prisijungti vandens molekules prie laisvų ryšių ir relaksuoti (pereiti į energetiškai stabilesnę būseną). Vandens molekulės adsorbuotos ant tokio paviršiaus tampa metastabilios ir lengvai skyla (Fu et al., 2006). Detalesnė Al reakcija su vandeniu bus aptarta 3.5.5 skyriuje.

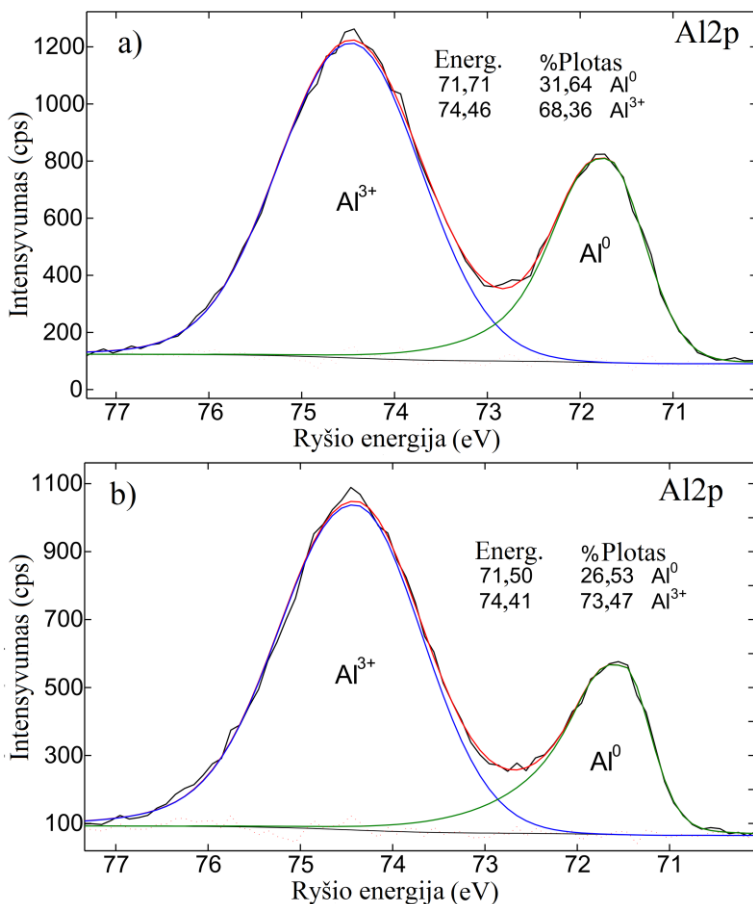
Autoriai Gentleman ir Ruud parodė, jog paviršiaus hidratacija taip pat nulemia ir paviršiaus drėkinimo savybes (Gentleman et al., 2010). OH grupės gali pasyvinti paviršių, sumažindamos laisvąją paviršiaus energiją ir sukeldamos hidrofobiškumo efektą (3.13 pav., a). Tuo tarpu pilnai neužpildyti Al ir O atomai paviršiuje veikia atitinkamai kaip elektronų poros akceptorai ir donoriai, kurie didina paviršiaus poliškumą ir drėkinimą (3.13 pav., b).



**3.13 pav.** OH grupių įtaka paviršiaus drėkinimui (O\* – silpnas deguonies ryšys) (Gentleman et al., 2010)

Pirminių ir plazmoje aktyvuotų Al miltelių Al2p smailių spektrų cheminė analizė pateikta atitinkamai 3.14 pav., a ir b. Abiem atvejais Al2p spektrai buvo sudaryti iš dviejų atskirų smailių, iš kurių viena priskirta metalinei Al<sup>0</sup> būsenai (ryšys Al–Al), o kita – paviršiaus oksido/hidroksido Al<sup>3+</sup> būsenai (Al–O–Al ir/arba Al–OH). Atliktoje analizėje matyti, jog po plazmos poveikio Al<sup>3+</sup>/Al<sup>0</sup> santykis padidėjo nuo 2,16 (3,14 pav., a) iki 2,77 (3,14 pav., b), o tai taip pat rodo Al–O ryšiais besibaigiančio paviršiaus susiformavimą (kaip ir O1s analizėje). Be to, metalinės Al<sup>0</sup>

būsenos amplitudė pasislinko link mažesnės ryšio energijos, nuo 71,7 iki 71,5 eV. Šis poslinkis gali būti siejamas su plazmoje modifikuoto Al paviršiaus cheminės struktūros (t. y. elektronų tankio ar atomų struktūros metalo būsenoje) pokyčiais. Kaip buvo minėta RSD ir SEM rezultatų aptarime, vandenilio plazma gali sukurti didelį kiekį deguonies vakansijų ploname oksido sluoksnyje, kuriomis H atomai difunduoja bei kaupiasi Al–oksido riboje. Todėl dėl šių vakansijų klasterių metalo–oksido riboje susiformuoja atviri ryšiai ir neužpildytos Al struktūros ( $\text{Al}^{3+}$ ) (Maidecchi et al., 2015; Morales-Masis et al., 2014). Tikėtina, jog dalis  $\text{Al}^{3+}$  gali vėl sudaryti ryšius su deguonimi arba prisijungti elektronus ir pereiti į metalinę  $\text{Al}^0$  būseną. Vakansijos paviršiniame sluoksnyje ir nevisiškai užpildytos Al struktūros gali ženkliai padidinti Al miltelių reaktyvumą vandenyje.



**3.14 pav.** Nemodifikuotų ir plazmoje modifikuotų (250 W, 1 h, 8 cm) Al miltelių RSFS matavimo metu gautų Al<sub>2</sub>p smailių analizė

Apibendrinant, vandenilio dujų plazma Al miltelių paviršiuje inicijuoja šiuos pokyčius:

- Nedideli paviršiaus reljefo pakitimai, atsiranda mikroįtrūkimų, burbulų ir nelygumų, be to, padidėja savitasis paviršiaus plotas (barjerinio oksido sluoksnio susilpninimas ir adhezijos gerinimas).
- Laisvosios paviršiaus energijos padidėjimas (Al aktyvumo padidėjimas).
- Paviršiaus nuvalymas, kurio metu pašalinami organiniai junginiai, OH grupės bei nutraukiami C–C ryšiai (hidrofilškumo efektas bei Al aktyvumo padidinimas).
- Nepolinių molekulių grupių kiekio sumažinimas ir polinių grupių kiekio padidinimas (hidrofilškumo efektas bei Al aktyvumo padidinimas).
- Al–O ryšiais besibaigiančio paviršiaus, kuris yra aktyvus vandenyje, susiformavimas.
- Galimas vakansijų ir neužpildytų Al struktūrų (atvirų ryšių) susidarymas oksido barjero sluoksnyje ir metalo–oksido riboje, pagerinantis Al miltelių reaktyvumą vandenyje (atsiveria daugiau kelių vandens molekulėms metalo link).

### **3.5. Vandenilio sintezė aliuminio miltelių ir vandens reakcijos metu**

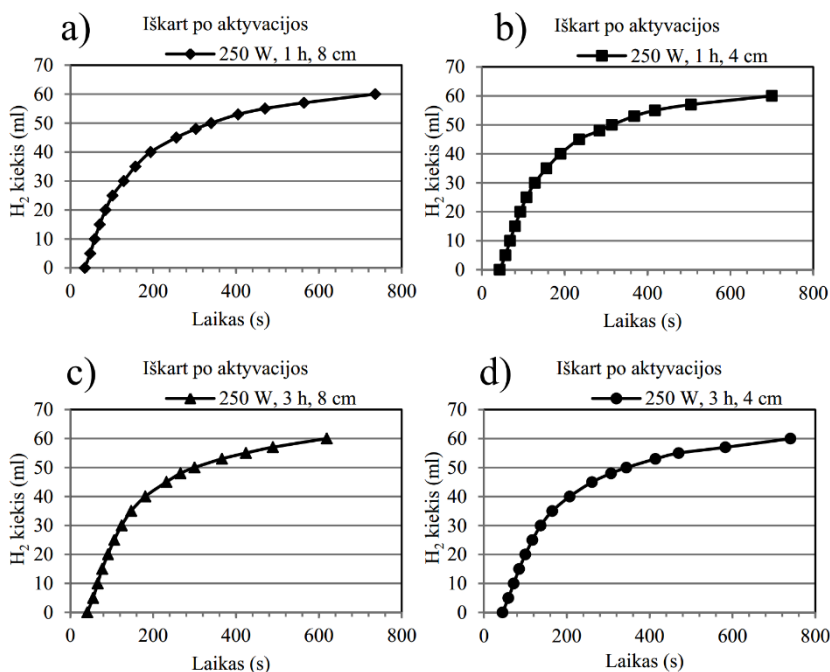
Reakcijos metu, tarp plazmoje modifikuotų aliuminio miltelių ir vandens, išsiskiriančio vandenilio kiekio ir kinetikos priklausomumas buvo tiriamas 4 skirtingais atvejais: priklausomumas nuo skirtingomis sąlygomis aktyvuotų Al miltelių; vandens temperatūros įtaka vandenilio sintezei; vandenyje ištirpinto skirtingo natrio hidroksido (NaOH) kiekio poveikis; reakcijos priklausomumas nuo naudojamo vandens kiekio. Visi šie veiksniai turi įtakos vandenilio sintezei ir yra dažniausiai tyrinėjami literatūroje, naudojant įvairiais būdais aktyvuotą aliuminį.

#### **3.5.1. Vandenilio sintezės priklausomumas nuo aktyvacijos plazmoje sąlygų**

3.15 pav. eksperimentiškai yra lyginamas išsiskiriančio vandenilio kiekio priklausomumas nuo reakcijos trukmės tiriant Al bandinius, aktyvuotus 250 W galios vandenilio dujų plazmoje, keičiant aktyvacijos trukmę (1 h ir 3 h) ir atstumą tarp bandinio ir magnetrono (4 cm ir 8 cm). Kiekvienu atveju reakcijos buvo vykdomos iš karto po aktyvacijos proceso, naudojant 0,05 g aktyvuotų Al miltelių ir 40 ml, kambario temperatūros (23–25 °C), vandens. Modifikuoti Al milteliai reagavo su distiliuotu vandeniu, tačiau reakcijos kinetika buvo sąlyginai lėta. Todėl buvo ištirpintas labai nedidelis NaOH kiekis (0,2 g NaOH – 100 ml H<sub>2</sub>O), kuris padidina OH<sup>-</sup> anijonų kiekį vandenyje ir veikia kaip reakcijos aktyvatorius. Paprastai, norint inicijuoti Al ir vandens reakciją, yra naudojami labai šarminiai 5 M NaOH tirpalai (M – molinė koncentracija mol/l), kurie yra pavojingi ir žalingi kuro elementui bei reikalaujantys papildomo saugumo užtikrinimo (Huang et al., 2013a). Kitaip tariant, norint gauti tokį tirpalą (5 M), reikia 20 g NaOH ištirpinti 100 ml vandens. Šiuo atveju (3.15 pav.) naudojamo tirpalo molinė koncentracija buvo net 100 kartų mažesnė (0,05 M).

Nepaisant minėtų modifikavimo sąlygų plazmoje, visi Al miltelių bandiniai išskyrė tokį patį vandenilio dujų kiekį – 60 ml ± 2 ml. Taigi, 1 g modifikuotų Al miltelių geba išskirti iš vandens 1200 ml vandenilio. Tai sudaro 96 % teorinės

didžiausios vandenilio kiekio vertės (1245 ml) (Fan et al., 2010c). Reakcijos pradžios ir pabaigos laikas buvo atitinkamai 35 s ir 736 s (3.15 pav., a), 43 s ir 700 s (3.15 pav., b), 41 s ir 619 s (3.15 pav., c) ir 45 s ir 740 s (3.15 pav., d). Greičiausia reakcija gauta naudojant Al miltelius po 3 valandų aktyvacijos, esant 8 cm atstumui iki magnetrono (3.15 pav., c). Reakcijai pasibaigus, vanduo inde tampa skaidrus, nes balti reakcijos produktai nusėda indo dugne. Pagal šiuos rezultatus galima teigti, jog Al milteliai gali būti sėkmingai aktyvuojami per 1 valandą naudojant maksimalią magnetrono galią ne mažesniu kaip 4 cm atstumu iki bandinio (kai joninės srovės tankis yra nuo 0,5 iki 1,1 mA/cm<sup>2</sup>).



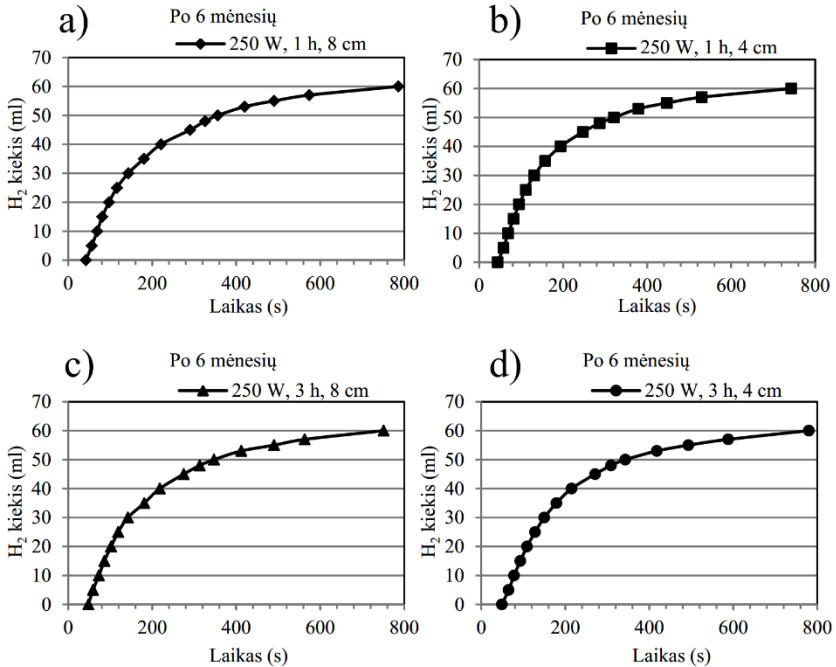
**3.15 pav.** Vandenilio sintezės eksperimentai (0,05 g Al + 40 ml H<sub>2</sub>O), iškart po aktyvacijos, naudojant skirtingomis sąlygomis aktyvuotą aliuminį: a) 250 W, 1 h, 8 cm; b) 250 W, 1 h, 4 cm; c) 250 W, 3 h, 8 cm ir d) 250 W, 3 h, 4 cm

Naudojant tomis pačiomis sąlygomis (kaip ir 3.15 pav.) modifikuotus Al miltelius, buvo tiriama miltelių senėjimas, išlaikant juos 6 mėnesius uždareme plastikiniame inde. 3.16 pav. pateikti išsiskiriančio vandenilio kiekio priklausomumai nuo laiko parodė, jog net ir po pusės metų aliuminio oksido barjero sluoksnis vis dar išlieka modifikuotas ir hidrofiliškas, o Al milteliai aktyviai reaguoja su vandeniu. Reakcijos metu taip pat išsiskyrė 60 ml ± 2 ml vandenilio, naudojant 0,05 g Al, tad H<sub>2</sub> išeiga nesumažėjo. Šiuo atveju reakcijos pradžios ir pabaigos laikas atitinkamai buvo 42 s ir 786 s (3.16 pav., a), 44 s ir 743 s (3.16 pav., b), 48 s ir 751 s (3.16 pav., c) ir 49 s ir 780 s (3.16 pav., d). Lyginant su Al milteliais, testuotais iškart po aktyvacijos, reakcijos pradžios laikas išliko beveik nepakitęs, tačiau reakcijos pabaigos laikas pailgėjo 40 s – 132 s, kurio reikėjo pasiekti tokį patį 60 ml H<sub>2</sub> kiekį. Netgi laikant uždareme indelyje modifikuotų Al miltelių paviršius galėjo būti labai

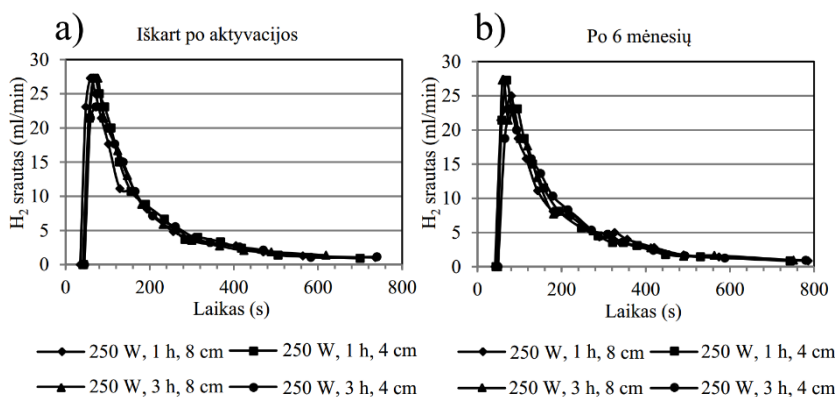
nežymiai pasyvinamas ir relaksuojamas, o tai nulėmė ilgesnį reakcijos laiką, tam, kad visiškai sureaguotų Al metalas. Reakcijos kinetiką lemia vandenyje esančių OH<sup>-</sup> jonų patenkančių ant metalinės Al dalies intensyvumas.

Verta paminėti, jog saugant aktyvuotus Al miltelius atvira inde ir leidžiant sąveikauti su aplinkos oru, Al miltelių paviršius praranda savo hidrofilines savybes ir tampa hidrofobiniu. Vidutinis paviršiaus drėkinimo kampas padidėjo nuo 37°, iškart po aktyvacijos, iki 76–85° išlaikius juos 6 mėnesius atvira inde. Greičiausiai įtakos tam turėjo aplinkoje esanti drėgmė bei iš naujo ant paviršiaus adsorbuoti anglies junginiai.

Iš 3.15 pav. ir 3.16 pav. apskaičiuoti išsiskiriančio vandenilio srauto priklausomumai nuo laiko. Vandenilio srautų palyginimai tarp Al miltelių iškart po aktyvacijos ir po 6 mėnesių saugojimo pateikti atitinkamai 3.17 pav., a ir b. Reakcijos pradžioje H<sub>2</sub> srautas labai greitai pasiekia maksimumą ir po to eksponentiškai mažėja, kol galiausiai visai nuslopsta. Tiriant Al bandinius iškart po aktyvacijos, didžiausi momentiniai vandenilio srautai siekė ≈ 27 ml/min (3.17 pav., a), o po 6 mėnesių ≈ 23–27 ml/min (3.17 pav., b). Tuo tarpu vidutiniai H<sub>2</sub> išsiskyrimo srautai po 6 mėnesių sumažėjo tik labai nežymiai nuo 11–12 ml/min iki 10–11 ml/min.



**3.16 pav.** Vandenilio sintezės tyrimas (0,05 g Al + 40 ml H<sub>2</sub>O) naudojant tuos pačius plazmoje aktyvuotus Al miltelius po 6 mėnesių saugojimo uždara inde: a) 250 W, 1 h, 8 cm; b) 250 W, 1 h, 4 cm; c) 250 W, 3 h, 8 cm ir d) 250 W, 3 h, 4 cm



**3.17 pav.** Išsiskyrusio vandenilio srauto priklausomumas nuo laiko, naudojant ką tik aktyvuotus (a) ir išlaikytus uždarame inde 6 mėnesius Al miltelius (b)

Apibendrinant galima teigti, jog vandenilio išeiga ir vandenilio sintezės kinetika nepriklausė nuo pasirinktų aktyvacijos plazmoje parametrų ir visais atvejais išliko beveik vienoda, o senėjimas modifikuotus Al miltelius laikomus uždarame inde paveikė tik labai nežymiai.

