

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.335>

<https://orcid.org/0000-0002-3087-2980>

VILNIAUS UNIVERSITETAS

FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Raminta Stagniūnaitė

Metalo oksido pagrindu suformuotų katalizatorių kūrimas ir jų taikymas kuro elementams

DAKTARO DISERTACIJA

Gamtos mokslai,
Chemija (N 003)

VILNIUS 2022

Disertacija rengta 2017 – 2022 metais Valstybiniame mokslinių tyrimų institute (VMTI) Fizinių ir technologijos mokslų centre.
Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinė vadovė – dr. Virginija Kepenienė (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras; gamtos mokslai, chemija – N 003).

Gynimo taryba:

Pirmininkas – prof. habil. dr. Albertas Malinauskas (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Nariai:

Prof. dr. Ingrida Ancutienė (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003),

Prof. dr. Aldona Beganskienė (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003),

Doc. dr. Živilė Stankevičiūtė (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003),

Dr. Cyril Rousseau (Artois universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2022 m. birželio mėn. 30 d. 14 val. VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centro E302 auditorijoje.
Adresas: Saulėtekio al. 3, LT-10257, Vilnius, Lietuva. Tel. +370 5 264 8884, faksas +370 5 264 9774, el. Paštas: office@ftmc.lt.

Disertaciją galima peržiūrėti Fizinių ir technologijos mokslų centro, Vilniaus universiteto bibliotekose ir Vilniaus universiteto interneto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>.

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.335>

<https://orcid.org/0000-0002-3087-2980>

VILNIUS UNIVERSITY

CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Raminta Stagniūnaitė

Development of metal oxide-based catalysts and their application for fuel cells

DOCTORAL DISSERTATION

Natural Sciences,
Chemistry N 003

VILNIUS 2022

The dissertation was prepared between 2017 and 2022 at State research institute Center for Physical Sciences and Technology. The research was supported by Research Council of Lithuania.

Academic supervisor – Dr. Virginija Kepenienė (State research institute Center for Physical Sciences and Technology; Natural sciences, Chemistry – N 003).

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

Chairman - Prof. Habil. Dr. Albertas Malinauskas (State research institute Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Chemistry – N 003).

Members:

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

Prof. Dr. Aldona Beganskienė (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry – N 003),

Doc. Dr. Živilė Stankevičiūtė (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry – N 003),

Dr. Cyril Rousseau (University of Artois, Natural Sciences, Chemistry – N 003).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 14 h on 30 September 2022 in meeting room E302 of the Center for Physical Sciences and Technology.

Address: Saulėtekio av. 3, LT-10257, Vilnius, Lithuania. Phone +370 5 264 8884, fax +370 5 264 9774, e-mail office@ftmc.lt.

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Center for Physical Sciences and Technology and Vilnius University, as well as on the website of Vilnius University:

www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

SANTRUMPOS IR SUTARTINIAI ŽENKLAI

Santrumpa ar sutartinis ženklas	Paaiškinimas
Ag/AgCl	Sidabro chloridinis elektrodas (angl. <i>Silver/Silver Chloride Electrode</i>)
Ad	Adsorbcija
A _m	Masės aktyvumas
A _s	Specifinis aktyvumas
apm	Apsisukimai per minutę
„Apnuodijimas“ „Apsinuodijimas“	Elektrodo paviršiaus užteršimas tarpiniais nesusioksidavusiais produktais
CA	Chronoamperometrija (angl. <i>Chronoamperometry</i>)
CA-os	Chronoamperogramos
CV	Ciklinė voltamperometrija (angl. <i>Cyclic Voltammetry</i>)
CV-os	Ciklinės voltamperogramos
DRR	Deguonies redukcijos reakcija
EAPP	Elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas (angl. <i>Electrochemically Active Surface Area</i>)
EDS	Rentgeno Spindulių Energijos Dispersinė Analizė (angl. <i>Energy Dispersive X-Ray Analysis</i>)
FESEM	Skenuojančioji elektroninė mikroskopija su lauko emisijos elektronų šaltiniu (angl. <i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i>)
FRKE	Fosforo rūgšties kuro elementas (angl. <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)
GR	Grafenas (angl. <i>Graphene</i>)
Grynas katalizatorius	Katalizatorius, savo sudėtyje turintis tik vieną metalą.

IMP	Impregnavimas (angl. Impregnation)
j	Srovės tankio vertės (mA cm^{-2})
ICP-OES	Indukciškai susietos plazmos optinės emisijos spektroskopija (angl. <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i>)
KE	Kuro elementas (angl. <i>Fuel Cell</i>)
KOKE	Kietojo oksido kuro elementas (angl. <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)
LKKE	Lydyto karbonato kuro elementas (angl. <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>)
LSV-os	Linijinio skleidimo voltamperogramos
MW	Mikrobangos (Angl. <i>Microwaves</i>)
PEMKE	Polimerinio elektrolito kuro elementas (angl. <i>Polymer Electrolyte Fuel Cell</i>)
RHE	Grįžtamasis vandenilio elektrodas (angl. <i>Reversible hydrogen electrode</i>)
ŠKE	Šarminis kuro elementas (angl. <i>Alkaline Fuel Cell</i>)
TMKE	Tiesioginis metanolio kuro elementas (angl. <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>)
TEKE	Tiesioginis etanolio kuro elementas (angl. <i>Direct Ethanol Fuel Cell</i>)
TEM	Peršviečiamoji elektroninė mikroskopija (angl. <i>Transmission Electron Microscope</i>)
v	Elektrodo potencialo skleidimo greitis (mV s^{-1})
XRD	Rentgeno spindulių difrakcija (angl. <i>X-Ray diffraction</i>)
XPS	Rentgeno spindulių fotoelektronų mikroskopija (angl. <i>X-Ray photoelectron spectroscopy</i>)
TEGVPKE	Tiesioginis etilenglikolio-vandenilio peroksido kuro elementas (angl. <i>Direct Ethylene glycol Hydrogen Peroxide Fuel Cell</i>)

TGVPKE	Tiesioginis glicerolio-vandenilio peroksido kuro elementas (angl. <i>Direct Glycerol Hydrogen Peroxide Fuel Cell</i>)
--------	--

TURINYS

ĮVADAS.....	10
1. LITERATŪROS APŽVALGA	13
1.1. Kuro elementai	13
1.1.1. Tiesioginiai alkoholio kuro elementai	15
1.1.2. Deguonies redukcijos reakcija.....	21
1.2. Katalizatoriai kuro elementams.....	22
1.2.1. Tauriųjų metalų katalizatoriai.....	22
1.2.2. Metalų oksidų panaudojimas katalizatoriuose.....	24
1.3. Katalizatorių sintezei taikomi metodai.....	26
2. EKSPERIMENTŲ METODIKA	29
2.1. Medžiagos, reagentai, tirpalai	29
2.2. Katalizatorių formavimas	30
2.2.1. PtCoNb ₂ O ₅ /GR katalizatoriaus formavimas.....	30
2.2.2. AuCo ₃ O ₄ /C katalizatorių formavimas	31
2.2.3. AuCeO ₂ /C _{MW} katalizatoriaus formavimas.....	32
2.2.4. AuCeO ₂ /C _{Ad} katalizatoriaus formavimas	33
2.3. Katalizatorių charakterizavimas	34
2.4. Elektrocheminiai matavimai.....	35
2.5 Katalizatorių testavimas laboratoriniame kuro elemente	37
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	39
3.1. Pt/GR ir PtCoNb ₂ O ₅ /GR nanokompozitų charakterizavimas ir savybių tyrimas.....	39
3.2 AuCo ₃ O ₄ /C katalizatorių charakterizavimas ir elektrokatalizinių savybių tyrimas deguonies redukcijos reakcijai	46
3.3. Au/C _{Ad} ir AuCeO ₂ /C _{Ad} katalizatorių charakterizavimas ir elektrokatalizinių savybių tyrimas etilenglikolio oksidacijos ir deguonies redukcijos reakcijoms.....	61

3.4. Au/C _{MW} ir AuCeO ₂ /C _{MW} katalizatorių charakterizavimas ir elektrokatalizinių savybių tyrimas alkoholių oksidacijos ir deguonies redukcijos reakcijoms.....	74
3.5. Rezultatų apibendrinimas	93
IŠVADOS.....	99
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	98
SUMMARY	110
GYVENIMO APRAŠYMAS.....	141
CURRICULUM VITAE	142
PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS	143
PADĖKA.....	149

ĮVADAS

Įprasto degimo technologijos, kurių veikimo metu išskiriamas didelis kenksmingų dalelių kiekis, kelia grėsmę oro taršai, sveikatai ir klimatui. Jų veikimui reikalingi milžiniški gamtos ištekliai, kurie, deja, nėra amžini. Todėl alternatyvių energijos šaltinių paklausa sutelkė mokslininkus visame pasaulyje tokių energijos šaltinių paieškai. Vienu iš alternatyvios energijos šaltinių tapo kuro elementai (KE). 1839 metais, kuomet Viljamas Grovė (angl. William Grove) pasiūlė fundamentalius elektrocheminius procesus, kuriais grindžiamas KE darbas, šių energijos šaltinių kūrimas ir jų tyrimai įgavo pagreitį, o XX a. antroje pusėje pirmieji KE pradėti taikyti praktikoje – kosminėje pramonėje. Kuro elementai gali veikti didesniu efektyvumu nei įprasto degimo varikliai – jų generuojamos elektros energijos naudingumo koeficientas yra iki 70 %, o taip pat KE yra ekologiškesni energijos šaltiniai nei degimo varikliai. Ir nors KE prototipai jau pritaikomi įvairiose pramonės srityse (aviacija, energetika, elektronika), tačiau jų platesnio pritaikymo galimybės bei veikimo tobulinimo tyrimai vis dar išlieka aktualūs iki šių dienų. Vienas iš pagrindinių KE trūkumų ribojančių platesnį jų praktinį panaudojimą – kaina. Vienas iš komponentų įtakojančių KE kainą yra taurieji metalai įeinantys į elektrokatalizinių medžiagų, naudojamų KE katodu ir anodu, sudėtį. Platina yra pripažinta vienu iš efektyviausių katalizatorių kuro elementuose, tačiau riboti jos ištekliai ir didelė kaina įpareigoja mokslininkus ieškoti naujų medžiagų, palaikančių KE darbą. Todėl pastaraisiais dešimtmečiais skiriamas didelis dėmesys nesudėtingų technologijų kūrimui, kurios leistų suformuoti efektyvius katalizatorius su ženkliai mažesniu tauriojo metalo kiekiu arba visai išvengti tauriojo metalo naudojimo. Šiam tikslui pasiekti buvo pradėtos tirti įvairios pridėtinės medžiagos, tokios kaip antriniai metalai ar metalų oksidai katalizatoriuose, kurių panaudojimas leidžia sumažinti tauriojo metalo kiekį, neprarandant katalizatoriaus aktyvumo.

Disertaciniame darbe pagrindinis dėmesys yra skiriamas naujų efektyvių katalizatorių paieškai, kuriuos galima pritaikyti kaip katodo ar/ir anodo medžiagas tiesioginiuose alkoholių kuro elementuose, su tikslu padidinti jų našumą. Siekiant sumažinti nusodinamų tauriųjų metalų kiekį ir pagerinti katalizatorių efektyvumą buvo naudojami metalo oksido pagrindu suformuoti katalizatorių pagrindai. Darbe atsizvelgta į katalizatorių formavimo sąlygų įtaką katalizatorių aktyvumui. Suformuotų katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas įvertintas alkoholių (etanolio, metanolio, glicerolio, etilenglikolio) oksidacijos bei deguonies redukcijos reakcijoms.

Darbo tikslas:

Efektyvių katalizatorių formavimas, apibūdinimas ir jų taikymas katodo ir anodo medžiagomis tiesioginiuose alkoholių kuro elementuose.