### 3.5.2. Vandens temperatūros įtaka aliuminio ir vandens reakcijai

Distiliuotame vandenyje, 100 ml tūryje buvo ištirpinta 0,2 g natrio hidroksido. Išsiskyrusio vandenilio kiekis po modifikuotų ir nemodifikuotų Al miltelių reakcijos su skirtingos temperatūros vandeniu buvo matuojamas naudojant 0,05 g Al miltelių ir 40 ml vandens (3.18 pav.). Vandens temperatūra buvo keičiama pasitelkus vonelę su termostatu nuo 25 iki 40 °C (keičiant temperatūrą kas 5 °C). Vandens lašo ant nemodifikuotų ir modifikuotų Al miltelių paviršiaus vaizdai parodyti 3.18 pav., a. Įbėrus modifikuotus miltelius į talpą su vandeniu, šie tuoj pat nuskęsta ir po kurio laiko pradeda reaguoti, o nemodifikuoti Al milteliai dėl didelio paviršiaus hidrofobiškumo plūduriuoja vandens paviršiuje ir neskęsta net supurčius indą (plūduriuoja vandens paviršiuje bent 24 h). Didinant vandens temperatūrą, išsiskyrusio vandenilio kiekis abiem atvejais šiek tiek didėjo. Padidinus vandens temperatūrą nuo 25 iki 40 °C, reakcijos metu išsiskyrusio vandenilio kiekis padidėjo nuo 63 iki 66 ml ± 2 ml naudojant modifikuotus Al miltelius ir atitinkamai nuo 15 iki 20 ml ± 2 ml naudojant plazmoje nepaveiktus Al miltelius (3.18 pav., a). Padidintas reakcijos pradžios vaizdas pateiktas 3.18 pav., b.

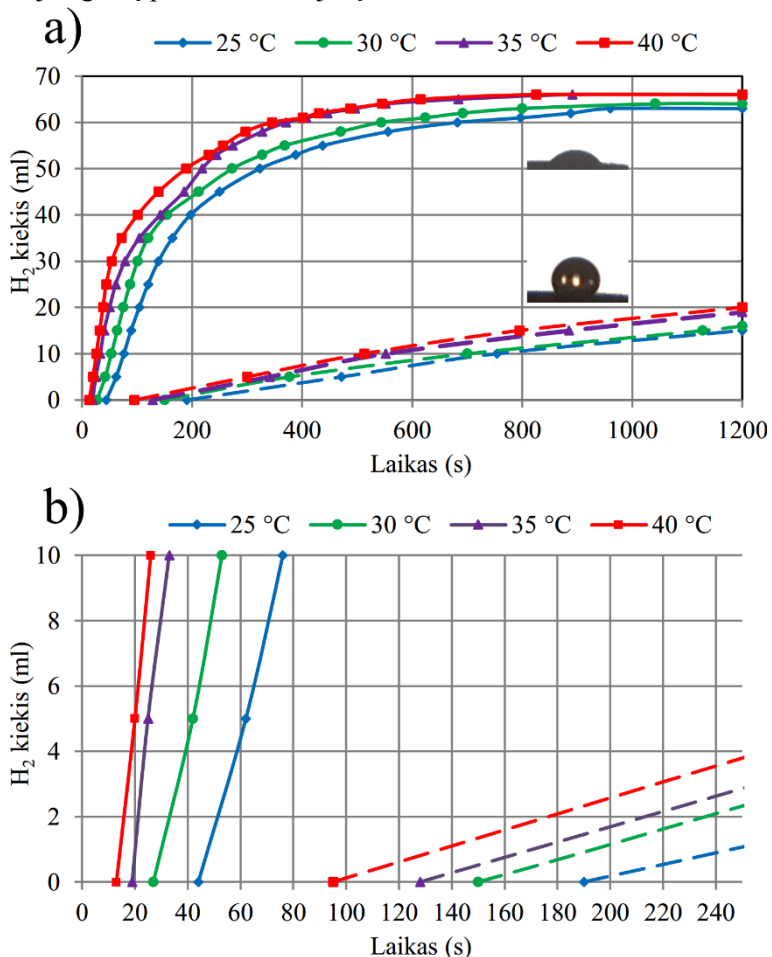
Nemodifikuotų Al miltelių reakcija su vandeniu yra labai lėta ir pasyvi, ji prasideda tik po 190 sekundžių, esant 25 °C vandens temperatūrai (13.8 pav., b). Padidinus vandens temperatūrą iki 40 °C, reakcijos pradžios laikas sutrumpėjo dvigubai (prasidėjo po 95 s). Kaip bebūtų, reaguoja tik nedidelė nemodifikuotų Al miltelių dalis, kuri yra susijusi su vandens paviršiumi.

Plazmos indukuoti paviršiaus morfologiniai ir cheminiai pokyčiai padeda vandens molekulėms ir OH grupėms apeiti oksido barjerą ir leidžia reaguoti su grynu metalu. Modifikuoti Al milteliai pradeda reaguoti atitinkamai po 44 s, 27 s, 19 s ir 13 s, kai vandens temperatūra buvo nustatyta 25, 30, 35 ir 40 °C (13.8 pav., b). Padidėjusi paviršiaus energija, kartu ir hidrofiliškumas, leidžia Al milteliams didesniu



paviršiaus plotu sąveikauti su vandeniu. Didinant vandens temperatūrą, vandenilio išsiskyrimo sparta didėja. Be to,  $\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 1,5\text{H}_2 + 426,5 \text{ kJ}$  reakcija yra egzoterminė, todėl jos metu išsiskyrusi šiluma gali papildomai sušildyti vandenį ir taip dar labiau gerinti reakcijos kinetiką (Dai et al., 2011).

Pagal šiuos rezultatus galima daryti išvadą, kad vandens temperatūra beveik neturi įtakos išsiskyrusio vandenilio kiekiui, tačiau daro ženklų poveikį reakcijos kinetikai. Kaip minėta literatūros apžvalgoje, aukštesnėje temperatūroje aliuminio oksido barjero sluoksnis tampa pažeidžiamesnis, todėl vandens molekulės greičiau pasiekia metalo paviršių. Kitaip tariant susilpnėjęs barjero sluoksnis atveria daugiau kelių, kuriais vanduo gali pasiekti metalo paviršių. Be to aukštesnė temperatūra didina  $\text{OH}^-$  jonų difuzijos greitį pro oksido barjerą.

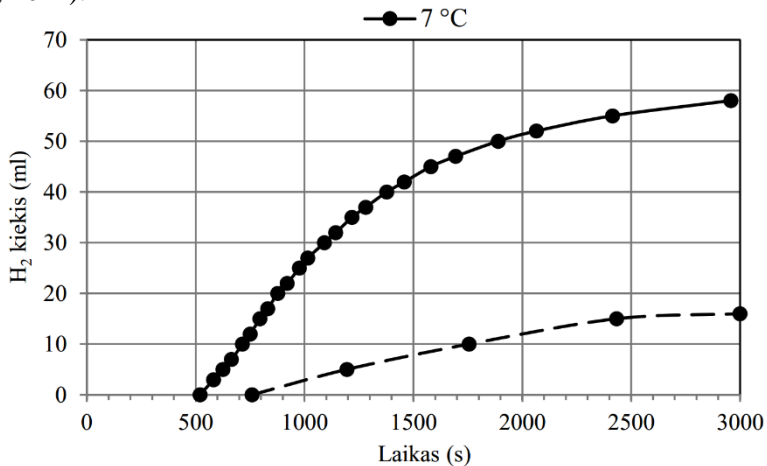


**3.18 pav.** Vandenilio kiekio, išsiskiriančio plazmoje modifikuotiems ir nemonifikuotiems (punktyninės linijos) Al milteliams reaguojant su vandeniu, priklausomumas nuo laiko. a – skirtingos temperatūros vandenyje, b – padidintas reakcijos pradžios vaizdas

Pastebėta, jog šaltame vandenyje (žemesnėje nei 15 °C temperatūroje) ši reakcija vyksta labai vangiai. Įbėrus modifikuotus Al miltelius į 7 °C temperatūros

vandenį, reakcija prasidėjo tik po 520 s, o naudojant nemodifikuotus miltelius – po 760 s (3.19 pav.). Žemoje temperatūroje vandens molekulės juda žymiai lėčiau, be to, OH<sup>-</sup> jonams difunduoti iki metalo ir greitai suardyti oksido barjerą taip pat nepakanka energijos. Todėl sulėtėjus OH<sup>-</sup> difuzijai šaltame vandenyje, reakcija taip pat prasideda žymiai vėliau. Kaip matyti grafike, vandenilio išsiskyrimo kreivė yra mažiau stati nei reakcijai vykstant aukštesnėse temperatūrose, o tai rodo prastą reakcijos kinetiką. Modifikuoti Al milteliai išskyrė 58 ml ± 2 ml vandenilio per 2958 s, o nemodifikuoti – 16 ml ± 2 ml vandenilio per 3000 s.

Panašūs Al–vandens reakcijos priklausomumai nuo vandens temperatūros aptinkami ir kitų mokslininkų darbuose (Czech et al., 2010; Elitzur et al., 2014, 2016; Huang et al., 2012).



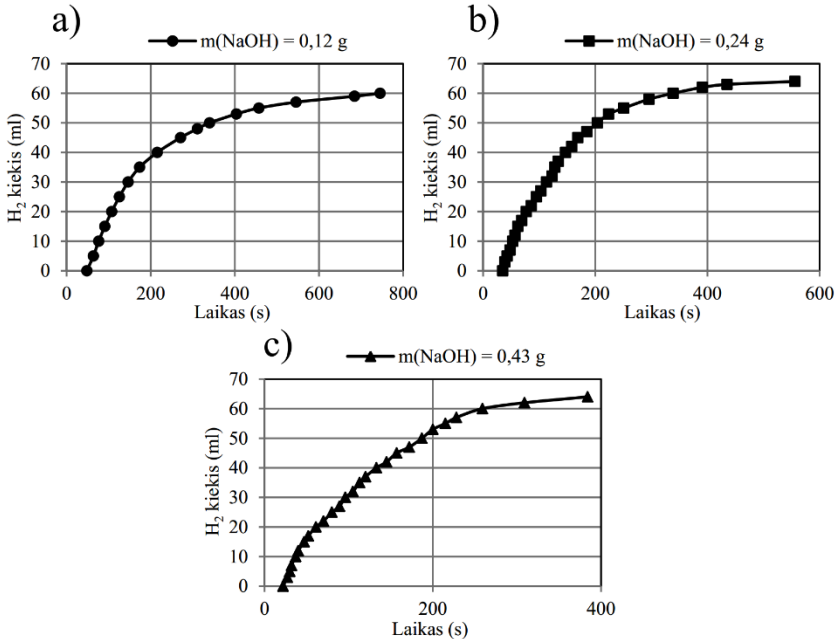
**3.19 pav.** Vandenilio kiekis, išsiskiriančio plazmoje modifikuotiems ir nemodifikuotiems Al milteliams reaguojant su 7 °C temperatūros vandeniu, priklausomumas nuo laiko

### 3.5.3. Natrio hidroksido įtaka vandenilio sintezei aktyvuoto aliuminio ir vandens reakcijos metu

Vandenilio sintezės eksperimentų, naudojant 0,05 g aktyvuoto aliuminio miltelių ir 50 ml distiliuoto vandens (kambario temperatūros), kuriame ištirpintas skirtingas NaOH kiekis, rezultatai pateikti 3.20 pav. Ištirpinus 0,12 g (3.20 pav., a), 0,24 g (3.20 pav., b) ir 0,43 g (3.20 pav., c) natrio hidroksido, atitinkamai buvo gauti 0,06 M, 0,12 M ir 0,43 M molinės koncentracijos tirpalai. Vandenilio sintezė prasidėjo vis greičiau, po 48 s, 35 s ir 22 s, atitinkamai naudojant 0,12 g, 0,24 g ir 0,43 g NaOH. Taigi, didėjant OH<sup>-</sup> jonų koncentracijai tirpale, reakcijos kinetika gerėjo, o visas išsiskyrusio vandenilio kiekis padidėjo tik labai nežymiai nuo 60 ml ± 2 ml (3.20 pav., a) iki 64 ml ± 2 ml (3.20 pav., b ir c). Modifikuoti Al milteliai visiškai sureagavo po 745 s, 556 s ir 384 s, atitinkamai didėjant NaOH kiekiui. Mobilūs OH<sup>-</sup> jonai gali migruoti paviršiniame Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sluoksnyje, taip dar labiau pažeisdami jau plazmoje modifikuotą sluoksnį ir atverdami vis daugiau kelių vandens molekulėms metalo paviršiaus link.

Keičiant tirpalo molinę koncentraciją, galima ne tik kontroliuoti reakcijos pradžios laiką, bet ir labai paspartinti reakcijos eigą (dėl padidėjusio išsiskiriančio

vandenilio srauto). Deja, naudojant didelius NaOH kiekius išlieka nemenka tikimybė, jog tiekiant vandenilį, gautą iš tokio tirpalo, vandenilio kuro elementui, laikui bėgant bus sugadinta protonams laidži membrana.



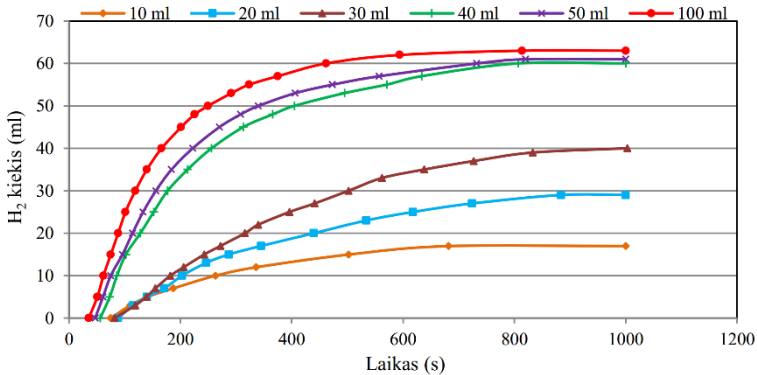
**3.20 pav.** Vandenilio kiekio, išsiskiriančio plazmoje modifikuotiems Al milteliams reaguojant su NaOH tirpalais, priklausomumas nuo laiko. a – 50 ml vandens ir 0,12 g NaOH, b – 50 ml vandens ir 0,24 g NaOH, c – 50 ml vandens ir 0,43 g NaOH

### 3.5.4. Vandens kiekio įtaka aktyvuoto aliuminio ir vandens reakcijai

Vandens kiekio įtaka reakcijos kinetikai ir gautai vandenilio išėigai buvo tiriama reaguojant 0,05 g modifikuotiems Al milteliams ir skirtingam kiekiui vandens (10, 20, 30, 40, 50 ir 100 ml). Visais atvejais buvo naudojamas 25 °C temperatūros 0,05 M NaOH tirpalas (0,2 g NaOH + 100 ml  $H_2O$ ). Išsiskiriančio vandenilio kiekio priklausomumas nuo laiko parodytas 3.21 pav. Vandenilio sintezės reakcija prasidėjo po 75 s, 88 s ir 82 s, atitinkamai naudojant 10, 20 ir 30 ml vandens. Tuo tarpu padidinus vandens kiekį iki 40, 50 ir 100 ml, reakcija prasidėjo greičiau nei per 1 minutę nuo miltelių įbėrimo į vandenį. Reakcijos metu išsiskyręs vandenilio kiekis buvo 17, 29, 40, 60, 61 ir 63 ml  $\pm$  2 ml, atitinkamai didinant vandens kiekį nuo 10 iki 100 ml (3.21 pav.).

Esant mažiems vandens kiekiams (10, 20 ir 30 ml), aktyvuotas Al visiškai nesureagavo per 1000 s. Tiesa, dalis vandenilio galėjo būti neregistruota dėl nepakankamo srauto, kuris išstumtų jį iš reakcijos indo į apverstą biuretę su vandeniu. Buvo pastebėta, jog po ilgesnio laiko (po 1 paros), reakcija galiausiai įvyksta iki galo ir išsiskiria apie 50–60 ml  $\pm$  2 ml vandenilio. Tokią suprastėjusią reakcijos kinetiką galėjo nulemti dvi priežastys: (1) mažesniame vandens kiekyje yra mažiau (kiekybiškai) laisvų  $OH^-$  jonų, reikalingų palaikyti greitą reakcijos kinetiką; (2) reakcijos kinetika galėjo būti slopinama reakcijos metu susidariusiais šalutiniais

produktais, kurie mažame vandens kiekyje greitai susimaišo su dar reaguojančiais Al milteliais ir padengia jų paviršių, taip sukurdami papildomą barjerą tarp metalo ir vandens molekulių. Todėl reakcijos pradžioje susidaręs porėtas ir laidus vandeniui šalutinio produkto sluoksnis sutankėja, poros yra užkemšamos ir vandens skvarba pro tokį sluoksnį labai sulėtėja. Pastarąjį efektą taip pat pastebėjo Shmelev ir kt. (Shmelev et al., 2016a).



**3.21 pav.** Vandenilio kiekio, išsiskiriančio plazmoje modifikuotiems Al milteliams reaguojant su vandeniu, priklausomumas nuo laiko (10 ml, 20 ml, 30 ml, 40 ml, 50 ml ir 100 ml vandens)

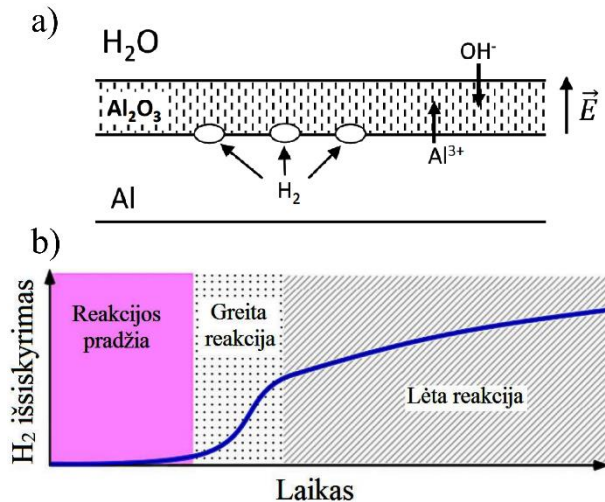
### 3.5.5. Aktyvuotų aliuminio miltelių ir vandens reakcijos mechanizmo apibendrinimas

Kaip parodė RSFS rezultatai, dėl plazmos poveikio sumažėjo OH grupių koncentracija Al paviršiuje ir susikūrė Al–O ryšiais besibaigiantis modifikuotas paviršius. Vandens molekulės gali būti disociatyviai adsorbuotos ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH} + \text{H}_2$ ) defektų vietose, esančiose modifikuotame aliuminio oksido sluoksnyje (Liu et al., 2015). Be to, reakcijos su vandeniu metu, esant pakankamai pakeistam barjero sluoksniui, Al paviršiuje gali vykti priešpriešinė jonų difuzija. Metalo katijonai  $\text{Al}^{3+}$  iš tūrio juda paviršiaus link per esamą oksido barjerą, o vandenyje esantys  $\text{OH}^-$  jonai skverbiasi gilyn į medžiagos tūrį per oksidą. Šią jonų migraciją (ypač katijonų) sukelia savaime sukurtas didelis elektrinis laukas tarp  $\text{Al}^{3+}$ , esančių metale, ir  $\text{OH}^-$  jonų, esančių išoriniame oksido sluoksnyje (3.22 pav., a) (Liu et al., 2015). Kaip buvo aptarta RSD, SEM ir RSFS rezultatuose, vandenilio plazma inicijuoja deguonies vakansijų atsiradimą paviršiuje ir oksido barjero sluoksnyje. Judrūs  $\text{OH}^-$  jonai į tūrį juda deguonies vakansijomis. Tad kuo daugiau vakansijų barjero sluoksnyje, tuo lengviau  $\text{OH}^-$  jonams (tuo pačiu ir vandens molekulėms) pasiekti Al metalo paviršių. Be to, kaip parodė RSFS Al2p smailės analizė, metalo–oksido riboje galimai susidaro neužpildytos  $\text{Al}^{3+}$  struktūros, kurios dar labiau sustiprina savaime sukurtą elektrinį lauką (ploname oksido sluoksnyje). Taip užtikrinama efektyviai vykstanti Al–vandens reakcija. Kuomet Al metalo paviršių pasiekia  $\text{OH}^-$  jonai, reakcijos metu atsiranda laisvi elektronai, kurie redukuoja vandens molekules ir išsiskiria vandenilis.