Uždaviniai:

1. PtCoNb₂O₅/GR, AuCo₃O₄/C_{IMP}, AuCo₃O₄/C_{IMP+MW}, AuCo₃O₄/C_{MW}, AuCeO₂/C_{Ad} ir AuCeO₂/C_{MW} katalizatorių formavimas, taikant sintezės mikrobangomis, adsorbcijos ir impregnavimo metodus.
2. Suformuotų katalizatorių paviršiaus morfologijos ir sudėties charakterizavimas, naudojant lauko emisijos skenuojančią elektroninę mikroskopiją (SEM), peršviečiamąją elektronų mikroskopiją (TEM), rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopiją (XPS), rentgeno spindulių difraktometriją (XRD) ir indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopiją (ICP-OES).
3. Suformuotų katalizatorių (PtCoNb₂O₅/GR, AuCo₃O₄/C_{IMP}, AuCo₃O₄/C_{IMP+MW}, AuCo₃O₄/C_{MW}, AuCeO₂/C_{Ad}, AuCeO₂/C_{MW}) elektrokatalizinio aktyvumo įvertinimas deguonies redukcijos reakcijai, taikant ciklinės voltamperometrijos, linijinio skleidimo voltamperometrijos ir chronoamperometrijos metodus.
4. AuCeO₂/C katalizatorių elektrokatalizinio aktyvumo įvertinimas alkoholių (metanolio, etanolio, etilenglikolio, glicerolio) oksidacijos reakcijai, taikant ciklinės voltamperometrijos, chronoamperometrijos ir chronopotenciomertrijos metodus.
5. AuCeO₂/C_{MW} katalizatoriaus testavimas tiesioginiuose etilenglikolio-vandenilio peroksido ir glicerolio-vandenilio peroksido kuro elementuose.

Ginamieji teiginiai:

1. Taikant sintezės mikrobangomis, adsorbcijos ir impregnavimo metodus, galima nusodinti Pt, Au ir Co nanodaleles ant Nb₂O₅/GR, Co₃O₄/C ir CeO₂/C pagrindų.
2. Suformuotieji PtCoNb₂O₅/GR, AuCo₃O₄/C_{IMP}, AuCo₃O₄/C_{IMP+MW}, AuCo₃O₄/C_{MW}, AuCeO₂/C_{Ad}, AuCeO₂/C_{MW} katalizatoriai pasižymi geresniu elektrokataliziniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai lyginant su oksido sudėtyje neturinčiais Pt/GR, Au/C_{Ad} ir Au/C_{MW} katalizatoriais.

3. $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ ir $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas alkoholių (metanolio, etanolio, etilenglikolio, glicerolio) oksidacijos reakcijoms yra ženkliai didesnis, lyginant su $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ ir $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriais.
4. Katalizatoriai, suformuoti naudojant metalo oksido/anglies-grafeno pagrindus, visais atvejais pasižymi didesniu elektrokataliziniu aktyvumu kuro elementuose vykstančioms reakcijoms ir yra tinkami panaudoti anodo ir/ar katodo medžiagomis kuro elementuose.

Darbo naujumas ir aktualumas:

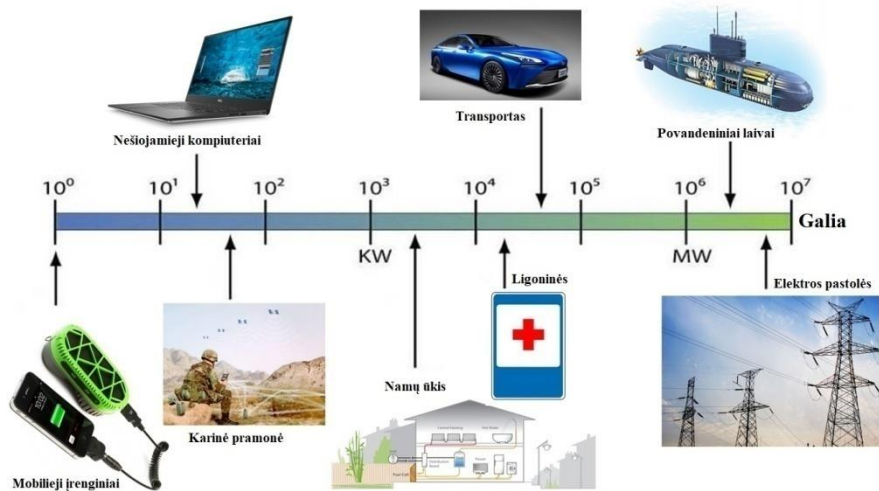
Disertacinis darbas atliepia aktualius, pasaulyje intensyviai vykdomus mokslinius tyrimus, tiriant elektrokatalazines medžiagas, reikalingas efektyviam kuro elementų darbui. Darbe panaudoti metalo oksido/anglies-grafeno pagrindai bei parengta katalizatorių sintezės metodika, leidžianti suformuoti $\text{PtCoNb}_2\text{O}_5/\text{GR}$ ir $\text{AuMe}_x\text{O}_y/\text{C}$ ($\text{Me}_x\text{O}_y = \text{CeO}_2, \text{Co}_3\text{O}_4$) katalizatorius su nedideliais Au ir Pt nanodalelių kiekiais, kurių elektrokatalizinis aktyvumas alkoholių oksidacijai bei deguonies redukcijai ženkliai didesnis nei jis yra ant grynų Pt/C ir Au/C katalizatorių.

Pasiūlyti $\text{PtCoNb}_2\text{O}_5/\text{GR}$, AuCeO_2/C ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ katalizatoriai dar labai negausiai aprašyti literatūroje, todėl šiame darbe detalai įvertintos ir aprašomos minėtų katalizatorių elektrokatalizinės savybės alkoholių (metanolio, etanolio, etilenglikolio ir glicerolio) oksidacijos ir deguonies redukcijos reakcijoms. Suformuotas $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius pasižymėjo labai panašiu elektrokataliziniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai kaip ir gamyklinis Pt/C katalizatorius. Be to $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius panaudotas anodu tiesioginiuose $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}_2$ ir $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3\text{-H}_2\text{O}_2$ kuro elementų prototipuose. Katalizatorius pasižymėjo didesniu galios aktyvumu lyginant su panašiais katalizatoriais aprašytais mokslinėje literatūroje. Nustatyta, kad $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius gali būti sėkmingai naudojamas anodo/katodo medžiaga tiesioginiuose alkoholių kuro elementuose.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Kuro elementai

Kuro elementai – tai tokie įrenginiai, kurie cheminę potencinę energiją, esančią molekulinuose ryšiuose, paverčia į elektros energiją. Esminis kuro elementų skirtumas nuo įprastinių baterijų yra gebėjimas veikti tol, kol yra paduodamas kuras ir deguonis (iš oro), t.y. kuro elementas neišsikrauna. Kuro elementai leidžia gauti energiją sąlyginai tyliai, „švariai“ ir efektyviai, lyginant su kitais elektros energijos gavimo būdais. Šie veiksniai ir sąlygoja kuro elementų patrauklumą. Kuro elementų panaudojimo galimybės pateiktos 1 pav. [1-8].



1 pav. Kuro elementų panaudojimas

Kuro elementų atsiradimo istorija yra kontraversišškai vertinama, kadangi ilgą laiką vyko diskusijos dėl KE pradininko. JAV Energijos departamentas tvirtino, kad tai buvo vokiečių chemikas Kristianas Fridrichas Šonbeinas, tačiau visgi prieita sutarimo, kad kuro elementą pirmasis sukonstravo Viljamas Robertas Grovė – Velso mokslininkas 1842 m., išgavęs energiją vandeniliui reguojant su deguonimi, esant Pt katalizatoriui ir sieros rūgšties elektrolitui [9, 10]. Vis dėlto, plačiau kuro elementai pradėti tirti tik XIX a. pab. – XX a. pr. Šiuo metu KE yra skirstomi į šešis pagrindinius tipus, atsižvelgiant į kurą, naudojamą kuro elemente:

- 1) Tiesioginius metanolio kuro elementus (TMKE);
- 2) Šarminius kuro elementus (ŠKE);
- 3) Protonų mainų membranos kuro elementus (PMMKE).

- 4) Fosforo rūgšties kuro elementus (FRKE);
- 5) Lydyto karbonato kuro elementus (LKKE);
- 6) Kieto oksido kuro elementus (KOKE).

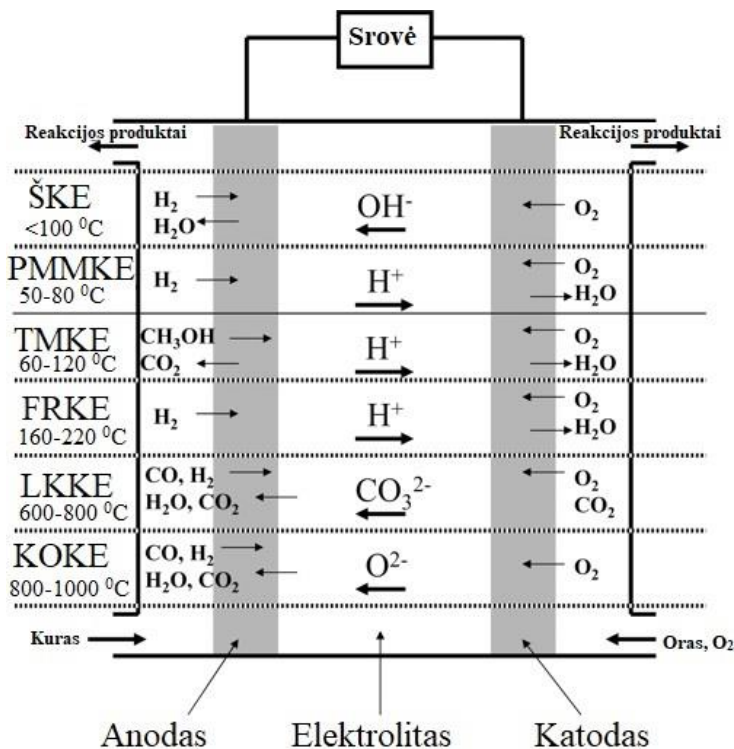
Kiekvienam tipui priskiriami kuro elementai turi skirtingas charakteristikas – darbinę temperatūrą, kurą, katalizatorius. 1 lentelėje pateikti pagrindiniai kuro elementų tipai ir jų charakteristikos.

1 lentelė. Kuro elementų tipai ir charakteristikos

	TMKE	ŠKE	PMMK E	FRKE	LKKE	KOKE
Darbinė temperatūra, °C	60-120	<100	50 – 80	160-220	600-800	600-1000
Pasiekta galia	1 W – 100 W	300 W – 10 kW	50 kW – 250 kW	10 kW – 1 MW	100 kW – 2 MW	2 kW – 100 MW
Krūvininkas	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Elektrolitas	Polimeras	KOH	Polimeras	H ₃ PO ₄	Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	Keramikos
Kuras	CH ₃ OH	H ₂	H ₂	Gamtinės dujos, alkoholis	H ₂ , CO, CH ₄	Gamtinės dujos ir propanas
Oksidatorius	O ₂ /oras	O ₂	O ₂ /oras	O ₂ /oras	O ₂ /oras	O ₂ /oras
Naudingumo koeficientas (%)	40–55	40–50	40–50	37–45	40–70	45–60

Nepaisant skirtingų kuro elementų tipų, bei naudojamo kuro, visų jų veikimo principas yra toks pat – ant anodo vyksta kuro elektrooksidacijos procesas, ant katodo redukuojamas deguonis. Šių reakcijų vyksmui reikalingas elektrinis laidumas išorinėje grandinėje ir joninis laidumas tarp elektrodų. Šiam tikslui naudojamas elektrolitas, kuris gali būti skystas, polimerinis, lydidas ar kietafazis. Paprasčiausia kuro elemento schema yra

pavaizduota 2 pav., iš kurios matyti, kad esant skirtingam kuro elemento tipui vyksta ir skirtingos cheminės reakcijos [11, 12].



2 pav. Kuro elemento veikimo schema

1.1.1. Tiesioginiai alkoholio kuro elementai

Sparčiai vystantis visuomenei, atsirandant vis daugiau naujų technologinių sprendimų mokslininkai siekia sukurti efektyviausius ir patogiausius kuro elementus. Todėl pastaruoju metu didelis dėmesys skiriamas tiesioginiams skysto kuro elementams. Tobulinant TMKE atsiranda nauja KE kryptis tiesioginiai alkoholio kuro elementai (TAKE), kuriuose vietoj metanolio pradėti naudoti kiti mažos molekulinės masės alkoholiai, tokie kaip etanolis, propanolis, etilenglikolis ar glicerolis. TAKE yra kompaktiški, nes kurui užtenka daug mažesnės talpos, lyginant su vandeniliu. Tuo pačiu skystųjų alkoholių tūrinis energijos tankis yra daug didesnis, paprastesni jų gamybos procesai, laikymo bei transportavimo sąlygos. Skirtingai nuo vandeniliu varomų PMMKE, skystojo kuro elementų nereikia drėkinti, o taip pat jiems nereikia atskiros, pagalbinės šilumos valdymo sistemos [13]. Tiesioginiai alkoholio kuro elementai, kuriuose kuru yra naudojamas etilenglikolis,

metanolis, glicerolis ar etanolis pasižymi didesniu (90 %) energijos našumu lyginant su kuro elementais, kuriuose naudojamas skystas vandenilis (83 %) [13-15]. Dėl visų šių savybių TAKE buvo įvardyti kaip perspektyviausi kandidatai pakeisti baterijas nedideliuose, mobiliuose prietaisuose [16].