Reakcijos pradžioje vandenilio dujų burbuliukai kaupiasi po oksido sluoksniu, o kai pasiekiamas kritinis slėgis, vandenilio dujos išsiskiria, tuo pačiu fiziškai

suardydamos oksido barjerą ir visiškai atverdamos kelią vandens molekulėms reaguoti su metaline Al sritimi.

Iš esmės aliuminio ir vandens reakcija apima 3 etapus (3.22 pav., b) (Dupiano et al., 2011): (1) reakcijos pradžios etapas – tai laikas, praėjęs nuo Al miltelių įbėrimo į vandenį iki vandenilio sintezės pradžios, kuomet pirmosios vandens molekulės pasiekia aliuminio paviršių; (2) prasidėjus greitai Al ir vandens reakcijai, oksido barjero sluoksnis yra suardomas, atveriant vis daugiau aktyvių reakcijos vietų paviršiuje; (3) paskutiniame etape reakcija sulėtėja, nes lieka tik nedidelė aliuminio dalis, virstanti šalutiniu produktu. Naudojant plazmoje aktyvuotus Al miltelius, reakcijos su vandeniu pradžios etapas trunka mažiau nei 1 min, o apie 50 % viso vandenilio išsiskiria greitos reakcijos etape.

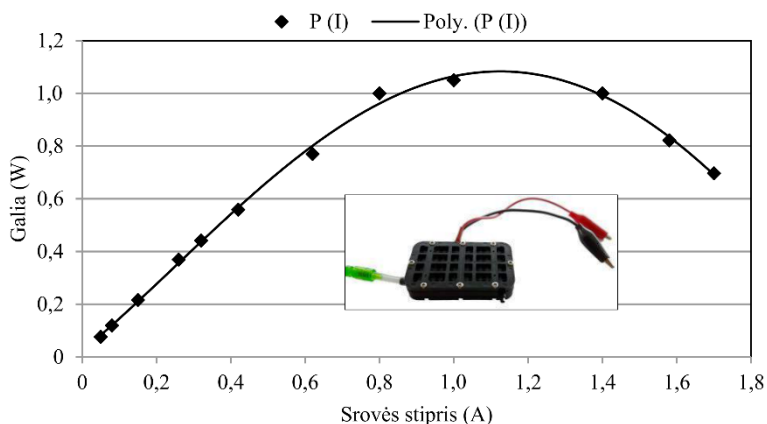


3.22 pav. Reakcijos mechanizmas (a) ir trys vandenilio išsiskyrimo etapai (b) (Dupiano et al., 2011)

### 3.6. Elektros energijos generavimo galimybės naudojant protonų mainų membranos kuro elementą aliuminio ir vandens reakcijos metu

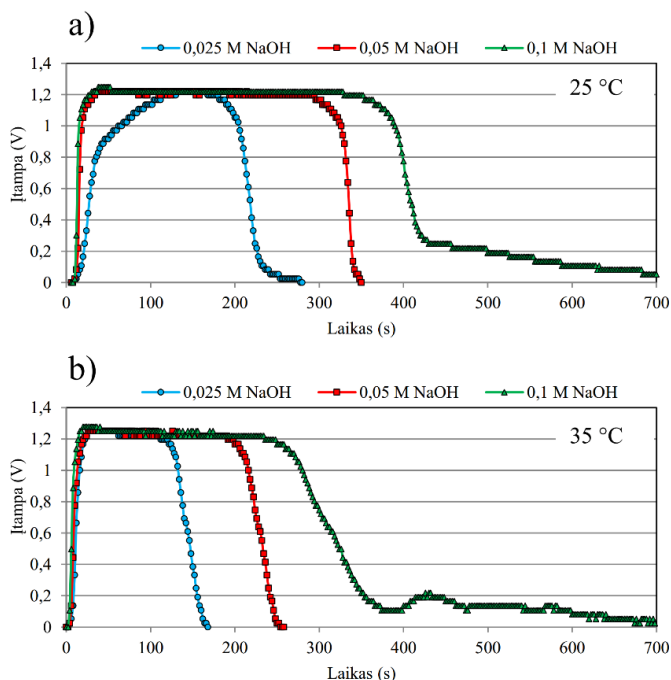
Generuojama elektros energija buvo matuojama pagal 2.6 pav. schemą, pateiktą metodologijos dalyje. Vandenilis, tiekiamas kuro elementui, buvo išgautas naudojant 0,1 g plazmoje modifikuotų Al miltelių (250 W, 1 h) ir 40 ml vandens. Iš pradžių buvo nustatytas apkrovos (varžos) dydis, kuriam esant pasiekiamas didžiausias PMM kuro elemento galingumas (t. y. optimaliausia įtampa ir srovės stipris). Galios priklausomumas nuo srovės stiprio gautas keičiant varžą (prijungtą prie kuro elemento) nuo 0,5 iki 30  $\Omega$  (3.23 pav.).

Iš gauto grafiko nustatyta, jog maksimali PMM kuro elemento galia (beveik 1,1 W) pasiekta esant srovės stipriui apytiksliai 0,8–1,4 A ir 1–2  $\Omega$  varžai. Todėl tolesniuose elektros energijos generavimo eksperimentuose, kaip pastovi apkrova, buvo pasirinkta 2  $\Omega$  varža.



**3.23 pav.** PMM kuro elemento galios priklausomumas nuo srovės stiprio

3.24 pav. pateikti PMM kuro elemento generuojamų įtampų priklausomumai nuo laiko, keičiant NaOH tirpalo kiekį (0,025 M, 0,05 M ir 0,1 M) bei pasitelkus vonelę su termostatu, palaikant pastovias 25 °C (3.24 pav., a) ir 35 °C (3.24 pav., b) vandens temperatūras. Esant nustatytai 25 °C temperatūrai, generuojama įtampa pasiekia didžiausią 1,2 V vertę po 30 s, naudojant 0,05 bei 0,1 M NaOH, ir po 100 s, naudojant 0,025 M NaOH. Greitas kuro elemento startas yra viena svarbiausių savybių, norint jį pritaikyti nešiojamuose elektroniniuose prietaisuose (Wang et al., 2016). Didėjant OH<sup>-</sup> jonų koncentracijai, greitėja Al ir vandens reakcijos kinetika ir didėja išsiskiriančio vandenilio srautas, todėl maksimali kuro elemento galia pasiekama taip pat greičiau bei ilgiau išlaikoma stabili. Didelis OH<sup>-</sup> jonų kiekis vandenyje skverbiasi pro apsauginį oksido sluoksnį, esantį Al paviršiuje, taip inicijuodamas spartesnį šio barjero ardymą ir kelių atvėrimą vandens molekulėms metalo link. Tačiau ši koncentracija turi būti kiek įmanoma mažesnė, norint išvengti kuro elemento sugadinimo. Kartu su išsiskyrusiomis vandenilio dujomis, garų pavidalo, gali atsirasti ir šarminių junginių. Šie, patekę į kuro elementą, pažeistų svarbiausią jo komponentą – protonams laidžią membraną. Iš pradžių sumažėtų elektrochemiškai aktyvus membranos plotas, dėl to mažėtų PMM kuro elemento efektyvumas, o ilgainiui membrana degraduotų visiškai.



**3.24 pav.** Elektros energijos generavimas, naudojant plazmoje aktyvuotų Al miltelių reakciją su skirtingos NaOH molinės koncentracijos vandeniu (0,025, 0,05 ir 0,1 M), esant (a) 25 °C ir (b) 35 °C temperatūrai

Vandens temperatūra 35 °C lėmė didesnį vandenilio dujų srautą, dėl kurio maksimali įtampa nežymiai padidėjo iki 1,3 V ir buvo pasiekta per 15–20 s visais atvejais (3.24 pav., b). Padidinus temperatūrą barjerinis oksido sluoksnis susilpnėjo. Tačiau elektros energijos generavimo laikas sutrumpėjo. Šiuo atveju dėl temperatūros padidėjus vandenilio srautas galėjo sukelti per didelį viršslėgį sistemoje, todėl dalis vandenilio galėjo nepastebimai ištekėti į aplinką, dėl galimai nepakankamai sandarios sistemos, arba, nespėjęs sureaguoti su protonų mainų membrana, pasišalinti kaip perteklius. Ateityje to būtų galima išvengti naudojant tik vieną nedidelį, labai gerai izoliuotą indą su viduje įmontuota filtravimo sistema ir geriau valdoma srauto kontrole bei vandenilio srauto recirkuliacija (nespėjęs sureaguoti vandenilis nukreipiamas atgal į kuro elemento anodinę dalį).

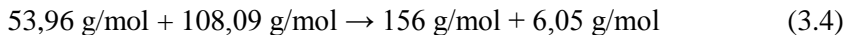
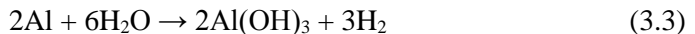
Mažėjant išsiskiriančio vandenilio dujų srautui, PMM kuro elemento įtampa taip pat pradėjo mažėti. Nenutrūkstamam elektros energijos generavimui reikia stabilus, bet ne per mažo vandenilio dujų srauto, tiekiamo į kuro elementą (srauto parametrai priklauso nuo kuro elemento charakteristikų). Taigi, reakcijos temperatūros reguliavimas, OH<sup>-</sup> jonų ir tuo pačiu reaguojančios medžiagos kiekio parinkimas gali reguliuoti išsiskyrusį vandenilio dujų srautą ir reakcijos greitį.

Gauti generuojamos elektros energijos kiekiai (iš 0,1 g Al), esant 25 °C, buvo 25, 50 ir 70 mWh, o esant 35 °C – 20, 35 ir 47 mWh, atitinkamai naudojant 0,025 M, 0,05 M ir 0,1 M NaOH. Taigi, šio eksperimento metu geriausias pasiektas rezultatas buvo 0,7 Wh/1 g Al. Ši vertė gali būti padidinta naudojant tinkamą reakcijos

konteinerį ir kontroliuojamą vandenilio tiekimą į kuro elementą. Pavyzdžiui, Shkolnikov ir kt. pavyko pasiekti  $\approx 1,12$  Wh energijos kiekį, naudojant 2 W galios PMM kuro elementą (Shkolnikov et al., 2008). Tuo tarpu Vlaskin ir kt., naudojant 16 kW galios kuro elementą, generavo 1 kWh elektros energijos iš 1 kg aliuminio miltelių (taip pat 5–7 kWh šilumos energijos) (Vlaskin et al., 2011a). Daugeliui kitų mokslininkų pavyko generuoti vidutiniškai nuo 1 Wh iki 1,2 Wh elektros energijos, sureagavus 1 g Al (Yang et al., 2016a; Wang et al., 2016). Taigi, šiame skyriuje norima parodyti, jog Al–vandens reakcija gali būti sėkmingai pritaikoma elektros energijos generavimui, nepaisant to, jog elektros energijos generavimas naudojant vandenilio kuro elementą galėtų būti nagrinėjamas kaip atskiras tyrimų objektas.

Sureagavus 1 kg Al su vandeniu išsiskiria ne tik 0,11 kg (arba 1245 l) H<sub>2</sub> dujų, bet ir 15–16 MJ šilumos (atsižvelgiant į reakcijos temperatūrą ir slėgį). Tačiau efektyvus šios šilumos panaudojimas nešiojamuose prietaisuose kol kas nėra įmanomas. Atsižvelgiant į Al ir vandens kiekį bei kuro elemento naudingumo koeficientą (apie 50 %), Al–vandens reakcija paremtos sistemos energijos tankis siekia nuo 2,5 MJ/kg (700 Wh/kg) iki 3,75 MJ/kg (1040 Wh/kg) (Shkolnikov et al., 2011). Tai yra gerokai daugiau nei tradicinėse ličio jonų baterijose (150–300 Wh/kg).

Remiantis molinėmis masėmis stochiometrinėje aliuminio ir vandens reakcijoje ((3.3) ir (3.4)), nesunku įvertinti, jog norint gauti 1 g H<sub>2</sub> dujų, reakcijoje su vandeniu reikalinga 8,92 g Al.



Dabartinėje laboratorinėje sistemoje vieno eksperimento metu galima aktyvuoti iki 10 g Al miltelių. Norint efektyviai aktyvuoti didesnę Al miltelių kiekį, reikia naudoti didesnio ploto plazmos generatorių (magnetroną). Aliuminio miltelių aktyvacijos plazmoje proceso metu sunaudojama apie 1 kWh elektros energijos (kaina 0,114 €/kWh). Praktiškai visose egzistuojančiose vandenilio gavybos pagal poreikį technologijose, pirminių reaktyvių medžiagų sintezėje sunaudojama daugiau energijos, nei vėliau jos generuojama iš vandenilio. Nepaisant to, Al aktyvacijos ir reakcijos su vandeniu technologija, kainos atžvilgiu, galėtų būti viena pigiausių, dėl nedidelės pirminio aliuminio kainos ( $\approx 1,8$  €/kg). Taigi, įvertinus elektros energijos sunaudojimą ir pirminio aliuminio kainą, galima teigti, jog 10 g plazmoje aktyvuotų Al miltelių kainą sudaro  $\approx 0,13$  € (suma = 0,114 € + (0,01 kg  $\times$  1,8 €)). Iš to seka, kad plazmoje aktyvuotų Al miltelių ir vandens reakcijos metu išsiskyrusio 1 g H<sub>2</sub> dujų (8,92 g Al  $\rightarrow$  1 g H<sub>2</sub>) kaina yra  $\approx 0,12$  € (suma = (8,92 g  $\times$  0,13 €)/10 g). Tuo tarpu išsiskyrusio 1 litro H<sub>2</sub> dujų kaina  $\approx 0,01$  € (suma = 0,12 €/(8,92 g  $\times$  1,245 l)). Sunaudotas dujų kiekis plazmos išlydžiui sukurti yra nereikšmingas, todėl į bendrą kainą nėra įtrauktas.

Pavyzdžiui, šiuo metu rinkoje egzistuojantis išorinis kroviklis myFC PowerTrek („MyFC Powertrek“, 2014), kuris veikia NaBH<sub>4</sub> reakcijos su vandeniu pagrindu, geba generuoti 4 Wh elektros energijos, sunaudodamas vieną konteinerį su patalpinta medžiaga (naudoja 5 g NaBH<sub>4</sub>  $\rightarrow$   $\approx 0,23$  €), kurio pardavimo kaina 3,5 €. Tokiam pačiam elektros energijos kiekiui gauti, naudojant šiame darbe aptariamą



technologiją, reikia 4 g plazmoje aktyvuotų Al miltelių (arba 5 litrų vandens, 4 g Al  $\times$  1,245 l H<sub>2</sub>), o tai preliminariai kainuotų  $\approx$  0,05 €. Žinoma, tai kaina be reakcijos konteinerio.

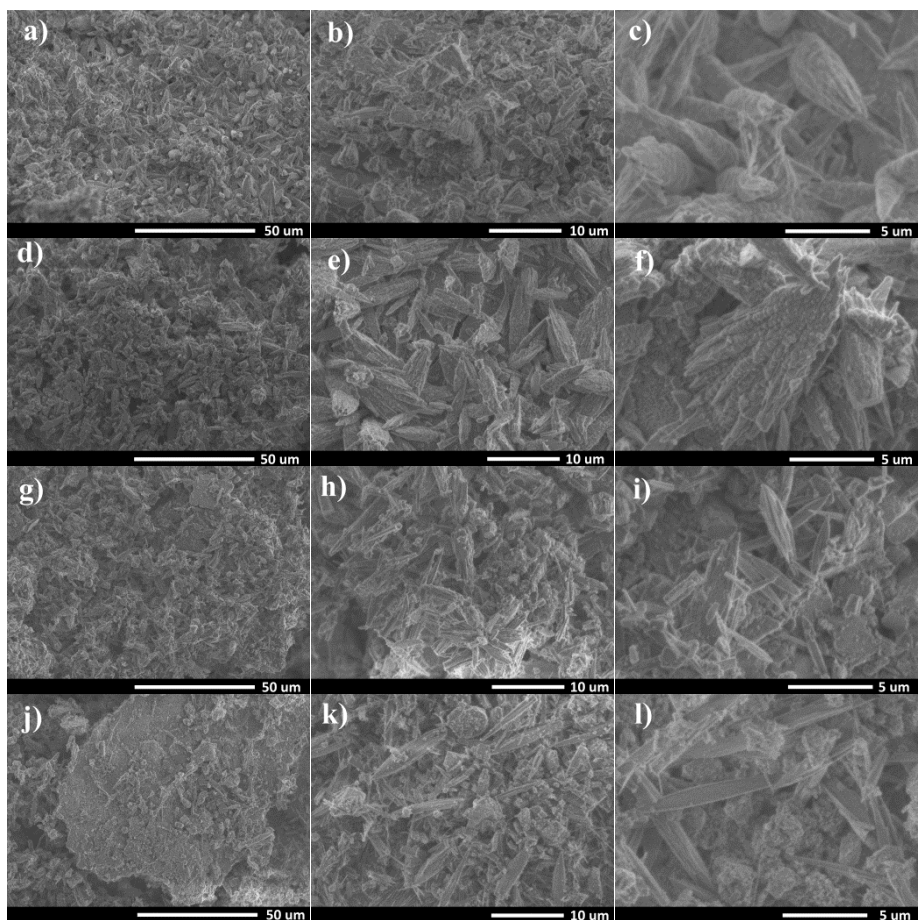
Taip pat verta priminti, jog vandens gavybos ir elektros energijos generavimo pagal poreikį technologija nėra pajėgi konkuruoti su elektros tinklu, tačiau neturint galimybės prie jo prisijungti, ši technologija gali užtikrinti saugų ir nenutrūkstamą energijos tiekimą nešiojamiems elektroniniams prietaisams, kurių galia mažesnė nei 50 W (pvz., mobilieji telefonai, skaitmeninės kameros – 5 W; išoriniai krovikliai – 2–5 W; nešiojami kompiuteriai – 30–75 W; karo pramonėje naudojama elektronika ar bepiločiai orlaiviai – 20–50 W). Palyginus su baterijomis, šios sistemos lengvesnės, jų veikimo laikas daug ilgesnis, be to, jų ilgaamžiškumas lauko sąlygomis, esant plačiam temperatūrų intervalui, geresnis.

### **3.7. Šalutinio aliuminio ir vandens reakcijos produkto apibūdinimas**

Po visiškai įvykusios plazmoje aktyvuotų Al miltelių ir vandens reakcijos susidaro balkšvos, kietos fazės nuosėdos. Pasitelkus filtrą šios nuosėdos buvo atskirtos nuo vandens ir išdžiovintos įprastoje aplinkoje, esant kambario temperatūrai (maždaug per 24 valandas). Reakcijos šalutinis produktas yra chemiškai inertinė medžiaga, todėl nereikalauja specialių surinkimo ar laikymo sąlygų.

Šalutinio produkto, gauto po aliuminio ir vandens reakcijos (25 °C temperatūra), SEM paviršiaus vaizdai, esant skirtingam didinimui, pateikti 3.25 pav., a–c, d–f, g–i ir j–l, atitinkamai naudojant distiliuotą vandenį be NaOH, su 0,025 M NaOH, 0,05 M NaOH ir 0,1 M NaOH.

Gauto šalutinio produkto paviršiaus morfologija kardinaliai skyrėsi, palyginus su aktyvuotais Al milteliais prieš reakciją. Nepaisant skirtingo kiekio NaOH, ištirpusio vandenyje, visais atvejais gaunamos pailgos formos dalelės. Dėl šios vykstančios aglomeracijos į stambesnes struktūras atskirų dalelių dydį įvertinti sudėtinga. Nenaudojant NaOH arba naudojant tik 0,025 M NaOH, aglomeratų plotis siekia 3–10  $\mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$  (3.25 pav. a–c ir d–f). Tuo tarpu naudojant 0,05 M ir 0,1 M NaOH, plotis buvo mažesnis – 1–4  $\mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$  (3.25 pav. g–i ir j–l). Be to, didinant NaOH koncentraciją vandenyje, šalutiniame produkte taip pat atsiranda didelės (80–150  $\mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$ ) netaisyklingos formos struktūros (3.25 pav., j). Aliuminis reaguodamas su vandeniu ir išskirdamas vandenilį prisijungia OH grupes ir virsta visiškai kitu dariniu, tuo pačiu pakeisdamas ir savo paviršiaus morfologinį vaizdą. Morfologijai nežymią įtaką turėjo ir papildomai vandenyje ištirpintas nedidelis kiekis NaOH, dėl kurio pasikeitė stebimų aglomeratų dydžiai, tačiau formos tendencija liko tokia pati.



**3.25 pav.** Šalutinio produkto SEM paviršiaus nuotraukos, esant skirtingiems didinimams, po Al ir vandens reakcijos: (a–c) be NaOH, (d–f) 0,025 M NaOH; (g–i) 0,05 M NaOH ir (j–l) 0,1 M NaOH

Elementinės EDS analizės, naudojant vandenį be NaOH ir su skirtinga NaOH koncentracija, rezultatai pateikti 3.6 lentelėje. Didinant NaOH kiekį vandenyje, šalutiniame produkte buvo stebimas Na atominės koncentracijos didėjimas ir nežymus O/Al santykio didėjimas: 2,90 – be NaOH, 3,08 – 0,025 M NaOH, 3,10 – 0,05 M NaOH ir 3,57 – 0,1 M NaOH. Šis didėjimas gali būti siejamas su matavimo paklaidomis bei intensyvesne reakcija, kuomet papildomos OH grupės prisijungia prie aliuminio atomų. Bet kuriuo atveju 3 kartus didesnis O kiekis už Al rodo galimą aliuminio hidroksido ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) susidarymą reakcijos metu. Didžioji dalis anglies kiekio gali būti stebima dėl anglinio lipnaus padėklo, skirto milteliams, naudojimo SEM ir EDS matavimų metu. Kita dalis anglies gali būti atsiradusi aktyvuoto Al ir vandens reakcijos metu, nes vanduo gali absorbuoti anglies dvideginį ( $\text{CO}_2$ ) iš aplinkos, o šis reaguoti su OH grupėmis ir būti adsorbuotas ant susidariusio šalutinio produkto.

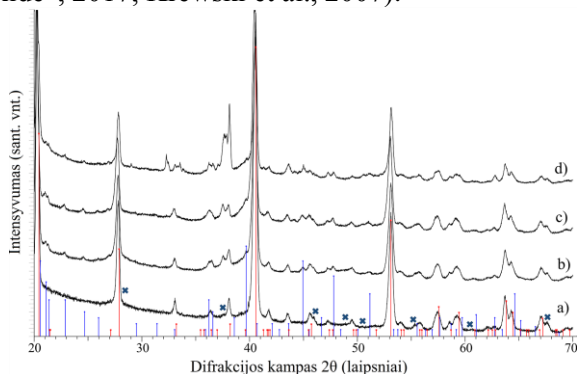
**3.6 lentelė.** Šalutinio produkto EDS analizės rezultatai po Al ir vandens reakcijos be NaOH ir su 0,025 M NaOH, 0,05 M NaOH bei 0,1 M NaOH

Bandiniai	O at. %	Al at. %	Na at. %	C at. %	Paklaida
Be NaOH	72,53	25,75	-	1,72	±3 %
0,025 M NaOH	73,41	23,83	0,77	1,99	
0,05 M NaOH	72,79	23,49	1,15	2,57	
0,1 M NaOH	73,14	20,46	3,41	2,99	

Šalutinio reakcijos produkto RSD difraktogramos pateiktos 3.26 pav. Visų plazmoje modifikuotų bandinių reakcijos su vandeniu metu kubinės orientacijos aliuminis virsta į monoklininį aliuminio hidroksidą  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (P21/a (14), gardelės parametrai  $a = 5,062 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,671 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,713 \text{ \AA}$ ), kurio vyraujančios smailės yra  $2\theta = 20,3^\circ$ ,  $27,8^\circ$ ,  $40,6^\circ$  ir  $53,1^\circ$  (3.26 pav., a–d, raudonos linijos). Taip pat buvo identifikuotos labai nedidelės, pusiau amorfinės, ortorombinio boemito  $\text{AlO}(\text{OH})$  (Amam (63), gardelės parametrai  $a = 3,700 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,227 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,868 \text{ \AA}$ ) smailės (3.26 pav., a–d, kryželiai). Didėjant NaOH kiekiui, vienos boemito smailės  $2\theta = 37,6^\circ$  intensyvumas taip pat didėjo. Triklininio aliuminio hidroksido (P1 (1) gardelės parametrai  $a = 5,082 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,127 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,980 \text{ \AA}$ ) smailių atsiradimas buvo stebimas tik po reakcijos su vandeniu, kuriame ištirpintas NaOH (3.26 pav., b–d). Po Al reakcijos su vandeniu aliuminio hidroksidas kaip šalutinis produktas gaunamas visada, išskyrus tuos atvejus kai reakcijos temperatūra viršija  $480^\circ\text{C}$ . Tuomet vietoj hidroksido formuojasi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  junginys, kurio susidarymas termodinamiškai palankesnis aukštoje temperatūroje.

Kadangi metalinio aliuminio smailių nebuvo identifikuota, galima teigti, jog vandenilio sintezės metu praktiškai visas Al efektyviai sureagavo su vandeniu.

Aliuminio hidroksidas yra gamtai žalos nedaranti medžiaga ir, kaip minėta literatūros apžvalgoje, šis junginys gali būti plačiai taikomas įvairiose pramonės šakose. Kad tai nekenksmingas junginys, papildomai įrodo  $\text{Al}(\text{OH})_3$  kaip pagrindinės sudedamosios dalies naudojimas vaistuose, kurie skirti padidėjusiam skrandžio rūgštingumui reguliuoti. Be to, ši medžiaga labai plačiai taikoma kosmetikoje, įskaitant odos priežiūros priemones, lūpdažius, įdegio kremus, odos valiklius ir t. t. („Aluminium hydroxide“, 2017; Krewski et al., 2007).

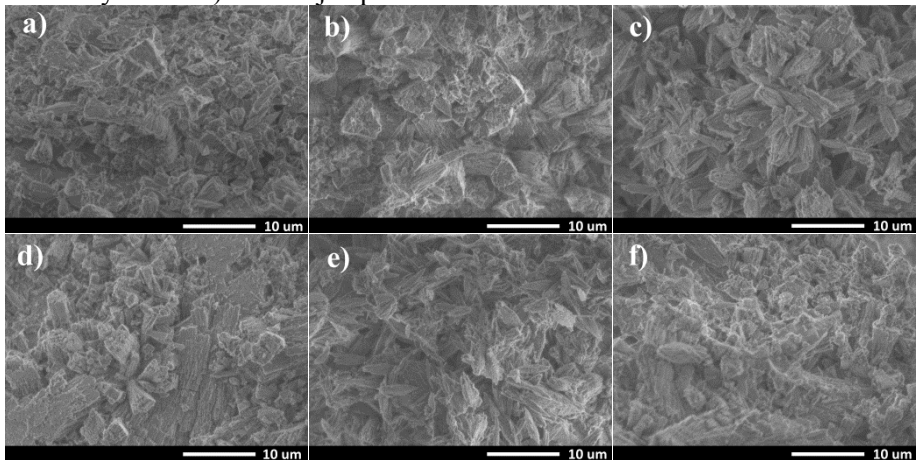


**3.26 pav.** Gauto šalutinio produkto RSD analizė po Al ir vandens reakcijos: (a) be NaOH, (b) 0,025 M NaOH; (c) 0,05 M NaOH ir (d) 0,1 M NaOH. Raudonos linijos – monoklininis  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , mėlynos linijos – triklininis  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , kryželiai – boemitas  $\text{AlO}(\text{OH})$

### 3.8. Šalutinio reakcijos produkto redukcijos eksperimentai vandenilio dujų plazmoje

Redukcijos plazmoje eksperimentams buvo naudojamas išdžiovintas aliuminio hidroksidas, gautas po aktyvuoto aliuminio reakcijos su distiliuotu vandeniu (kambario temperatūroje), nenaudojant natrio hidroksido, tam, kad būtų išvengta papildomų priemaišų. SEM paviršiaus vaizdų palyginimas tarp bandinių, prieš redukciją ir po redukcijos,  $H_2$  dujų arba keičiamo santykio  $H_2$ –Ar dujų mišinio plazmoje, pateiktas 3.27 pav. Redukcijos trukmė plazmoje buvo 1 ir 3 valandos naudojant tik  $H_2$  dujas (3.27 pav., b–c) ir 1 valanda naudojant  $H_2$ –Ar dujų mišinį (3.27 pav., d–f). Pasirinkta trukmė ne daugiau nei 3 valandos, todėl, kad buvo siekiama vykdyti procesą su kiek įmanoma mažesnėmis elektros energijos sąnaudomis. Papildomas argono dujų kiekis buvo naudojamas ne tik siekiant sukelti fizikinę desorbciją bandinio paviršiuje, bet ir užtikrinti didelį atominio vandenilio (H) dujų tankį plazmoje. Sunkūs Ar jonai bombarduoja paviršių bei papildomai jonizuoja dujas, vykstant susidūrimams tarpusavyje ir su vandenilio atomais (išmušami elektronai). Naudojant atominį vandenilį (H), redukcijos temperatūra gali būti sumažinta, palyginti su molekulinio vandeniliu ( $H_2$ ). Efektyvi redukcija žematemperatūroje plazmoje būtų didelis žingsnis ekologiško ir ekonomiško Al gavybos proceso link.

Deja, bet po redukcijos plazmoje reikšmingų morfologinių pokyčių nebuvo pastebėta. Visuose bandiniuose buvo stebimi tokie patys netaisyklingos formos pailgi dalelių aglomeratai, turintys gana nelygų paviršių, o jų dydis siekė  $3\text{--}10\ \mu\text{m} \pm 1\ \mu\text{m}$  (kaip ir neredukuoto  $Al(OH)_3$ ). Vis dėlto morfologija nesikeitė dėl nepakankamo (arba visai nevykstančio) redukcijos proceso.



**3.27 pav.** SEM paviršiaus nuotraukos, gautos tiriant bandinius (a) prieš redukciją ir po redukcijos 260 W galios plazmoje, esant  $500\ ^\circ\text{C}$  bandinio temperatūrai, kai: (b) naudojamos tik  $H_2$  dujos, poveikio trukmė 1 h; (c) tik  $H_2$  dujos, poveikio trukmė 3 h; (d)  $H_2$ –Ar dujų mišinys santykiu 1:1, poveikio trukmė 1 h; (e)  $H_2$ –Ar dujų mišinys santykiu 3:1, poveikio trukmė 1 h ir (f)  $H_2$ –Ar dujų mišinys santykiu 1:3, poveikio trukmė 1 h

Šalutinio reakcijos produkto ir plazmoje redukuotų bandinių cheminės sudėties EDS analizė pateikta 3.7 lentelėje. Po redukcijos, visais atvejais, buvo fiksuojamas 100

deguonies kiekio mažėjimas nuo apytiksliai 72 at. % iki 60–63 at. % ir aliuminio kiekio didėjimas nuo 26 at. % iki 35–37 at. %. Apskaičiavus O/Al santykį, plazmoje redukuotuose bandiniuose gautas beveik 40 % sumažėjimas nuo pradinės 2,81 vertės. Didžiausias sumažėjimas iki O/Al = 1,61 buvo gautas naudojant H<sub>2</sub>–Ar dujų mišinį santykiu 3:1. Pagal rezultatus galima teigti, kad argono dujų įleidimas ir santykio su vandenilio dujomis keitimas proceso efektyvumui įtakos neturėjo. Panašu, jog O/Al stochiometrijos pokyčiai atsirado dėl to, jog šalutinis produktas prarado deguonies arba vandens molekules plazmos poveikio metu. Stebimas nedidelis anglies kiekis bandiniuose yra siejamas su bandinio laikikliu ir antropogenine anglimi, absorbuota iš aplinkos arba reakcijos su vandeniu metu. Apibendrinant SEM ir EDS gautus rezultatus, matyti, jog redukcija beveik nevyksta. Esant sėkmingai redukcijai deguonies koncentracija turėtų būti artima nuliui. Čia tikėtinesnis temperatūros sukeltas Al(OH)<sub>3</sub> fazės polimorfinis virsmas į kitą fazę.

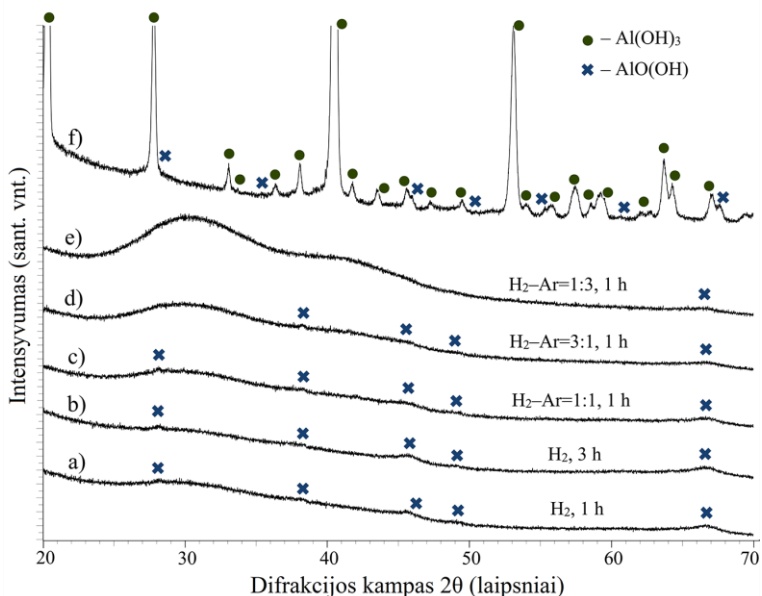
**3.7 lentelė.** Šalutinio reakcijos produkto prieš redukciją ir redukuotų bandinių plazmoje, naudojant tik H<sub>2</sub> arba keičiant H<sub>2</sub>–Ar dujų mišinio santykį, EDS analizė

Bandiniai	O at. %	Al at. %	C at. %	O/Al	Paklaida
Šalutinis produktas	72,53	25,75	1,72	2,81	±3 %
H <sub>2</sub> , 1 h	62,74	35,79	1,47	1,75	
H <sub>2</sub> , 3 h	62,03	36,24	1,73	1,71	
H <sub>2</sub> –Ar = 1:1	62,94	35,53	1,53	1,77	
H <sub>2</sub> –Ar = 3:1	60,51	37,56	1,93	1,61	
H <sub>2</sub> –Ar = 1:3	61,66	36,18	2,16	1,70	

Plazmoje redukuotų bandinių struktūriniai pokyčiai buvo apibūdinami taikant RSD metodą (3.28 pav., a–e), o gautos difraktogramos lyginamos su šalutiniu Al–vandens reakcijos produktu prieš redukciją (3.28 pav., f). Kaip jau aptarta ankstesniame skyriuje, šalutinio produkto difraktograma susideda iš vyraujančių Al(OH)<sub>3</sub> ir labai nedidelių AlO(OH) (boemito) smailių (3.28 pav., f). TOPAS programiniu paketu įvertinus kristalinių fazių koncentracijas nustatyta, jog Al(OH)<sub>3</sub> sudarė 97,51 %, o AlO(OH) – 2,49 %. Aliuminio hidroksido kristalitų dydis buvo apie 60 nm ± 2 nm. Po redukcijos difraktogramose visos Al(OH)<sub>3</sub> smailės išnyko, tačiau buvo identifikuotos beveik amorfinės smailės, atitinkančios nanokristalinį boemitą (3.28 pav., a–e). Vidutinis kristalitų dydis 3–4 nm ± 1 nm.

RSD rezultatai galutinai patvirtino, kad H<sub>2</sub> ir H<sub>2</sub>–Ar plazmos poveikio metu aliuminio hidroksido redukcija atgal į aliuminį neįvyko, tačiau buvo inicijuotas struktūrinis virsmas į boemitą. Panašu, jog energija buvo nepakankama, tam, kad ryšiai tarp Al ir O atomų būtų visiškai nutraukti, o deguonies atomai desorbuotų atgal į vakuumą palikdami metalinį Al. Įvykęs virsmas iš esmės gali būti siejamas su bandinio padėklo kaitinimu (500 °C), kuris sukelia Al(OH)<sub>3</sub> struktūros dehidrataciją (t.y. vandens molekulių praradimą):





**3.28 pav.** Plazmoje (260 W) redukuotų bandinių (a–e), esant 500 °C bandinio temperatūrai ir naudojant tik H<sub>2</sub> arba keičiant H<sub>2</sub>–Ar dujų mišinio santykį, ir šaltinio reakcijos produkto (f) RSD difraktogramos

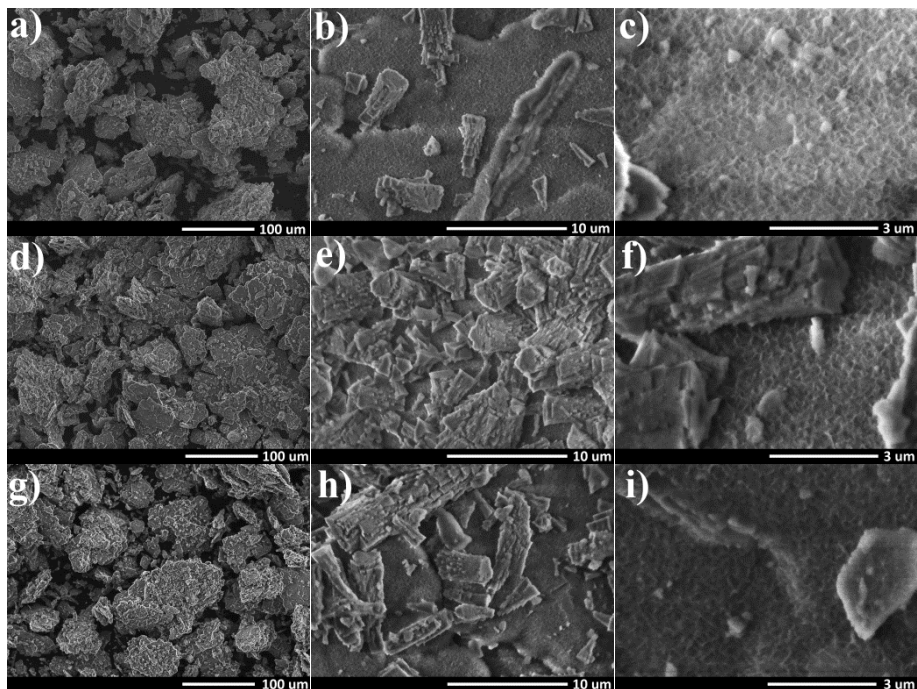
Žematemperatūrės plazmos inicijuoti fizikiniai ir cheminiai procesai medžiagų paviršiuje ir tūryje galėtų būti taikomi redukcijos procesuose. Tačiau, kaip parodė gauti rezultatai, proceso kontrolė nėra tokia paprasta. Šių eksperimentų metu šilumos poveikis buvo esminis veiksnys, o dujų plazma – kaip papildomas redukcijos šaltinis. Pagrindiniai veiksniai, kurie gali riboti aliuminio hidroksido redukcijos galimybes, yra šie: bandinio patekimas į aktyviausią plazmos išlydžio zoną (magnetrono kuriama intensyviausia plazma yra žiedo formos); per mažas plazmos intensyvumas ir nepakankama atlekiančių dalelių iš plazmos energija (tikėtina, jog maksimali magnetrono 260 W galia buvo per maža); nepakankama bandinio temperatūra (kuo aukštesnė temperatūra, tuo didesnis vykstančių procesų cheminis aktyvumas bei medžiagos atomus jungiančių ryšių susilpninimas); redukcijos laiko parinkimas (mažiau tikėtinas). Neatmetama tikimybė, jog gali vykti dalies itin reaktyvaus atominio vandenilio rekombinacija atgal į molekulinį vandenilį, taip sumažinant cheminį redukcijos potencialą (Zhang et al., 2007). Be to, dar vienas iššūkis yra susijęs su vandens molekulėmis, kurios susidaro kaip šaltinis produkto redukcijos eigoje. Šis vandens produktas jonizuojamas plazmoje skatina papildomo deguonies atsiradimą, o tai gali sukelti pakartotinę redukuojamos medžiagos oksidaciją ir taip slopinti redukciją (Vesel et al., 2016).