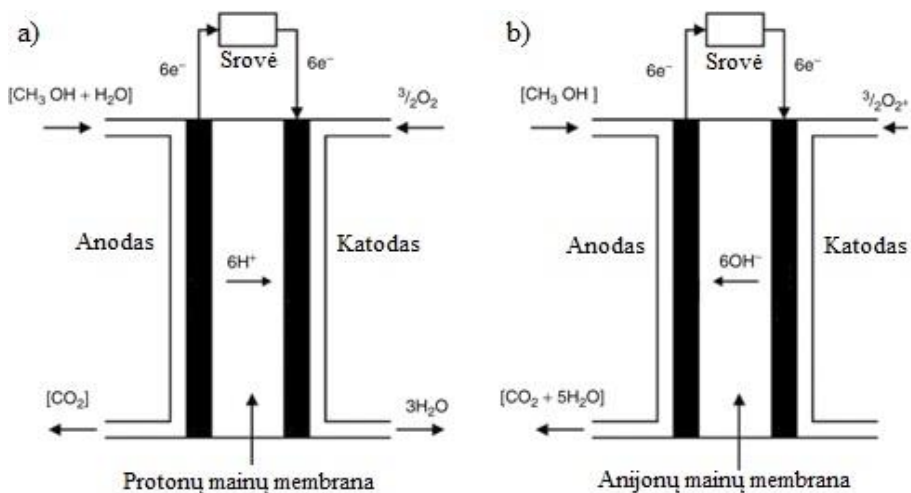
Priklausomai nuo naudojamo tirpalo terpės, tiesioginiai alkoholio kuro elementai, gali būti tiriami rūgštinėmis ir šarminėmis sąlygomis ir atitinkamai vadinami rūgštiniais arba šarminiais alkoholio kuro elementais. Šarminėi terpei sukurti dažniausiai naudojami natrio arba kalio hidroksidų tirpalai [17, 18], o rūgštinei sieros rūgšties arba perchlorato rūgšties tirpalai [19-22]. Šarminiai tiesioginiai TAKE sulaukė didesnio mokslininkų dėmesio dėl greitesnės kinetikos vykstant kuro oksidacijai ir deguonies redukcijai, didesnio atsparumo korozijai bei galimybės naudoti ne Pt, o pigesnius katalizatorius, tokius kaip kobaltas, sidabras, nikelis ar paladis [23-25]. Tuo tarpu rūgštiniuose TAKE dažniau naudojama Pt, dėl didesnio katalizinio aktyvumo ir geresnio stabilumo nei kiti taurieji metalai [26-30].

Toliau atskirai apžvelgsime pagrindinių alkoholių, naudojamų TAKE, privalumus ir trūkumus. Ankščiau kaip skystas kuras buvo panaudotas metanolis. Intensyviai nagrinėjant metanolio oksidacijos reakcijas, buvo sukonstruotas pirmasis tiesioginis metanolio kuro elementas (TMKE). TMKE savo veikimo principu yra panašus į protonų mainų membranos kuro elementus (PMMKE). Abiejuose KE jonų pernašai naudojama polimerinė membrana. Tačiau panaudojus skystą metanolį TMKE našumas padidėjo nuo 30 mW/cm³ iki 200 mW/cm³ [31]. Metanolis pasižymi geru tirpumu vandeniniuose elektrolitų tirpaluose, aukštu tūriniu (5,89 kWh/L) ir gravimetriniu (6 kWh/kg) energijos tankiu, žema veikimo temperatūra (iki 60 °C) bei žema kaina. Metanolis gali būti gaunamas iš keturių pagrindinių šaltinių: biomasės, komunalinių ir pramonės atliekų, anglies dioksido [32].

Tačiau tyrimų eigoje patebėta ir keletas metanolio trūkumų. Galima būtų išskirti 3 pagrindinius metanolio trūkumus: pirma – toksiškumas. Metanolis lengvai garuoja, o didelės metanolio garų sankaupos yra toksiškos; antra – elektrodo paviršiaus apnuodijimas. Metanolis daugiausia skaidomas į CO, kuris vėliau oksiduojamas iki CO₂. Taip pat susidaro kiti CO turintys tarpiniai produktai HCOOH, CH₃COOH, CH₃CHO, kurie nėra lengvai oksiduojami ir lieka stipriai adsorbuoti ant katalizatoriaus paviršiaus. Taigi jie neleidžia naujoms metanolio molekulėms adsorbuotis ir toliau reaguoti. Šis katalizatoriaus paviršiaus apnuodijimas sulėtina oksidacijos reakciją [33]. Be to, nedidelė dalis tarpinių medžiagų desorbuojasi prieš oksiduodamasi iki CO₂ ir tai sumažina degalų efektyvumą. Taigi labai svarbus iššūkis yra sukurti naujus elektrokatalizatorius, kurie slopina elektrodo apnuodijimą ir padidina reakcijos greitį. Tuo pačiu metu jie turėtų skatinti pilną metanolio oksidaciją.

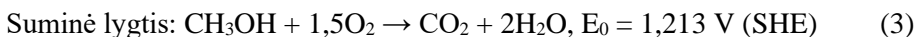
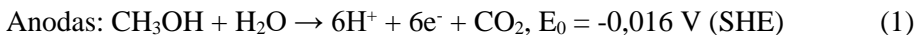
Ir trečioji labai opi problema TMKE yra metanolio skverbimasis pro membraną [31, 34, 35]. Metanolui skverbiantis į katodinę pusę kartu pereina ir elektronai dėl ko atsiranda vidinis trumpas jungimas ir prarandama srovė. Be to, katodo katalizatorius, kuris yra gryna platina, užteršiamas tarpiniais metanolio oksidacijos produktais [36]. Todėl aktualu suformuoti selektyvias katodines medžiagas, kurios efektyviai redukuotų deguonį, tačiau nedalyvautų metanolio oksidacijos reakcijoje katodinėje pusėje.