### 3.9. Antrinio gama aliuminio oksido produkto sintezė

Nepaisant to, jog nepavyko regeneruoti Al(OH)<sub>3</sub> atgal į metalą, šis šaltinis reakcijos produktas gali būti panaudotas kaip pirmtakas antrinio, dar naudingesnio

produkto sintezėje. Taip užtikrinamas tvarus, gamtos neteršiantis vandenilio sintezės iš vandens procesas.

Siekiant išvengti nepageidaujamų priemaišų ir gauti itin gryną produktą, švarus distiliuotas vanduo buvo naudojamas reakcijoje su plazmoje aktyvuotais Al milteliais. Be to, buvo palaikoma 40 °C vandens temperatūra, kad būtų pagerinta reakcijos kinetika ir procesas būtų greitesnis. Aukštesnėje temperatūroje vandens molekulės juda greičiau ir intensyviau gryno metalo link. Reakcijos pabaigoje gauto ir išdžiovinto šalutinio produkto SEM vaizdai, esant skirtingam didinimui, pateikti 3.29 pav., a–c. Atsižvelgiant į poreikį, iš šalutinio produkto gali būti gaunamas boemitas (AlO(OH)) arba gama aliuminio oksidas ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) po atkaitinimo oro aplinkoje, atitinkamai 280 °C ir 500 °C temperatūroje, kurių SEM paviršiaus vaizdai, ta pačia seka, pateikti 3.29 pav., d–f ir 3.29 pav., g–i. Temperatūros pasirinktos pagal tai, kurioms esant, norimi gauti junginiai yra termodinamiškai stabiliausi. Šalutinio produkto, boemito ir gama aliuminio oksido paviršiaus morfologija išliko gana panaši. Antrinio produkto savybės labai priklauso nuo naudojamo pirmtako, tad greičiausiai todėl ženklūs paviršiaus pokyčiai nebuvo registruojami. Buvo stebima mažesnių dalelių aglomeracija į didesnes netaisyklingų formų sankaupas (3.29 pav., mastelio juosta 100 μm). Didėnis SEM didinimas parodė pakankamai šiurkštų ir porėtą paviršių (poros susijungusios tarpusavyje) visuose bandiniuose (3.29 pav., mastelio juosta 3 μm). Tokia paviršiaus morfologija leidžia tikėtis padidėjusio savitojo paviršiaus ploto, kuris yra labai svarbus  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalitinėms savybėms.



**3.29 pav.** SEM paviršiaus vaizdai: (a–c) Al–vandens reakcijos šalutinis produktas, (d–f) boemitas, gautas po atkaitinimo 280 °C, ir (g–i) gama aliuminio oksidas, gautas po atkaitinimo 500 °C temperatūroje

Gauti EDS elementinės analizės rezultatai parodė deguonies, aliuminio ir anglies koncentracijas visuose bandiniuose (3.8 lentelė). Kaip ir ankstesniuose eksperimentuose, nedidelis anglies kiekis siejamas su antropogenine anglimi iš aplinkos ir anglimi iš padėklo EDS matavimo metu. Jokių papildomų cheminių priemaišų nebuvo aptikta. Struktūrinio virsmo metu O/Al santykis sumažėjo nuo 3,36 – pradinėje medžiagoje iki 2,05 – gautame  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Šį mažėjimą sukėlė struktūroje ryšius sudarančių vandens molekulių praradimas (dehidratacija) atkaitinimo metu.

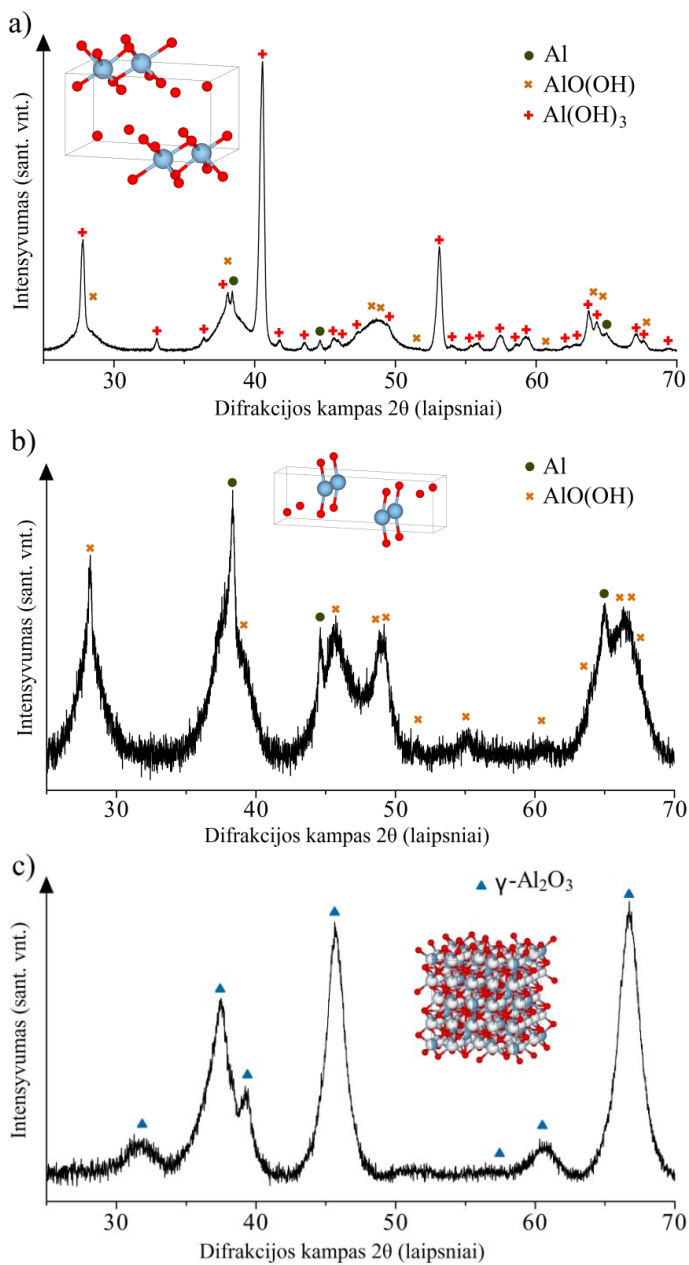
**3.8 lentelė.** Reakcijos šalutinio produkto, boemito ir gama aliuminio oksido EDS analizė

Bandiniai	O at. %	Al at. %	C at. %	O/Al	Paklaida
Šalutinis produktas	75,71	22,52	1,77	3,36	±3 %
Boemitas	67,26	29,77	2,97	2,26	
Gama aliuminio oksidas	64,82	31,53	3,66	2,05	

RSD analizės metu buvo tiriamas šalutinis reakcijos produktas ir temperatūros poveikio sukelti faziniai jo virsmai. Šalutinį produktą, gautą po aktyvuoto Al ir 40 °C temperatūros vandens reakcijos, sudaro aliuminio hidroksido (Al(OH)<sub>3</sub>), boemito (AlO(OH)) ir nedidelio kiekio gryno aliuminio (Al) mišinys (3.30 pav., a). Iš difraktogramos akivaizdu, jog vyraujanti fazė yra monoklininis Al(OH)<sub>3</sub> (erdvės grupė P21/a). TOPAS apskaičiuotas kristalitų dydis buvo 59,7 nm ± 2 nm. Aptiktos nedidelės Al smailės rodo nevisiškai įvykusią egzoterminę Al ir vandens reakciją. Kaip jau minėta, reakcijos metu didėjant susidarancio šalutinio produkto kiekiui, šis galėjo tapti papildomu barjeru trukdančiu vandeniui pasiekti likusią Al metalo dalį. Tačiau šis likutinis nesureagavęs Al kiekis neturėjo įtakos vėlesnei  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintezei.

Boemitas, turintis ortorombinę kristalinę gardelę (erdvės grupė Amam), buvo gautas po šalutinio produkto atkaitinimo, esant temperatūrai, artimai Al(OH)<sub>3</sub> lydymosi temperatūrai (3.30 pav., b). Ši temperatūra (280 °C) buvo pasirinkta kaip slenkstinė riba, kuriai esant Al ir OH grupių ryšiai itin susilpnėja ir dalis OH grupių įgauna pakankamą energiją desorbuoti iš medžiagos. Gautos plačios smailės rodo medžiagos nanokristalinę prigimtį. Nustatytas kristalitų dydis siekė 3,5 nm ± 1 nm. Po šio atkaitinimo žingsnio difraktogramoje vis dar buvo randamos Al smailės. Boemitas gali būti naudojamas kaip priedas kitų medžiagų gamyboje, tokių kaip keramika, paviršiaus dangos su geromis tribologinėmis savybėmis ar vaistai (Osman et al., 2012).



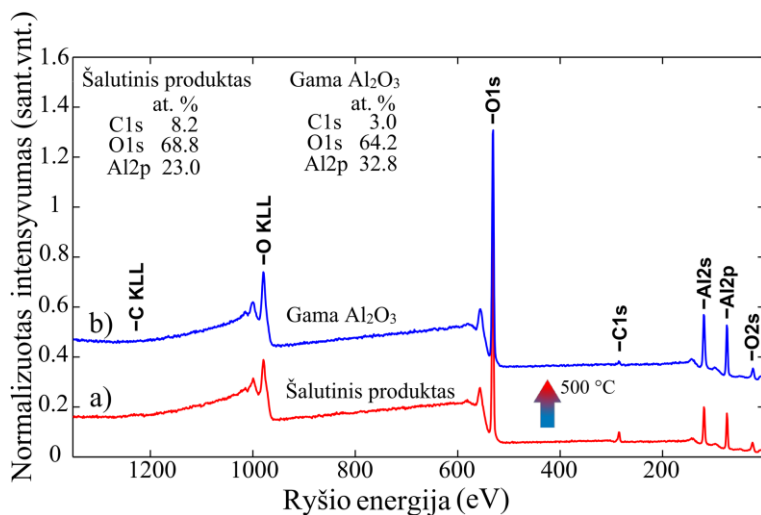


**3.30 pav.** RSD difraktogramos: (a) Al–vandens reakcijos šalutinis produktas, (b) boemitas, gautas po atkaitinimo 280 °C, ir (c) gama aliuminio oksidas, gautas po atkaitinimo 500 °C temperatūroje

Padidinus šalutinio produkto atkaitinimo temperatūrą (500 °C), buvo susintetintas gama fazės aliuminio oksidas, turintis paviršiuje centruotos kubinės gardelės struktūrą (erdvės grupė Fd-3m). Gauta difraktograma pateikta 3.30 pav., c. Šios fazės junginys susidaro dėl visiškos Al(OH)<sub>3</sub> paviršiaus ir struktūros

dehidratacijos. Iš difraktogramos matyti, jog virsmo metu išnyko ne tik boemito smailės, bet ir aliuminio. Greičiausiai likutinis Al, esantis šalutiniame produkte, buvo oksiduotas padidinus atkaitinimo temperatūrą. Identifikuotą  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazę sudarė keletas nedidelių ir trys intensyvios smailės, kai  $2\theta = 31,7^\circ, 37,5^\circ, 39,2^\circ, 45,7^\circ, 60,6^\circ$  ir  $66,7^\circ$ , kurių kristalografinės orientacijos atitinkamai (220), (311), (222), (400), (511) ir (440). Gama aliuminio oksidas išliko nanokristalinis junginys, kurio kristalitų dydis buvo  $5,2 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ . Praktiniu atžvilgiu itin svarbu formuoti žemo kristališkumo junginį, nes didėjant kristališkumui, įprastai mažėja sintetinio  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paviršiaus plotas. Kadangi  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pasižymi defektuota struktūra, smailių platėjimas papildomai gali būti susijęs su defektų ir nevienodai pasiskirsčiusių įtempių gardelėje atsiradimu. Visais atvejais jokie papildomi nepageidaujami junginiai nebuvo nustatyti RSD matavimo metu. Tai rodo didelį gauto  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produkto grynumą.

Gautuose RSFS šalutinio produkto ir galutinio  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produkto spektruose nustatytos anglies, deguonies ir aliuminio smailės (3.31 pav., a ir b). Kadangi matavimas vyksta iki 10 nm gylio (matuojamo ploto skersmuo 100  $\mu\text{m}$ ), galima teigti, jog priemaišų nebuvo aptikta net ir nanolygyje. Didelio švarumo paviršius yra labai svarbus, norint  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> junginį taikyti katalitiniuose procesuose. Naudojant  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaip metalų – katalizatorių padėklą, priemaišos gali ne tik slopinti katalizės efektą (priversti degraduoti katalizatorių), bet ir sumažinti aktyvių vietų (turinčių laisvus ryšius) skaičių aliuminio okside, kuriose formuojamos katalizatoriaus salelės. Šalutinio produkto paviršiuje esančios adsorbuotos anglies (C1s) atominė koncentracija sumažėjo po fazinio virsmo dėl temperatūros įtakos, nuo 8,2 iki 3,1 at. % (dalinė anglies desorbcija nuo paviršiaus). Deguonies (O1s) koncentracija nežymiai sumažėjo nuo 68,8 iki 64,2 at. %, o aliuminio (Al2p) kiekis padidėjo nuo 23,0 iki 32,8 at. %. Taigi, O1s/Al2p santykis sumažėja nuo 2,99 šalutinio produkto paviršiuje iki 1,95 gama aliuminio oksido paviršiuje (3.31 pav.). Šios vertės labai panašios į nustatytas EDS analizės metu (3.8 lentelė). Nedideli neatitikimai gali atsirasti dėl to, jog EDS analizuoja tūrį, o RSFS tik patį paviršių. Be to, paviršiuje esantis antropogeninės anglies sluoksnis (iki 2 nm storio) taip pat gali šiek tiek iškreipti rezultatus. Tuo tarpu Al2p/O1s santykis  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paviršiuje yra 0,51, kai teorinė stochiometrija – 0,66. Šis aliuminio atomų trūkumas gali būti taip pat siejamas su anglies sluoksnio sukeltais iškreipymais ir/arba Al vakansijų atsiradimu oksido paviršiuje (defektai), kurios gali atsirasti vykstant nevienodai vandens molekulių ir deguonies atomų desorbcijai bei atomų migracijai struktūroje fazinio virsmo metu.



**3.31 pav.** Al–vandens reakcijos šalutinio produkto ir  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gauto po atkaitinimo 500 °C temperatūroje, cheminės RSFS paviršiaus analizės spektrai

Vienas svarbiausių keliamų reikalavimų  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produktui yra didelis savitojo paviršiaus plotas, kuris iš dalies priklauso nuo paviršiuje esančių laisvųjų vakansijų tankio. Tokiame paviršiuje gali būti formuojamos gera dispersija pasižyminčios, aktyvios katalitinių metalų dalelių salelės. Al–vandens reakcijos šalutinio produkto savitasis paviršiaus plotas buvo 206,8 m<sup>2</sup>/g, kuris po boemito sintezės padidėjo iki 268,1 m<sup>2</sup>/g ir sumažėjo 7,5 %, iki 247,9 m<sup>2</sup>/g, boemitui virstant į  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> junginį. Šis nedidelis paviršiaus ploto sumažėjimas atitinka RSD matavimo metu nustatytą kristalinių dydžio padidėjimą. Mažėjant miltelių kristališkumui paviršiaus plotas didėja.

Nepaisant to, nanokristalinis gama aliuminio oksidas buvo sėkmingai susintetintas taikant kitokią, nei literatūroje pateiktą, metodiką. Panaudojant šiame darbe aprašomą technologiją, gaunamo gama aliuminio oksido švarumas priklauso tik nuo priemaišų, esančių pirminėse medžiagose, t. y. galima beveik visiškai išvengti nepageidaujimų Na<sub>2</sub>O, SO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> junginių susidarymo (< 100 ppm).

Taigi, plazmoje aktyvuoto aliuminio ir vandens reakcijos metu galima gauti dvigubos naudos: gaminti vandenilį, skirtą elektros energijai generuoti, ir tuo pačiu panaudoti šalutinį reakcijos produktą labai švarių antrinių produktų sintezėje. Tai yra žingsnis tvarios vandenilio energetikos link, kuomet neteršiama aplinka. Padidinus naudojamos technologijos apimtį, dėl pigių pirminių medžiagų ir didelio vandenilio kiekio išsiskyrimo,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintezės kaina galėtų būti ≤ 3–5 €/kg. Sureagavus 1 g Al gaunamas ≈ 2,9 g Al(OH)<sub>3</sub>, kuris virsta į ≈ 2 g  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## IŠVADOS

Šiame darbe buvo atliktas Al miltelių paviršiuje natūraliai susiformavusio amorfinio oksido, kuris trukdo vykti reakcijai su vandeniu, modifikavimas žematemperatūroje dujų plazmoje, atlikta analizė, siekiant išsiaiškinti Al aktyvacijos mechanizmą, ir eksperimentiniai tyrimai, kurių metu nustatytas išsiskyrusio vandenilio dujų kiekis iš vandens, atsižvelgiant į vandens temperatūrą, NaOH ir vandens kiekį. Gautas vandenilis buvo tiekiamas į PMM kuro elementą ir generuojama elektros energija. Taip pat buvo įvykdytas šalutinio reakcijos produkto virsmas į antriniam panaudojimui skirtą produktą.

1. Eksperimentiškai nustatyta, kad efektyvi plazminė aktyvacija galima naudojant magnetroną su Al katodu. Optimaliausi aktyvacijos vandenilio plazmoje parametrai: H<sub>2</sub> dujų slėgis 13 Pa, srovės stipris  $I = 1 \text{ A}$  ( $P = 250 \text{ W}$ ), atstumas  $x$  tarp magnetrono ir bandinio  $4 \text{ cm} \leq x \leq 8 \text{ cm}$  (esant mažesniai atstumui plazma tampa nestabili), joninės srovės tankis nuo 0,5 iki 1,1 mA/cm<sup>2</sup>, aktyvacijos trukmė nuo 1 iki 3 valandų. Tokiomis sąlygomis modifikuoti Al milteliai išlieka aktyviais bent 6 mėnesius, laikant juos uždareme inde. Tuo tarpu generuojant plazmą elektrodais, Al miltelių aktyvacija nėra tolygi.
2. Hidrofobinis Al miltelių paviršius virsta hidrofiliniu, nes keičiasi tik paviršiaus struktūra, mažėjant nepolinių molekulių ir didėjant polinių molekulių grupių kiekiui (RSFS analizė). Polinių/nepolinių molekulių grupių santykis padidėjo nuo 0,21 iki 0,45 po plazmos poveikio. Be to, OH grupių kiekio mažėjimas (nuo 58 iki 18 %) ir Al–O ryšiais besibaigiančio paviršiaus susiformavimas taip pat turi teigiamos įtakos Al reaktyvumui vandenyje (RSFS ir dujų analizatorius). SEM buvo stebimi nehomogeniškai pasiskirstę defektai. RSD nefiksavo jokių reikšmingų struktūrinių pokyčių. Taip pat ši technologija gali būti pritaikyta MgH<sub>2</sub> sintezei.
3. Modifikuoti Al milteliai yra pajėgūs generuoti 96 % teorinės vandenilio kiekio vertės ( $1200 \text{ ml} \pm 2 \text{ ml} / 1 \text{ g Al}$ ). Reakcijos su vandeniu efektyvumas ir kinetika gerėja didėjant vandens temperatūrai nuo 25 iki 40 °C, tačiau esant žemesnei nei 15 °C, reakcija tampa labai pasyvi. Al/H<sub>2</sub>O santykis taip pat yra svarbus (0,05g Al + 40 ml H<sub>2</sub>O, tai mažiausias vandens kiekis, reikalingas visiškai Al reakcijai per trumpiausią laiką).
4. Al–vanduo reakcija tinkama elektros energijai generuoti naudojant protonų mainų membranos kuro elementą. 1,5 W galios PMM kuro elementas, prie kurio prijungta 2 Ω apkrova, gali generuoti apie 0,7 Wh elektros energijos, naudojant išsiskyrusį vandenilį, visiškai sureagavus 1 g modifikuoto aliuminio 25 °C temperatūros vandenyje.
5. Iš šalutinio reakcijos Al–vanduo produkto atkaitinimo ore metu, 280 °C temperatūroje buvo susintetintas boemitas (AlO(OH)), kurį atkaitinus 500 °C temperatūroje gautas nanokristalinis  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> junginys, skirtas antriniam

panaudojimui. Gauto  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  efektyvus paviršiaus plotas siekia  $247,9\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , o kristalitų dydis  $5,2\text{ nm}$ . RSD ir RSFS matavimų metu papildomų priemaišų nebuvo rasta, o tai rodo ypač gryno  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sintezę.

## LITERATŪRA

1. ACAR, C., DINCER, I. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013, 39(1), 1–12. ISSN 0360-3199.

2. ACAR, C., DINCER, I. A review and evaluation of photoelectrode coating materials and methods for photoelectrochemical hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015, 41(19), 7950–7959. ISSN 0360-3199.

3. ACEVES, S. M. et al. High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, 35(3), 1219–1226. ISSN 0360-3199.

4. ALASWAD, A. et al. Fuel cell technologies, applications, and state of the art: A Reference guide. In: HASHMI, S. (Ed.). *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier: Elsevier, 2016. P. 1–18.

5. ALEKSANDROV, Y. A., TSYGANOVA, E. I., PISAREV, A. L. Reaction of aluminum with dilute aqueous NaOH solutions. *Russian Journal of General Chemistry*. 2003, 73(5), 689–694. ISSN 1070-3632.

6. ALINEJAD, B., MAHMOODI, K. A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009, 34(19), 7934–7938. ISSN 0360-3199.

7. Aluminium hydroxide. Prieiga internete: <<http://www.webmd.com/drugs/2/drug-4135/aluminum-hydroxide-gel-oral/details#uses>>. [žiūrėta 2017-07-26].

8. ANDRÉ, B. et al. High-energy ball milling to enhance the reactivity of aluminum nanopowders. *Materials Letters*. 2013, 110, 108–110. ISSN 0167-577X.

9. ASENCIOS, Y. J. O., SUN-KOU, M. R. Synthesis of high-surface-area  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from aluminum scrap and its use for the adsorption of metals: Pb(II), Cd(II) and Zn(II). *Applied Surface Science*. 2012, 258(24), 10002–10011. ISSN 0169-4332.

10. ASSFOUR, B. et al. Packings of carbon nanotubes - New materials for hydrogen storage. *Advanced Materials*. 2011, 23(10), 1237–1241. ISSN 0935-9648.

11. AZIMI, G. et al. Hydrophobicity of rare-earth oxide ceramics. *Nature Materials*. 2013, 12(4), 315–320. ISSN 1476-1122.

12. BAGHALHA, M., MOHAMMADI, M., GHORBANPOUR, A. Coke deposition mechanism on the pores of a commercial Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> naphtha reforming catalyst. *Fuel Processing Technology*. 2010, 91(7), 714–722. ISSN 0378-3820.

13. BAYKARA, S. Experimental solar water thermolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2004, 29(14), 1459–1469. ISSN 0360-3199.

14. BALAT, H., KIRTAY, E. Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, 35(14), 7416–7426. ISSN 0360-3199.

15. BALOMENOS, E., PANIAS, D. Carbothermic reduction of alumina: A Review of developed processes and novel concepts. *Proceedings of EMC*. 2011a, 729–744.

16. BALOMENOS, E., PANIAS, D., PASPALIARIS, I. Energy and Exergy Analysis of the Primary Aluminum Production Processes: A Review on Current and Future Sustainability. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2011b, 32. ISSN 0882-7508.

17. BARTHELEMY, H., WEBER, M., BARBIER, F. Hydrogen storage : Recent improvements and industrial perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, 42(11), 7254–7262. ISSN 0360-3199.
18. BEACH, D. B. et al. Solid-state combustion of metallic nanoparticles: New possibilities for an alternative energy carrier. *Journal of Energy Resources Technology*. 2007, 129(1), 29. ISSN 0195-0738.
19. BERGTHORSON, J. M. et al. Direct combustion of recyclable metal fuels for zero-carbon heat and power. *Applied Energy*. 2015, 160, 368–382. ISSN 0306-2619.
20. BERGTHORSON, J. M. et al. Metal-water combustion for clean propulsion and power generation. *Applied Energy*. 2017, 186, 13–27. ISSN 0306-2619.
21. BERTOTI, I. et al. Surface chemical changes induced by low-energy ion bombardment in chromium nitride layers. *Surface and Interface Analysis*. 2002, 34(1), 740–743. ISSN 0142-2421.
22. BESSONE, J. B. The activation of aluminium by mercury ions in non-aggressive media. *Corrosion Science*. 2006, 48(12), 4243–4256. ISSN 0010-938X.
23. BILIR, G., LIGUORI, J. Laser diode induced white light emission of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-powders. *Journal of Luminescence*. 2014, 153, 350–355. ISSN 0022-2313.
24. BORISOVA, T. M., CASTRO, R. A. Mechanism of charge transport in Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al structures. *Journal of Physics: Conference Series*. 2013, 461(1), 1–5. ISSN 1742-6588.
25. BRAATEN, O., KJEKSHUS, A., KVANDE, H. The possible reduction of alumina to aluminum using hydrogen. *Jom*. 2000, 52(2), 47–53. ISSN 1047-4838.
26. BRACKMANN, V. et al. Glow discharge plasma as a surface preparation tool for microstructure investigations. *Materials Characterization*. 2014, 91, 76–88. ISSN 1044-5803.
27. BRUNO, G., LOSURDO, M., CAPEZZUTO, P. On the Use of H<sub>2</sub> Plasma for the Cleaning and Passivation of InP Substrates. *J. Phys. IV France*. 1995, 5(C5), C5-663-C5-670. ISSN 1155-4339.
28. BUCKLEY, C. E. et al. Characterization of H defects in the aluminium – hydrogen system using small-angle scattering techniques research papers Characterization of H defects in the aluminium ± hydrogen system using small-angle scattering techniques. *Journal of Applied Crystallography*. 2001, 34, 119–129.
29. BUCKLEY, C. E., BIRNBAUM, H. K. Characterization of the charging techniques used to introduce hydrogen in aluminum. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002, 330–332, 649–653. ISSN 0925-8388.
30. BUNKER, B. C. et al. Hydration of passive oxide films on aluminum. *Journal of Physical Chemistry B*. 2002, 106(18), 4705–4713. ISSN 1089-5647.
31. BUSCA, G. The surface of transitional aluminas: A critical review. *Catalysis Today*. 2014, 226, 2–13. ISSN 0920-5861.
32. CARTER, D. Arc reduction in magnetron sputtering of metallic materials. *Whitepaper*. 2007, 1–4.
33. CHAUBEY, R. et al. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, 23, 443–462. ISSN 1364-0321.
34. CHAURUKA, S. R. et al. Effect of mill type on the size reduction and phase transformation of gamma alumina. *Chemical Engineering Science*. 2015, 134, 774–783. ISSN 0009-2509.

35. CHEN, W. et al. Hydrolysis and regeneration of sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) – A combination of hydrogen production and storage. *Journal of Power Sources*. 2017, 359, 400–407. ISSN 0378-7753.
36. CHEN, X. et al. Hydrogen generation by the hydrolysis reaction of ball-milled aluminium-lithium alloys. *Journal of Power Sources*. 2014, 254, 345–352. ISSN 0378-7753.
37. COSTA, T. M. H. et al. Study of nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced by high-pressure compaction. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1999, 103(21), 4278–4284. ISSN 1520-6106.
38. CZECH, E., TROCZYNSKI, T. Hydrogen generation through massive corrosion of deformed aluminum in water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, 35(3), 1029–1037. ISSN 0360-3199.
39. DA SILVA VERAS, T. et al. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017, 42(4), 2018–2033. ISSN 0360-3199.
40. DAI, H. et al. Hydrogen generation from coupling reactions of sodium borohydride and aluminum powder with aqueous solution of cobalt chloride. *Catalysis Today*. 2011, 170(1), 50–55. ISSN 0920-5861.
41. DAIMATSU, K. et al. Preparation and physical properties of flame retardant acrylic resin containing nano-sized aluminum hydroxide. *Polymer Degradation and Stability*. 2007, 92(8), 1433–1438. ISSN 0141-3910.
42. DAS, D. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2001, 26(1), 13–28. ISSN 0360-3199.
43. DEMIRCI, U. B., AKDIM, O., MIELE, P. Ten-year efforts and a no-go recommendation for sodium borohydride for on-board automotive hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009, 34(6), 2638–2645. ISSN 0360-3199.
44. DENG, Z. et al. Modification of Al particle surfaces by gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its effect on the corrosion behavior of Al. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005, 88(4), 977–979. ISSN 0002-7820.
45. DENG, Z. et al. Effect of different modification agents on hydrogen-generation by the reaction of Al with water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, 35(18), 9561–9568. ISSN 0360-3199.
46. DENG, Z. Y. et al. Physicochemical mechanism for the continuous reaction of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified aluminum powder with water. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007, 90(5), 1521–1526. ISSN 1551-2916.
47. DENG, Z. Y., FERREIRA, J. M. F., SAKKA, Y. Hydrogen-generation materials for portable applications. *Journal of American Ceramic Society*. 2008, 91(12), 3825–3834. ISSN 0002-7820.
48. DIÉGUEZ, P. M. et al. Thermal performance of a commercial alkaline water electrolyzer: Experimental study and mathematical modeling. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008, 33(24), 7338–7354. ISSN 0360-3199.
49. DINCER, I. Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, 37(2), 1954–1971. ISSN 0360-3199.
50. DINCER, I., ACAR, C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015, 40(34), 11094–11111. ISSN 0360-3199.



51. DJUKIC, M. B. et al. Hydrogen damage of steels: A case study and hydrogen embrittlement model. *Engineering Failure Analysis*. 2015, 58, 485–498. ISSN 1350-6307.
52. DODDS, P. E. et al. Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015, 40(5), 2065–2083. ISSN 0360-3199.
53. DUDEK, M. et al. Hybrid fuel cell – battery system as a main power unit for small unmanned aerial vehicles (UAV). *International Journal of Electrochemical Science*. 2013, 8, 8442–8463. ISSN 1452-3981.
54. DÜNDAR-TEKKAYA, E., YÜRÜM, Y. Mesoporous MCM-41 material for hydrogen storage: A short review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, 41(23), 9789–9795. ISSN 0360-3199.
55. DUPIANO, P., STAMATIS, D., DREIZIN, E. L. Hydrogen production by reacting water with mechanically milled composite aluminum-metal oxide powders. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011, 36(8), 4781–4791. ISSN 0360-3199.
56. DURBIN, D. J., MALARDIER-JUGROOT, C. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013, 38(34), 14595–14617. ISSN 0360-3199.
57. EL-MELIGI, A. A. Hydrogen production by aluminum corrosion in hydrochloric acid and using inhibitors to control hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011, 36(17), 10600–10607. ISSN 0360-3199.
58. ELITZUR, S., ROSENBAND, V., GANY, A. Study of hydrogen production and storage based on aluminum-water reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014, 39(12), 6328–6334. ISSN 0360-3199.
59. ELITZUR, S., ROSENBAND, V., GANY, A. Urine and aluminum as a source for hydrogen and clean energy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, 41(28), 11909–11913. ISSN 0360-3199.
60. ELITZUR, S., ROSENBAND, V., GANY, A. On-board hydrogen production for auxiliary power in passenger aircraft. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017, 42(19), 14003–14009. ISSN 0360-3199.
61. ENG, P. J. Structure of the hydrated – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surface. *Science*. 2000, 288(5468), 1029–1033. ISSN 0036-8075.
62. FAN, M. et al. Synergistic hydrogen generation from AlLi alloy and solid-state NaBH<sub>4</sub> activated by CoCl<sub>2</sub> in water for portable fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012a, 37(5), 4571–4579. ISSN 0360-3199.
63. FAN, M.-Q., SUN, L.-X., XU, F. Study of the controllable reactivity of aluminum alloys and their promising application for hydrogen generation. *Energy Conversion and Management*. 2010a, 51(3), 594–599. ISSN 0196-8904.
64. FAN, M. Q. et al. Hydrolysis of ball milling Al-Bi-hydride and Al-Bi-salt mixture for hydrogen generation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008, 460(1–2), 125–129. ISSN 0925-8388.
65. FAN, M. Q. et al. Hydrogen generation from Al/NaBH<sub>4</sub> hydrolysis promoted by Li-NiCl<sub>2</sub> additives. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011, 36(24), 15673–15680. ISSN 0360-3199.
66. FAN, M. Q. et al. Hydrolytic hydrogen generation using milled aluminum in water activated by Li, In, and Zn additives. *Fuel Cells*. 2012b, 12(4), 642–648. ISSN 1615-6846.
67. FAN, M. Q., SUN, L. X., XU, F. Feasibility study of hydrogen production for micro

fuel cell from activated Al-In mixture in water. *Energy*. 2010b, 35(3), 1333–1337. ISSN 03605442.

68. FAN, M. Q., SUN, L. X., XU, F. Experiment assessment of hydrogen production from activated aluminum alloys in portable generator for fuel cell applications. *Energy*. 2010c, 35(7), 2922–2926. ISSN 0360-5442.

69. FAN, M. Q., XU, F., SUN, L. X. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007, 32(14), 2809–2815. ISSN 0360-3199.

70. FIORI, C. et al. Hydrides for submarine applications: Overview and identification of optimal alloys for air independent propulsion maximization. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015, 40(35), 11879–11889. ISSN 0360-3199.

71. FRANZONI, F. et al. Combined hydrogen production and power generation from aluminum combustion with water : Analysis of the concept. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, 35(4), 1548–1559. ISSN 0360-3199.

72. FRIDMAN, A. *Plasma chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.

73. FU, Q., WAGNER, T., RÜHLE, M. Hydroxylated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surfaces and metal/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) interfaces. *Surface Science*. 2006, 600(21), 4870–4877. ISSN 0039-6028.

74. FUCHS, P. Low-pressure plasma cleaning of Au and PtIr noble metal surfaces. *Applied Surface Science*. 2009, 256(5), 1382–1390. ISSN 0169-4332.

75. FUENTE, D. D. LA, OTERO-HUERTA, E., MORCILLO, M. Studies of long-term weathering of aluminium in the atmosphere. *Corrosion Science*. 2007, 49(7), 3134–3148. ISSN 0010-938X.

76. FUJISHIMA, A., HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 1972, 238(5358), 37–38. ISSN 0028-0836.

77. FULCHERI, L. et al. Plasma processing: A step towards the production of new grades of carbon black. *Carbon*. 2002, 40(2), 169–176. ISSN 0008-6223.

78. GABIS, I. E. et al. Ultraviolet activation of thermal decomposition of  $\alpha$ -alane. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, 37(19), 14405–14412. ISSN 0360-3199.

79. GAHLEITNER, G. Hydrogen from renewable electricity : An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, 38(5), 2039–2061. ISSN 0360-3199.

80. GENTLEMAN, M. M., RUUD, J. A. Role of hydroxyls in oxide wettability. *Langmuir*. 2010, 26(3), 1408–1411. ISSN 0743-7463.

81. GRAETZ, J. et al. Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material : Past , present and future. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, 509, S517–S528. ISSN 0925-8388.

82. GRAETZ, J., HAUBACK, B. C. Recent developments in aluminum-based hydrides for hydrogen storage. *MRS Bulletin*. 2013, 38(6), 473–479. ISSN 0883-7694.

83. GRAETZ, J., REILLY, J. J. Thermodynamics of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  polymorphs of AlH<sub>3</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006, 424, 262–265. ISSN 0925-8388.

84. GREW, K. N. et al. Assessment of Alane as a hydrogen storage media for portable fuel cell power sources. *Journal of Power Sources*. 2012, 217, 417–430. ISSN 0378-7753.

85. GUO, X. M. et al. Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, 35(19), 10660–

10673. ISSN 0360-3199.

86. HALLENBECK, P. C., BENEMANN, J. R. Biological hydrogen production; Fundamentals and limiting processes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2002, 27(11–12), 1185–1193. ISSN 0360-3199.

87. HALMANN, M. et al. Vacuum carbothermic reduction of alumina. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2014, 35(2), 126–135. ISSN 0882-7508.

88. HAN, J. G. Recent progress in thin film processing by magnetron sputtering with plasma diagnostics. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009, 42(4), 43001. ISSN 0022-3727.

89. HAN, Q., SETCHI, R., EVANS, S. L. Synthesis and characterisation of advanced ball-milled Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites for selective laser melting. *Powder Technology*. 2016, 297, 183–192. ISSN 0032-5910.

90. HAN, Z. J. et al. Plasma nanofabrication and nanomaterials safety. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2011, 44(17), 174019. ISSN 0022-3727.

91. HARPALE, A., CHEW, H. B. Hydrogen-plasma patterning of multilayer graphene: Mechanisms and modeling. *Carbon*. 2017, 117, 82–91. ISSN 0008-6223.