3 pav. vaizduoja supaprastintą rūgštinio (a) ir šarminio (b) TMKE schemą. Ši schema gali būti pritaikoma ir kitiems naudojamiems alkoholiams. Kaip matoma, pagrindinis TMKE komponentas membraninis elektrodų agregatas, kuriame anodo ir katodo katalizatorių sluoksniai padengti iš abiejų polimerinės membranos pusių. Priklausomai nuo naudojamo tirpalo terpės, rūgštiniuose TMKE naudojama protonų mainų membrana, šarminiuose TMKE anijonų mainų membrana. Metanolio/vandens mišinys (anoditas) yra paduodamas anodinėje kuro elemento pusėje, kur idealiu atveju vyksta metanolio oksidacija iki CO_2 . [35].



3 pav. Rūgštinio (a) ir šarminio (b) TMKE schema [10].

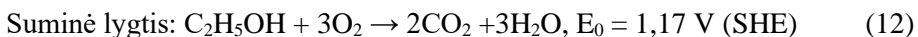
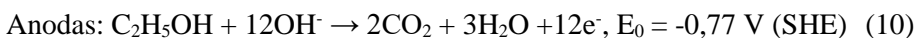
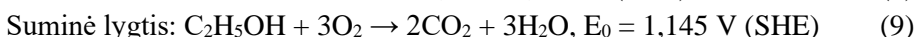
Rūgštiniame TMKE metanolio oksidacijos proceso metu susidarę protonai (H^+ jonai) skverbiasi pro membraną nuo anodinės pusės link katodinės, o elektronai juda išorine elektros grandine nuo anodo link katodo. Katodinėje pusėje elektronai ir H^+ jonai reaguoja su deguonimi ir redukcijos proceso metu susidaro vanduo. Rūgštiniame TMKE vykstančius procesus aprašo 1-3 reakcijų lygtys [37].



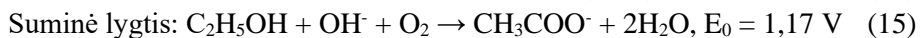
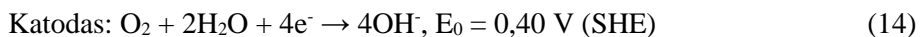
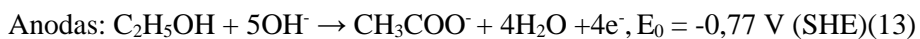
Šarminiam TMKE proceso metu OH⁻ jonai skverbiasi pro anijoninę membraną nuo katodinės pusės link anodinės, kur metanolis yra oksiduojamas OH⁻ jonais, o ant katodo redukuojamas deguonis. Šiuo atveju vanduo susidaro anodinėje pusėje. Šarminiam TMKE vykstančius procesus aprašo 4-6 lygtys [38-40].



Kitas plačiausiai tiriamas alkoholis, naudojamas kuru tiesioginiuose alkoholio kuro elementuose yra etanolis. Pagrindiniai jo privalumai lyginant su metanoliumi yra tie, kad etanolis yra mažiau toksiškas, pasižymi mažesniu gebėjimu sukelti koroziją, bei aukštesnėmis energijos tankio vertėmis (6,3 kWh/L) [40-44]. Kita ekologiškai svarbi etanolio savybė yra ta, kad jis gali būti išgaunamas skaidant biomasę, kukurūzus, bulves ir t.t. [45]. Kaip ir TMKE, taip ir tiesioginis etanolio kuro elementas (TEKE) gali būti šarminis ir rūgštinis. Yra žinoma, jog tam, kad būtų suardytas C-C ryšys etanolio molekulėje ir jis oksiduotųsi iki anglies dioksido ir vandens reakcijoje turi dalyvauti 12 elektronų, tiek rūgštinėje (7-9 lygtys), tiek šarminėje terpėje (10-12 lygtys) [46]:

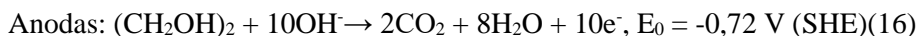


Nors teorijos teigia, kad etanolis gali būti visiškai oksiduotas iki CO₂ ir vandens, tačiau šis procesas yra sudėtingas ir nutraukti C-C ryšį nėra taip paprasta. S. Y. Shen ir kt. nustatė, kad etanolio oksidacijos šarminėje terpėje metu dalyvauja 4 elektronai, o susidaręs pagrindinis produktas yra acetatas (13-15 lygtys) [47, 48]. Dėl to etanolio oksidacijos metu CO₂ išsiskyrimas yra gana mažas.

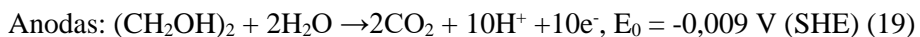


Šalia nemažai privalumų turinčių metanolio ir etanolio, tačiau atsižvelgiant į trūkumus su kuriais susiduriama naudojant šiuos du alkoholius, mokslininkų dėmesys krypsta į aukštesnės eilės alkoholius, turinčius dvi ir daugiau –OH grupių. Idealiu atveju, puiku kai kuro elementuose kuru naudojamos medžiagos yra „draugiškos“ aplinkai, pilnai besioksiduojančios iki CO₂, su minimalia pašalinių produktų sankaupa, turinčios aukštą virimo temperatūrą, komerciškai gaunamos lengvai ir pigiai. Vieni iš šias specifikas atitinkančių alternatyvių alkoholių yra etilenglikolis ir glicerolis [49-51].