92. HARTMANN, S., SACHSE, A., GALARNEAU, A. Challenges and Strategies in the Synthesis of Mesoporous Alumina Powders and Hierarchical Alumina Monoliths. *Materials*. 2012, 5(2), 336–349. ISSN 1996-1944.

93. HES Energy Systems. Prieiga internete: <<https://www.hes.sg/in-the-air>>. [žiūrėta 2017-03-20].

94. Hydrogen Production & Distribution. *IEA Energy Technology Essentials*. 2007, 1–4.

95. HOLLADAY, J. D., WANG, Y. A review of recent advances in numerical simulations of microscale fuel processor for hydrogen production. *Journal of Power Sources*. 2015, 282, 602–621. ISSN 0378-7753.

96. HSIEH, J. H., LI, C., LIU, S. J. Sputter-cleaning of an aluminum alloy using a thermionically assisted triode plasma system. *Materials Chemistry and Physics*. 2013, 141(2–3), 869–873. ISSN 0254-0584.

97. HUANG, X. et al. Effects of amalgam on hydrogen generation by hydrolysis of aluminum with water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011, 36(23), 15119–15124. ISSN 0360-3199.

98. HUANG, X. et al. A review : Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*. 2013a, 229, 133–140. ISSN 0378-7753.

99. HUANG, X. et al. Hydrogen generation by hydrolysis of an Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- composite powder after heat treatment. *Energy Technology*. 2013b, 1(12), 751–756. ISSN 2194-4296.

100. HUANG, X.-N. N. et al. Hydrogen generation from hydrolysis of aluminum/graphite composites with a core-shell structure. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, 37(9), 7457–7463. ISSN 0360-3199.

101. YANG, J. et al. High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery. *Chemical Society Reviews*. 2010, 39(2), 656–675. ISSN 0306-0012.

102. YANG, W. et al. Experimental researches on hydrogen generation by aluminum with adding lithium at high temperature. *Energy*. 2015a, 93, 451–457. ISSN 0360-5442.

103. YANG, W. et al. Experimental study on the effect of low melting point metal additives on hydrogen production in the aluminum-water reaction. *Energy*. 2015b, 88, 537–543. ISSN 0360-5442.

104. YANG, W. et al. Efficiency analysis of a novel electricity and heat co-generation system in the basis of aluminum–water reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016a, 42(6), 3598–3604. ISSN 0360-3199.

105. YANG, W. et al. Thermogravimetric analysis of hydrogen production of Al–Mg–Li particles and water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016b, 41(19), 7927–7934. ISSN 0360-3199.

106. YAVOR, Y. et al. Enhanced hydrogen generation from aluminum-water reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013, 38(35), 14992–15002. ISSN 0360-3199.

107. YAVOR, Y. et al. Comparative reactivity of industrial metal powders with water for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014, 40(2), 1026–1036. ISSN 0360-3199.

108. YAVUZ, Ö., SAKA, C. Surface modification with cold plasma application on kaolin and its effects on the adsorption of methylene blue. *Applied Clay Science*. 2013, 85(1), 96–102. ISSN 0169-1317.

109. ILYUKHINA, A. V. et al. Mechanochemical activation of aluminum with gallams for hydrogen evolution from water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, 35(5), 1905–1910. ISSN 0360-3199.

110. ILYUKHINA, A. V., KRAVCHENKO, O. V., BULYCHEV, B. M. Studies on microstructure of activated aluminum and its hydrogen generation properties in aluminum / water reaction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, 690, 321–329. ISSN 0925-8388.

111. ISMAIL, A. A., BAHNEMANN, D. W. Photochemical Splitting of Water for Hydrogen Production by Photocatalysis : A Review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2014, 128(September), 85–101. ISSN 0927-0248.

112. IVANOV, V. G., SAFRONOV, M. N., GAVRILYUK, O. V. Macrokinetics of oxidation of ultradisperse aluminum by water in the liquid phase. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2001, 37(2), 173–177. ISSN 0010-5082.

113. JAYARAMAN, K., CHAUVEAU, C., GOKALP, I. Effects of aluminum particle size, galinstan content and reaction temperature on hydrogen generation rate using activated aluminum and water. *Energy and Power Engineering*. 2015, 7(9), 426–432. ISSN 1949-243X.

114. JAIN, I. P., JAIN, P., JAIN, A. Novel hydrogen storage materials : A review of lightweight complex hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010a, 503(2), 303–339. ISSN 0925-8388.

115. JAIN, I. P., LAL, C., JAIN, A. Hydrogen storage in Mg : A most promising material. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010b, 35(10), 5133–5144. ISSN 0360-3199.

116. JEONG, S. U. et al. A study on hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub> solution using the high-performance Co-B catalyst. *Journal of Power Sources*. 2005, 144(1), 129–134. ISSN 0378-7753.

117. JIA, Y. et al. Hydrogen generation using a ball-milled Al / Ni / NaCl mixture. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, 588, 259–264. ISSN 0925-8388.

118. JIANG, H. L., XU, Q. Catalytic hydrolysis of ammonia borane for chemical hydrogen storage. *Catalysis Today*. 2011, 170(1), 56–63. ISSN 0920-5861.

119. JUNG, C. R. et al. Hydrogen from aluminium in a flow reactor for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*. 2008, 175(1), 490–494. ISSN 0378-7753.
120. KAFADER, U., SIRRINGHAUS, H., VON KÄNEL, H. In situ DC-plasma cleaning of silicon surfaces. *Applied Surface Science*. 1995, 90(3), 297–302. ISSN 0169-4332.
121. KANEHIRA, S. et al. Controllable hydrogen release via aluminum powder corrosion in calcium hydroxide solutions. *Integrative Medicine Research*. 2013, 1(3), 296–303. ISSN 2187-0764.
122. KELLY, P., ARNELL, R. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*. 2000, 56(3), 159–172. ISSN 0042-207X.
123. KIM, J., KIM, T. Compact PEM fuel cell system using chemical hydride hydrogen source for portable power generators. *Energy Procedia*. 2014, 61, 1992–1995. ISSN 1876-6102.
124. KIM, J., KIM, T. Compact PEM fuel cell system combined with all-in-one hydrogen generator using chemical hydride as a hydrogen source. *Applied Energy*. 2015, 160, 945–953. ISSN 0306-2619.
125. KIM, T., KWON, S. Design and development of a fuel cell-powered small unmanned aircraft. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011, 37(1), 615–622. ISSN 0360-3199.
126. KIRTAY, E. Recent advances in production of hydrogen from biomass. *Energy Conversion and Management*. 2011, 52(4), 1778–1789. ISSN 0196-8904.
127. KITAMURA, T., SHIBATA, K., TAKEDA, K. In-flight Reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Ar-H<sub>2</sub> and Ar-CH<sub>4</sub> Plasma. *ISIJ international*. 1993, 33(1), 50–58. ISSN 0915-1559.
128. KLECHIKOV, A. G. et al. Hydrogen storage in bulk graphene-related materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015, 210, 46–51. ISSN 1387-1811.
129. KOYAMA, M. et al. Overview of hydrogen embrittlement in high-Mn steels. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017, 42(17), 12706–12723. ISSN 0360-3199.
130. KOJIMA, Y. et al. Hydrogen generation by hydrolysis reaction of lithium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2004a, 29(12), 1213–1217. ISSN 0360-3199.
131. KOJIMA, Y. et al. Compressed hydrogen generation using chemical hydride. *Journal of Power Sources*. 2004b, 135(1–2), 36–41. ISSN 0378-7753.
132. KORNER, N. et al. Hydrogen plasma chemical cleaning of metallic substrates and silicon wafers. *Surface and Coatings Technology*. 1995, 76–77(2), 731–737. ISSN 0257-8972.
133. KRAVCHENKO, O. V. et al. Activation of aluminum metal and its reaction with water. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005, 397(1–2), 58–62. ISSN 0925-8388.
134. KREWSKI, D. et al. Human health risk assessment for aluminium, aluminium oxide, and aluminium hydroxide. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*. 2007, 10, 1–269. ISSN 1093-7404.
135. KUMAR, J., DEO, G., KUNZRU, D. Preferential oxidation of carbon monoxide on Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Effect of adding ceria and nickel. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, 41(41), 18494–18501. ISSN 0360-3199.
136. KUNOWSKY, M., MARCO-LÓZAR, J. P., LINARES-SOLANO, A. Material demands for storage technologies in a hydrogen economy. *Journal of Renewable Energy*. 2013, 2013, 1–16. ISSN 2314-4386.

137. LAN, R., IRVINE, J. T. S., TAO, S. Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, 37(2), 1482–1494. ISSN 0360-3199.
138. LESNICENOKS, P. et al. Modified graphene sheet stacks for hydrogen binding. *Medziagotyra*. 2017, 23(1), 3–5. ISSN 1392-1320.
139. LEVALLEY, T. L., RICHARD, A. R., FAN, M. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies e A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014, 39(30), 16983–17000. ISSN 0360-3199.
140. LEVY, A., BROWN, J. B., LYONS, C. J. Catalyzed hydrolysis of sodium borohydride. A practical controlled source of hydrogen. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1960, 52(3), 3–6. ISSN 0019-7866.
141. LI, G., LIU, Y., LIU, C. Solvothermal synthesis of gamma aluminas and their structural evolution. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013, 167, 137–145. ISSN 1387-1811.
142. LI, M. et al. Effect of hydrogen on the integrity of aluminium–oxide interface at elevated temperatures. *Nature Communications*. 2017, 8, 1–7. ISSN 2041-1723.
143. LIAO, X. et al. Inactivation mechanisms of non-thermal plasma on microbes: A review. *Food Control*. 2017, 75, 83–91. ISSN 0956-7135.
144. LIU, H. et al. Structural refinement of the high-pressure phase of aluminum trihydroxide: In-situ high-pressure angle dispersive synchrotron X-ray diffraction and theoretical studies. *Journal of Physical Chemistry B*. 2005, 109(18), 8857–8860. ISSN 1520-6106.
145. LIU, Q., TONG, X., ZHOU, G. H<sub>2</sub>O dissociation-induced aluminum oxide growth on oxidized Al(111) surfaces. *Langmuir*. 2015, 31(48), 13117–13126. ISSN 1520-5827.
146. LIU, S. et al. Hydrogen generation by hydrolysis of Al-Li-Bi-NaCl mixture with pure water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, 37(1), 1014–1020. ISSN 0360-3199.
147. LONG, J. et al. Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015, 441, 1–9. ISSN 0021-9797.
148. LOTOTSKYY, M. V. et al. Metal hydride hydrogen compressors : A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014, 39(11), 5818–5851. ISSN 0360-3199.
149. MACANÁS, J. et al. Hydrogen generation by aluminum corrosion in aqueous alkaline solutions of inorganic promoters : The AlHidrox process. *Energy*. 2011, 36(5), 2493–2501. ISSN 0360-5442.
150. MAHMOODI, K., ALINEJAD, B. Enhancement of hydrogen generation rate in reaction of aluminum with water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, 35(11), 5227–5232. ISSN 0360-3199.
151. MAIDECCHI, G. et al. Electronic structure of core-shell metal/oxide aluminum nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*. 2015, 119(47), 26719–26725. ISSN 1932-7455.
152. MAO, S. S., SHEN, S., GUO, L. Nanomaterials for renewable hydrogen production , storage and utilization. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2013, 22(6), 522–534. ISSN 1002-0071.
153. MARRERO-ALFONSO, E. Y. et al. Hydrogen generation from chemical hydrides.

- Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2009, 48(8), 3703–3712. ISSN 0888-5885.
154. MARTÍN-RUIZ, M. M. et al. High surface area  $\alpha$ -alumina preparation by using urban waste. *Ceramics International*. 2009, 35(6), 2111–2117. ISSN 0272-8842.
155. MASON, P. E. et al. Coulomb explosion during the early stages of the reaction of alkali metals with water. *Nature Chemistry*. 2015, 7(3), 250–254. ISSN 1755-4330.
156. MENG, H. X. et al. Influence of M-B (M = Fe, Co, Ni) on aluminum-water reaction. *Journal of Power Sources*. 2014, 268, 550–556. ISSN 0378-7753.
157. MIDILLI, A. et al. A parametric investigation of hydrogen energy potential based on H<sub>2</sub>S in Black Sea deep waters. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007, 32(1), 117–124. ISSN 0360-3199.
158. MyFC Powertrekk. Prieiga internete: <<https://www.kth.se/en/forskning/artiklar/ladda-mobilen-med-vatten-1.381551>>. [žiūrėta 2017-08-24].
159. MILCIUS, D. et al. Combined XRD and XPS analysis of ex-situ and in-situ plasma hydrogenated magnetron sputtered Mg films. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, 647, 790–796. ISSN 0925-8388.
160. MILCIUS, D., PRANEVICIUS, L. L., TEMPLIER, C. Hydrogen storage in the bubbles formed by high-flux ion implantation in thin Al films. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005, 398(1–2), 203–207. ISSN 0925-8388.
161. MILLER, D. J., BIESINGER, M. C., MCINTYRE, N. S. Interactions of CO<sub>2</sub> and CO at fractional atmosphere pressures with iron and iron oxide surfaces: One possible mechanism for surface contamination? *Surface and Interface Analysis*. 2002, 33(4), 299–305. ISSN 0142-2421.
162. MISRA, N. N., JO, C. Applications of cold plasma technology for microbiological safety in meat industry. *Trends in Food Science and Technology*. 2017, 64, 74–86. ISSN 0924-2244.
163. MONK, N., WATSON, S. Review of pulsed power for efficient hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, 41(19), 7782–7791. ISSN 0360-3199.
164. MORALES-MASIS, M. et al. Hydrogen plasma treatment for improved conductivity in amorphous aluminum doped zinc tin oxide thin films. *APL Materials*. 2014, 2(9), 1–7. ISSN 2166-532X.
165. MRABET, D. et al. A new route to the shape-controlled synthesis of nano-sized  $\gamma$ -alumina and Ag/ $\gamma$ -alumina for selective catalytic reduction of NO in the presence of propene. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017, 485, 144–151. ISSN 1095-7103.
166. MÜLLER, K., ARLT, W. Status and development in hydrogen transport and storage for energy applications. *Energy Technology*. 2013, 1(9), 501–511. ISSN 2194-4288.
167. NAGARAJAN, D. et al. Recent insights into biohydrogen production by microalgae - from biophotolysis to dark fermentation. *Bioresource Technology*. 2017, 227, 373–387. ISSN 1873-2976.
168. NAHAR, G., MOTE, D., DUPONT, V. Hydrogen production from reforming of biogas: Review of technological advances and an Indian perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, 76, 1032–1052. ISSN 1364-0321.
169. NIAZ, S., MANZOOR, T., PANDITH, A. H. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015, 50, 457–469.

170. NIKOLAIDIS, P., POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, 67, 597–611. ISSN 1364-0321.

171. NIU, F. et al. Hydrogen generation from hydrolysis of ball-milled Al/C composite materials: effects of processing parameters. *Energy Technology*. 2014, 2(7), 593–597. ISSN 2194-4296.

172. NORDAHL, C. S., MESSING, G. L. Sintering of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seeded nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002, 22(4), 415–422.

173. NUNES, H. X. et al. Hydrogen generation and storage by aqueous sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) hydrolysis for small portable fuel cells (H<sub>2</sub>-PEMFC). *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, 41(34), 15426–15432. ISSN 0360-3199.

174. OLIVARES-RAMIREZ, J. M. et al. Hydrogen generation by treatment of aluminium metal with aqueous solutions: procedures and uses. In: MINIC, D. (Ed.). *Hydrogen Energy – Challenges and Perspectives*. Croatia: InTech, 2012. P. 55–76.

175. ONG, M. D. et al. Nanostructures from hydrogen implantation of metals. *Sandia National Laboratories*. 2009, 1–44.

176. OSMAN, A. I. et al. Effect of precursor on the performance of alumina for the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012, 127, 307–315. ISSN 0926-3373.

177. PAKHARUKOVA, V. P. et al. Coherent 3D nanostructure of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Simulation of whole X-ray powder diffraction pattern. *Journal of Solid State Chemistry*. 2017, 246, 284–292. ISSN 1095-726X.

178. PANKAJ, S. K. et al. Applications of cold plasma technology in food packaging. *Trends in Food Science & Technology*. 2014, 35(1), 5–17. ISSN 0924-2244.

179. PARK, J. T. et al. A small-scale and portable 50 W PEMFC system that automatically generates hydrogen from a mixture of Al, CaO, NaOH and sodium CMC in water without external power supply. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013, 38(25), 10511–10518. ISSN 0360-3199.

180. PARMUZINA, A. V., KRAVCHENKO, O. V. Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008, 33, 3073–3076. ISSN 0925-8388.

181. PARTHASARATHY, P., SHEEBA, K. N. Combined slow pyrolysis and steam gasification of biomass for hydrogen generation – a review. *International Journal of Energy Research*. 2015, 39(2), 147–164. ISSN 1099-114X.

182. PASKEVICIUS, M., BUCKLEY, C. E. Analysis of polydisperse bubbles in the aluminium-hydrogen system using a size-dependent contrast. *Journal of Applied Crystallography*. 2006, 39(5), 676–682. ISSN 0021-8898.

183. PEIGHAMBARDOUST, S. J., ROWSHANZAMIR, S., AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, 35(17), 9349–9384. ISSN 0360-3199.

184. PETROVIC, J., THOMAS, G. Reaction of aluminum with water to produce hydrogen. *US Department of Energy*. 2008, 1–26.

185. PIAO, H., MCINTYRE, N. S. Adventitious carbon growth on aluminium and gold-aluminium alloy surfaces. *Surface and Interface Analysis*. 2002, 33(7), 591–594. ISSN 0142-



2421.

186. PRADHAN, S. K., JEEVITHA, M., SINGH, S. K. Plasma cleaning of old Indian coin in H<sub>2</sub>-Ar atmosphere. *Applied Surface Science*. 2015, 357, 445–451. ISSN 0169-4332.

187. PRANEVICIUS, L. et al. Plasma hydrogenation of Al, Mg and MgAl films under high-flux ion irradiation at elevated temperature. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004, 373(1–2), 9–15. ISSN 0925-8388.

188. PRANEVIČIUS, L. *Plasma technologies*. Kaunas: Lietuvos energetikos institutas, 2005. P. 233.

189. PRANEVIČIUS, L. *Spinduliuotės sąveika su medžiaga*. Kaunas: Vytauto Didžiojo universitetas, 2008. P. 92.

190. PUKAZHSELVAN, D., KUMAR, V., SINGH, S. K. High capacity hydrogen storage : Basic aspects, new developments and milestones. *Nano Energy*. 2012, 1(4), 566–589. ISSN 2211-2855.

191. RAINS, R. K., KADLEC, R. H. The reduction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to aluminum in a plasma. *Metallurgical Transactions B*. 1970, 1(6), 1501–1506. ISSN 0360-2133.

192. RASBAND, W. ImageJ. Prieiga internete: <<https://imagej.nih.gov/ij/index.html>>. [žiūrėta 2017-05-11].

193. RAZAVI-TOUSI, S. S. et al. Modifying aluminum-water reaction to generate nano-sized aluminum hydroxide particles beside hydrogen. *Powder Technology*. 2013a, 241, 166–173. ISSN 0032-5910.

194. RAZAVI-TOUSI, S. S., SZPUNAR, J. A. Effect of structural evolution of aluminum powder during ball milling on hydrogen generation in aluminum-water reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013b, 38(2), 795–806. ISSN 0360-3199.

195. RAZAVI-TOUSI, S. S., SZPUNAR, J. A. Mechanism of corrosion of activated aluminum particles by hot water. *Electrochimica Acta*. 2014, 127, 95–105. ISSN 0013-4686.