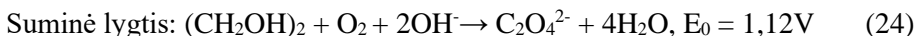
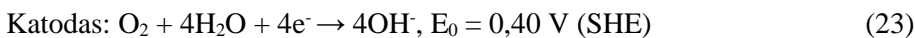
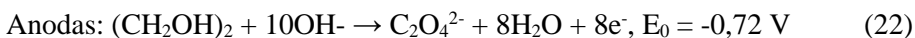
Etilenglikolis – mažos molekulinės masės, biomasės kilmės alkoholis, pasižymintis dideliu energijos tankiu, aukšta virimo temperatūra bei mažu toksiškumu. Šarminėje terpėje etilenglikolis oksiduojasi iki tarpinių produktų, tokių kaip oksalatas, glioksalatas, glikolatas, glikolaldehidas, glioksalas ir anglies dioksidas; be to, jis laikomas kuro elementų energijos nešėju. Nustatyta, kad kai etilenglikolio oksidacijai reikalingas elektronų perdavimo greitis (EPG) pasiekia 80 %, pagrindinis gautas produktas gali būti oksalatas. Etilenglikolio elektronų perdavimo greitis yra žymiai didesnis nei etanolio, kurio EPG yra tik 33 % [52]. Teoriškai, kai etilenglikolis oksiduojamas iki CO₂ ir vandens, reakcijoje turi dalyvauti 10 elektronų tiek šarminiame tiesioginiame etilenglikolio kuro elemente (TEGKE), tiek rūgštiniame TEGKE. Šarminiame TEGKE vykstančios reakcijos yra aprašomos 16-18 lygtimis:



Rūgštiniame TEGKE pilnos etilenglikolio oksidacijos reakcijos yra aprašomos 19-21 lygtimis:



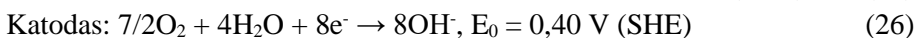
Tačiau paprastai šarminėje terpėje etilenglikolis oksiduojasi iki glikolato, oksalato ir karbonato [53]. 22-24 lygtys aprašo etilenglikolio oksidaciją iki oksalato ir vandens šarminiame TEGKE:



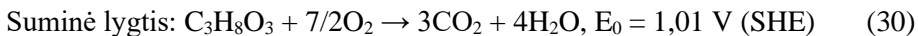
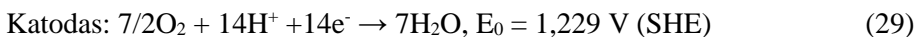
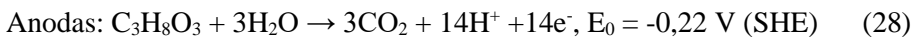
TEGKE susiduriama su ta pačia C-C ryšių nutraukimo problema oksiduojant etilenglikolį, todėl vyksta ir šalutinės reakcijos, susidarant karbonatui, oksalatui, formiatui ir glikolatui. Rūgštiniame TEGKE pro membraną prasiskverbia ir dalis etilenglikolio, o tai daro neigiamą įtaką kuro elemento veikimui [49, 54-56]. Šarminiai TEGKE yra patrauklesni už rūgštinius, dėl greitesnės tiek anodinės tiek katodinės reakcijų kinetikos [57], sustabdyto kuro skverbimosi pro membraną link katodo, esant šarminėms sąlygoms galima naudoti platinos savo sudėtyje neturinčius katalizatorius [49, 58, 59]. Todėl naujų katalizatorių, ypač savo sudėtyje neturinčių platinos, tyrimai yra svarbūs siekiant stirpinti ir tobulinti TEGKE.

Pirmą kartą, kaip nekenksmingas kuras, glicerolis buvo pasiūlytas 1964 metais. Glicerolis ekologiškai patrauklus kuras – jis yra pagrindinis biodyzelino, metanolizės proceso metu gaunamo iš augalinių aliejų, šalutinis produktas (iš 10 kg biodyzelinio galima gauti 1 kg glicerolio) [49, 60, 61]. Nors tiesioginio glicerolio kuro elemento (TGKE) galia siekia 5,96 kWh/L, o energijos našumas įvykus pilnai oksidacijai iki CO₂ ir H₂O siekia net 95,1 %, tačiau vėlgi, kaip ir kitų aukštesniųjų alkoholių atveju, yra sunku nutraukti C-C ryšius glicerolio molekulėje pilnai glicerolio oksidacijai. Todėl tiesioginė glicerolio oksidacija yra lydima tarpinių produktų, tokių kaip glikoaldehidas ar skruzdžių, glikolio, tartrono rūgštys [62, 63]. TGKE glicerolis taip pat linkęs skverbtis pro membraną, ko pasekoje sumažėja kuro elemento efektyvumas. Ši problema gali būti sprendžiama parenkant atitinkamas kuro elemento veikimo sąlygas (pH, temperatūra) ir katalizatorius labiau selektyvius DRR esant gliceroliui [49]. Pilna glicerolio oksidacija šarminėje terpėje vyksta dalyvaujant 8 elektronams, o rūgštiniėje terpėje 14 elektronų. Reakcijos pateikiamos 25-30 lygtyse [49].

Šarminiame TGKE vykstančios reakcijos:



Rūgštiniame TGKE vykstančios reakcijos:



1.1.2. Deguonies redukcijos reakcija

Kita kuro elemente vykstanti reakcija– deguonies redukcija. Deguonis yra dažniausiai naudojamas oksidantas katodinėje kuro elementų pusėje, dėl galimybės jį tiekti tiesiog iš atmosferos bei didelio termodinaminio potencialo. Yra žinomi du galimi deguonies redukcijos mechanizmai. Vandeniniuose tirpaluose deguonis gali būti redukuotas tiesiogiai iki vandens, dalyvaujant 4 elektronams [64, 65] arba iki hidroperoksido anijono (HO_2^-) dalyvaujant 2 elektronams, tačiau šiuo atveju sumažėja reakcijos efektyvumas ir pažeidžiama membrana [67-69]. Labiausiai pageidautina deguonies redukcijos eiga kuro elementuose yra DRR dalyvaujant 4 elektronams. 2 lentelėje pateiktos tipinės DRR lygtys vandeniniuose tirpaluose ir jų termodinaminiai elektrodų potencialai esant standartinėms sąlygom [70].