196. RAZAVI-TOUSI, S. S., SZPUNAR, J. A. Effect of addition of water-soluble salts on the hydrogen generation of aluminum in reaction with hot water. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, 679, 364–374. ISSN 0925-8388.

197. REN, J. et al. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions : A critical review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, 42(1), 289–311. ISSN 0360-3199.

198. ROSEN BAND, V., GANY, A. Application of activated aluminum powder for generation of hydrogen from water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, 35(20), 10898–10904. ISSN 0360-3199.

199. ROZENAK, P. States of hydrogen and deuterium in chemically charged high purity aluminum. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, 587, 800–806. ISSN 0925-8388.

200. RUSMAN, N. A. A., DAHARI, M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, 41(28), 12108–12126. ISSN 0360-3199.

201. SABAT, K. C. et al. Reduction of Oxide Minerals by Hydrogen Plasma : An Overview. *Plasma Chem Plasma Process*. 2014, 34, 1–23.

202. SAMAIN, L. et al. Structural analysis of highly porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*. 2014, 217, 1–8. ISSN 1095-726X.

203. SANCHEZ, M. et al. Biodiesel production optimization using  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts. *Energy*. 2014, 73, 661–669. ISSN 0360-5442.

204. SCHLAPBACH, L., ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*. 2001, 414(6861), 353–358. ISSN 0028-0836.
205. SETSUHARA, Y. Low-temperature atmospheric-pressure plasma sources for plasma medicine. *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 2016, 605, 3–10. ISSN 1096-0384.
206. SHIRAZ, H. G., TAVAKOLI, O. Investigation of graphene-based systems for hydrogen storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, 74(January 2016), 104–109. ISSN 1879-0690.
207. SHKOLNIKOV, E. et al. 2 W power source based on air-hydrogen polymer electrolyte membrane fuel cells and water-aluminum hydrogen micro-generator. *Journal of Power Sources*. 2008, 185(2), 967–972. ISSN 0378-7753.
208. SHKOLNIKOV, E. I., ZHUK, A. Z., VLASKIN, M. S. Aluminum as energy carrier : Feasibility analysis and current technologies overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011, 15(9), 4611–4623. ISSN 1364-0321.
209. SHMELEV, V. et al. Hydrogen production by reaction of aluminum with water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016a, 41(38), 16664–16673. ISSN 0360-3199.
210. SHMELEV, V., YANG, H., YIM, C. Hydrogen generation by reaction of molten aluminum with water steam. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016b, 41(33), 14562–14572. ISSN 0360-3199.
211. SMITH, P. C., HU, B., RUZIC, D. N. Low-energy ion-induced electron emission from gas-covered surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1994, 12(5), 2692–2700. ISSN 0734-2101.
212. SMYTHE, N. C., GORDON, J. C. Ammonia borane as a hydrogen carrier: Dehydrogenation and regeneration. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2010, 2010(4), 509–521. ISSN 1434-1948.
213. SOLER, L. et al. Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*. 2007, 169(1), 144–149. ISSN 0378-7753.
214. SONG, Y. New perspectives on potential hydrogen storage materials using high pressure. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013, 15(35), 14524. ISSN 1463-9076.
215. SÖNMEZ, T. et al. Role of different plasma gases on the surface chemistry and wettability of RF plasma treated stainless steel. *Vacuum*. 2016, 129, 63–73. ISSN 0042-207X.
216. STRAKA, P., BI, O. Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, 37(16), 11563–11578. ISSN 0360-3199.
217. STRELETSKII, A. N. et al. Mechanochemically activated aluminium: Preparation, structure, and chemical properties. *Journal of Materials Science*. 2004, 39(16–17), 5175–5179. ISSN 0022-2461.
218. SUSCHEK, C. V., OPLÄNDER, C. The application of cold atmospheric plasma in medicine: The potential role of nitric oxide in plasma-induced effects. *Clinical Plasma Medicine*. 2016, 4(1), 1–8. ISSN 2212-8166.
219. SWAMY, A. K. N., SHAFIROVICH, E. Combustion of activated aluminum with water. *8th U. S. National Combustion Meeting*. 2013, 1–8.
220. SWIFT, P. Adventitious carbon-the panacea for energy referencing? *Surface and Interface Analysis*. 1982, 4(2), 47–51. ISSN 0142-2421.
221. TAKEDA, S. et al. Surface OH group governing adsorption properties of metal

oxide films. *Thin Solid Films*. 1999, 339(1–2), 220–224. ISSN 0040-6090.

222. *Target Explanation Document: Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Fuel Cell Vehicles*. US Department of Energy. 2015, 1–29.

223. TENG, H.-T. et al. Effect of Al(OH)<sub>3</sub> on the hydrogen generation of aluminum–water system. *Journal of Power Sources*. 2012, 219, 16–21. ISSN 0378-7753.

224. Toyota Mirai. Prieiga internete: <<https://www.toyota-europe.com/new-cars/new-mirai/landing>>. [žiūrėta 2017-06-10].

225. UDDIN, N., DAUD, W. M. A. W., ABBAS, H. F. Potential hydrogen and non-condensable gases production from biomass pyrolysis : Insights into the process variables. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, 27, 204–224. ISSN 1364-0321.

226. UEHARA, K., TAKESHITA, H., KOTAKA, H. Hydrogen gas generation in the wet cutting of aluminum and its alloys. *Journal of Materials Processing Technology*. 2002, 127(2), 174–177. ISSN 0924-0136.

227. VESEL, A., MOZETIC, M., BALAT-PICHELIN, M. Applied Surface Science Reduction of a thin chromium oxide film on Inconel surface upon treatment with hydrogen plasma. *Applied Surface Science*. 2016, 387, 1140–1146. ISSN 0169-4332.

228. VISHNEVETSKY, I., EPSTEIN, M. Production of hydrogen from solar zinc in steam atmosphere. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007, 32(14), 2791–2802. ISSN 0360-3199.

229. VLASKIN, M. S. et al. An experimental aluminum-fueled power plant. *Journal of Power Sources*. 2011a, 196(20), 8828–8835. ISSN 0378-7753.

230. VLASKIN, M. S., SHKOLNIKOV, E. I., BERSH, A. V. Oxidation kinetics of micron-sized aluminum powder in high-temperature boiling water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011b, 36(11), 6484–6495. ISSN 0360-3199.

231. VON HELMOLT, R., EBERLE, U. Fuel cell vehicles: Status 2007. *Journal of Power Sources*. 2007, 165(2), 833–843. ISSN 0378-7753.

232. WANG, C., CHOU, Y., YEN, C. Hydrogen generation from aluminum and aluminum alloys powder. *Procedia Engineering*. 2012a, 36, 105–113. ISSN 1877-7058.

233. WANG, E. et al. A mini-type hydrogen generator from aluminum for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2008a, 181(1), 144–148. ISSN 0378-7753.

234. WANG, H. et al. Generation of hydrogen from aluminum and water - Effect of metal oxide nanocrystals and water quality. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011a, 36(23), 15136–15144. ISSN 0360-3199.

235. WANG, H., LEUNG, D. Y. C., LEUNG, M. K. H. Energy analysis of hydrogen and electricity production from aluminum-based processes. *Applied Energy*. 2012b, 90(1), 100–105. ISSN 0306-2619.

236. WANG, H. Z. et al. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009, 13(4), 845–853. ISSN 1364-0321.

237. WANG, Y. et al. The influence of amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating on hydrogen uptake of materials. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008b, 464(1–2), 13–16. ISSN 0925-8388.

238. WANG, Y. et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells : Technology , applications , and needs on fundamental research. *Applied Energy*. 2011b, 88(4), 981–1007. ISSN 0306-2619.

239. WANG, Y., LEUNG, D. Y. C. A high-performance aluminum-feed microfluidic fuel cell stack. *Journal of Power Sources*. 2016, 336, 427–436. ISSN 0378-7753.
240. WANG, Y., WANG, Y. Recent advances in additive-enhanced magnesium hydride for hydrogen storage. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2017, (October 2016), 0–1. ISSN 1002-0071.
241. WANG, P., KANG, X.-D. Hydrogen-rich boron-containing materials for hydrogen storage. *Dalton Transactions*. 2008c, (40), 5400–5413. ISSN 1477-9226.
242. WANG, W., CHEN, D. M., YANG, K. Investigation on microstructure and hydrogen generation performance of Al-rich alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, 35(21), 12011–12019. ISSN 0360-3199.
243. WANG, X., ZHOU, M., JIN, X. Application of glow discharge plasma for wastewater treatment. *Electrochimica Acta*. 2012c, 83, 501–512. ISSN 0013-4686.
244. WATANABE, M. Journal of Physics and Chemistry of Solids Chemical reactions in cracks of aluminum crystals : Generation of hydrogen from water. *Journal of Physical and Chemistry of Solids*. 2010, 71(9), 1251–1258. ISSN 0022-3697.
245. WATANABE, T. et al. Reduction and separation of silica-alumina mixture with argon-hydrogen thermal plasmas. *Thin Solid Films*. 1999, 345(1), 161–166. ISSN 0040-6090.
246. WEN, D. Nanofuel as a potential secondary energy carrier. *Energy & Environmental Science*. 2010, 3(5), 591. ISSN 1754-5692.
247. WENG, B. et al. Hydrogen generation from LiBH<sub>4</sub> solution catalyzed by multiwalled carbon nanotubes supported Co-B nanocatalysts for a portable micro proton exchange membrane fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014, 39(27), 14942–14948. ISSN 0360-3199.
248. WHITE, P. D., BARTER, S. A., MEDHEKAR, N. Hydrogen induced amorphisation around nanocracks in aluminium. *Engineering Fracture Mechanics*. 2016, 161, 40–54. ISSN 0013-7944.
249. WILBERFORCE, T. et al. Advances in stationary and portable fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, 41(37), 16509–16522. ISSN 0360-3199.
250. WONG, W. W. H. et al. Plasma deposition of organic polymer films for solar cell applications. *Organic Electronics*. 2016, 32, 78–82. ISSN 1566-1199.
251. XIE, D. et al. Hydrogenated vacancies lock dislocations in aluminium. *Nature Communications*. 2016, 7, 1–7. ISSN 2041-1723.
252. XIE, D.-G. et al. In situ study of the initiation of hydrogen bubbles at the aluminium metal/oxide interface. *Nature Materials*. 2015, 14(June), 1–6. ISSN 1476-1122.
253. XU, B., LIU, J., WANG, X. Preparation and thermal properties of aluminum hydride polymorphs. *Vacuum*. 2014, 99, 127–134. ISSN 0042-207X.
254. XU, J. et al. Preparation of large pore volume  $\gamma$ -alumina and its performance as catalyst support in phenol hydroxylation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016, 231, 1–8. ISSN 1387-1811.
255. ZALUSKA, A., ZALUSKI, L., STROM-OLSEN, J. O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*. 1999, 288(1–2), 217–225. ISSN 0925-8388.
256. ZHANG, F. et al. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, 41(33), 14535–14552. ISSN 0360-3199.

257. ZHANG, L. et al. Green production of hydrogen by hydrolysis of graphene-modified aluminum through infrared light irradiation. *Chemical Engineering Journal*. 2017, 320, 160–167. ISSN 1385-8947.

258. ZHANG, W. et al. The de-oxidation of partially oxidized titanium by hydrogen plasma. *Materials Forum*. 2007, 31, 76–83. ISSN 0883-2900.

259. ZHAO, Z., CHEN, X., HAO, M. Hydrogen generation by splitting water with Al-Ca alloy. *Energy*. 2011, 36(5), 2782–2787. ISSN 0360-5442.

260. ZHENG, J. et al. Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, 37(1), 1048–1057. ISSN 0360-3199.

261. ZIEBARTH, J. T. et al. Liquid phase-enabled reaction of Al-Ga and Al-Ga-In-Sn alloys with water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011, 36(9), 5271–5279. ISSN 0360-3199.

262. ZIEGLER, F. J. SRIM/TRIM. Prieiga internete: <<http://www.srim.org>>. [žiūrēta 2017-04-28].

## MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

### STRAIPSNIAI

#### **„Clarivate Analytics“ duomenų bazėje „Web of Science Core Collection“ referuojamuose leidiniuose**

1. Milčius, Darius; Žostautienė, Rasa; Lelis, Martynas; Grbović-Novaković, Jasmina; Girdzevičius, Dalius; Urbonavičius, Marius. Combined XRD and XPS analysis of ex-situ and in-situ plasma hydrogenated magnetron sputtered Mg films // *Journal of Alloys and Compounds*. ISSN 0925-8388. 2015. Vol. 647, p. 790–796.
2. Lesnicenoks, Peteris; Zemitis, Janis; Grinberga, Liga; Chikvaidze, George; Kleperis, Janis; Urbonavičius, Marius; Tučkutė, Simona; Milčius, Darius. Modified graphene sheet stacks for hydrogen binding // *Material Science (Medžiagotyra)*. ISSN 1392-1320. 2017. Vol. 23, No. 1, p. 3–5.
3. Urbonavičius, Marius; Varnagiris, Šarūnas; Milčius, Darius. Generation of hydrogen by the reaction between plasma modified aluminium and water // *Energy Technology*. ISSN 2194-4296. 2017. Vol. 5, No. 12, p. 2300–2308.

#### **Kitose tarptautinėse duomenų bazėse referuojamuose leidiniuose**

1. Urbonavičius, Marius; Milčius, Darius. Reaction of aluminum with water to produce hydrogen // *5th International Conference of Radiation Interaction with Materials: Fundamentals and Applications 2014*. Kaunas, Lithuania, May 12–15, 2014. ISSN 2351-583X, p. 190–193.
2. Urbonavičius, Marius; Tučkutė, Simona; Varnagiris, Šarūnas; Lelis, Martynas; Milčius, Darius. Temperatūros įtaka aliuminio ir vandens reakcijų kinetikai išgaunant vandenilį, skirtą mažos galios prietaisams // *Energetika*. ISSN 0235-7208. 2016. T. 62, Nr. 3, p. 145–154.
3. Urbonavičius, Marius; Varnagiris, Šarūnas; Girdzevičius, Dalius; Milčius, Darius. Hydrogen generation based on aluminum-water reaction for fuel cell applications // *Energy Procedia*. ISSN 1876-6102. 2017. Vol. 128, p. 114–120.
4. Girdzevičius, Dalius; Urbonavičius, Marius; Varnagiris, Šarūnas; Milčius, Darius. Implementation of hydrogen plasma activation of Mg powder in two steps hydrogenation // *Energy Procedia*. ISSN 1876-6102. 2017. Vol. 128, p. 108–113.

#### **Straipsniai tarptautinių konferencijų medžiagoje**

1. Urbonavičius, Marius; Milčius, Darius. Hydrogen generation from reaction between plasma activated aluminum powder and water // *11th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENI 2014)*: Kaunas, Lithuania, May 29–30, 2014. Kaunas: LEI, 2014. ISSN 1822-7554, p. I-1–I-8.

2. Urbonavičius, Marius; Milčius, Darius. Reaction between plasma activated aluminium powder and water under various conditions // 12th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENI 2015): Kaunas, Lithuania, May 27–28, 2015. Kaunas: LEI, 2015. ISSN 1822-7554, p. I-18–I-25.
3. Urbonavičius, Marius; Milčius, Darius. Power generation by proton exchange membrane fuel cell using plasma modified aluminum and water reaction // 13th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENI 2016): Kaunas, Lithuania, May 26–27, 2016. Kaunas: LEI, 2016. ISSN 1822-7554, p. I-1–I-8.
4. Girdzevičius, Dalius; Milčius, Darius; Urbonavičius, Marius; Varnagiris, Šarūnas. Attempt to regenerate MgO to Mg under hydrogen plasma conditions // 14th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENI 2017): Kaunas, Lithuania, May 25–26, 2017. Kaunas: LEI, 2017. ISSN 1822-7554, p. V-192–V-198.
5. Urbonavičius, Marius; Girdzevičius, Dalius; Varnagiris, Šarūnas; Milčius, Darius. Possible reduction of aluminium hydroxide in hydrogen gas plasma // 14th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENI 2017): Kaunas, Lithuania, May 25–26, 2017. Kaunas: LEI, 2017. ISSN 1822-7554, p. V-180–V-185.

### **Pranešimai tarptautinėse konferencijose**

1. Urbonavičius, Marius; Milčius, Darius. Reaction of aluminum with water to produce hydrogen // 5th International Conference of Radiation Interaction with Materials: Fundamentals and Applications 2014. Kaunas, Lithuania, May 12–15, 2014.
2. Urbonavičius, Marius; Milčius, Darius. Hydrogen generation from reaction between plasma activated aluminum powder and water // 11th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENI 2014): Kaunas, Lithuania, May 29–30, 2014. Kaunas: LEI, 2014. ISSN 1822-7554, p. I-1–I-8.
3. Lelis, Martynas; Urbonavičius, Marius; Milčius, Darius. Combined XRD and XPS analysis of in-situ plasma hydrogenated magnetron sputtered Mg films // 14th European Powder Diffraction Conference, Aarhus, Denmark, June 15–18, 2014.
4. Urbonavičius, Marius; Milčius, Darius. Hydrogen production by reacting activated aluminum metal with water // 9th International Scientific Conference The Vital Nature Sign, Kaunas, Lithuania, May 14–16, 2015. ISSN 2335-8653, p. 109.
5. Girdzevičius, Dalius; Milčius, Darius; Urbonavičius, Marius. Plasma based ex-situ and in-situ hydrogenation of Mg films // 9th International Scientific

- Conference The Vital Nature Sign, Kaunas, Lithuania, May 14–16, 2015. ISSN 2335-8653, p. 103.
6. Urbonavičius, Marius; Milčius, Darius. Reaction between plasma activated aluminium powder and water under various conditions // 12th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENI 2015): Kaunas, Lithuania, May 27–28, 2015. Kaunas: LEI, 2015. ISSN 1822-7554, p. I-18–I-25.
  7. Urbonavičius, Marius; Milčius, Darius. Power generation by proton exchange membrane fuel cell using plasma modified aluminum and water reaction // 13th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENI 2016): Kaunas, Lithuania, May 26–27, 2016. Kaunas: LEI, 2016. ISSN 1822-7554, p. I-1–I-8.
  8. Girdzevičius, Dalius; Urbonavičius, Marius; Varnagiris, Šarūnas; Milčius, Darius. Implementation of hydrogen plasma activation of Mg powder in two steps hydrogenation // Conference of Environmental and Climate Technologies (CONNECT 2017): Riga, Latvia, May 10–12, 2017.
  9. Urbonavičius, Marius; Varnagiris, Šarūnas; Girdzevičius, Dalius; Milčius, Darius. Hydrogen generation based on aluminum-water reaction for fuel cell applications // Conference of Environmental and Climate Technologies (CONNECT 2017): Riga, Latvia, May 10–12, 2017.
  10. Girdzevičius, Dalius; Milčius, Darius; Urbonavičius, Marius; Varnagiris, Šarūnas. Attempt to regenerate MgO to Mg under hydrogen plasma conditions // 14th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENI 2017): Kaunas, Lithuania, May 25–26, 2017. Kaunas: LEI, 2017. ISSN 1822-7554, p. V-192–V-198.
  11. Urbonavičius, Marius; Girdzevičius, Dalius; Varnagiris, Šarūnas; Milčius, Darius. Possible reduction of aluminium hydroxide in hydrogen gas plasma // 14th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENI 2017): Kaunas, Lithuania, May 25–26, 2017. Kaunas: LEI, 2017. ISSN 1822-7554, p. V-180–V-185.