2 lentelė. Deguonies redukcijos reakcijos

Elektrolitas	DRR reakcijos	Termodinaminis elektrodo potencialas standartinėmis sąlygomis, V
Rūgštinis tirpalas	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$	1,229
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0,70
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76
Šarminis tirpalas	$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0,401
	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	-0,065
	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	0,867

Elektrocheminis DRR mechanizmas yra ganėtinai sudėtingas bei priklauso nuo naudojamos elektrodo medžiagos, katalizatoriaus bei katolito [70]. Įprastai, tiesioginiuose alkoholių kuro elementuose DRR vyksta pakankamai lėtai, todėl ieškoma būdų kaip paspartinti kinetinius procesus. Nustatyta, kad dažnu atveju šarminėje terpėje DRR vyksta greičiau [71]. Be to šarminėje terpėje galima panaudoti pigesnes medžiagas tiek konstrukcinėms kuro elemento dalims, tiek pačių katalizatorių gamybai. Yra

žinoma, kad Pt katalizatoriai puikiai tinka DRR [72-75], tačiau didelė Pt kaina bei jos apnuodijimas oksidacijos produktais, lemia naujų katalizatorių poreikį. Todėl paskutiniuosius keletą dešimtmečių mokslininkai tiria alternatyvias medžiagas, tokias kaip įvairių metalų lydiniai, anglies pagrindo medžiagos, pereinamųjų metalų makrocikliniai junginiai, pereinamųjų metalų karbidai ir kt.[70, 76-81], galinčias pakeisti Pt kuro elementuose.

1.2. Katalizatoriai kuro elementams

Vienas iš svarbiausių komponentų kuro elementuose yra efektyvi katalitinė medžiaga – katalizatorius. Nanostruktūrizuotos medžiagos, vienos iš labiausiai tiriamų medžiagų, lemiančių puikų kuro elementų veikimą, todėl svarbu sukurti selektyvias arba universalias medžiagas, kurios būtų aktyvios alkoholių oksidacijos ir deguonies redukcijos reakcijoms. Dabartinių katalizatorių kūrimo principinis tikslas sumažinti ar net visiškai atsisakyti tauraus metalo katalizatoriuje (t.y. sumažinti katalizatoriaus kūrimo kaštus), tačiau taip nesumažinant, o netgi padidinant katalizatoriaus efektyvumą. Kaip jau buvo minėta anksčiau, šiam tikslui pasiekti vykdomi įvairių naujų medžiagų, galinčių pakeisti tauriuosius metalus katalizatoriuose, tyrimai. 1.2. skyriuje plačiau apžvelgsime įvairius mokslininkų sukurtus bei pasiūlytus katalizatorius tiesioginiuose alkoholio kuro elementuose.

1.2.1. Taurųjų metalų katalizatoriai

Platina – plačiausiai naudojamas metalas kaip kuro elementų katalizatorius moksliniuose tyrimuose ir komerciniais tikslais. Siekiant sumažinti naudojamos Pt kiekį, Pt buvo nusodinama nanodalelių pavidalu. Tyrimų pradžioje Pt nanodalelės buvo nusodinamos ant anglies paviršiaus, tačiau vėliau, siekiant padidinti Pt elektrochemiškai aktyvų paviršiaus plotą buvo pradėti naudoti įvairaus pavidalo (nanovamzdeliai, nanosferos, nanonarveliai ar nanopluoštai) grafeno pagrindai [82-85]. Deja, didelė Pt kaina ir polinkis „apsinuodijimui“ CO vykstant alkoholio (dažniausiai metanolio ir etanolio) oksidacijos procesams, tampa kliūtimi platesnei kuro elementų komercizacijai [86, 87]. Todėl būtina toliau mažinti Pt įkrovą elektrokatalizatoriuose, išlaikant pakankamai aukštą KE našumą.

Kaip alternatyva Pt katalizatoriams, mokslininkų dėmesys nukrypo į kitą taurųjų metalų – auksą (Au). Daugelį amžių auksas buvo naudojamas monetoms kalti ir juvelyrikoje, tačiau dėl savo elektrinio laidumo ir plastiškumo tapo plačiai naudojamas elektronikos ir mikroschemų pramonėje.

Literatūroje aprašytas Au aktyvumas alkoholių oksidacijos reakcijoms ypač šarminėje terpėje [88-93]. M. S. Ureta-Zanartu su bendraautoriais palygino Au efektyvumą metanolio ir etilenglikolio reakcijoms ir nustatė, kad Au pasižymėjo didesniu elektrokataliziniu aktyvumu etilenglikolio oksidacijos reakcijai [93]. Pastebėta, kad Au nanodalelės nusodintos ant anglies pagrindo rodė geresnį aktyvumą etilenglikolio ir 1,2-propandiolio oksidacijai, lyginant su Pt ar Pd katalizatoriais. Ištirus kitų diolių oksidaciją, taip pat buvo stebimas didelis Au katalizatorių selektyvumas. Ta pati tendencija buvo ir tiriant aminoalkoholius [94]. Didesnis Au elektrokatalitinis aktyvumas aiškinamas geresniu Au atsparumu apsinuodijimui šalutiniais oksidacijos produktais [89, 95]. Au buvo pripažintas geriausiu katalizatoriumi etilenglikolio oksidacijos reakcijai dėl geros etilenglikolio adsorbcijos ant Au paviršiaus [95-97]. Tačiau, kaip ir Pt atveju, gryno Au panaudojimas sukelia kuro elemento kainą ir tolesnį komercizavimo procesą.

Siekiant sumažinti naudojamų tauriųjų metalų kiekį katalizatoriuose buvo pradėti tirti keletą metalų turintys katalizatoriai. Antrojo ar trečiojo metalo pridėjimas ir dimetalių ar trimetalių katalizatorių formavimas buvo pastebėtas kaip efektyvus būdas leidžiantis ženkliai padidinti katalizatoriaus atsparumą apsinuodijimui CO, tuo pačiu padidinant elektrokatalizinį aktyvumą bei stabilumą [98-108]. Kobaltas (Co) buvo pastebėtas kaip vienas iš pridėtinių metalų, padidinančių Pt katalizatorių aktyvumą. J. N. Zheng su bendraautoriais ištyrė, kad Pt₃Co katalizatorius pasižymėjo didesniu elektrokataliziniu aktyvumu tiek deguonies redukcijos tiek metanolio oksidacijos reakcijoms lyginant su gamykliniu Pt/C katalizatoriumi [98]. V. Kepenienė ir kt. nustatė, kad PtCo/GR katalizatoriai, turintys skirtingą Co kiekį, pasižymėjo didesniu aktyvumu etanolio oksidacijos reakcijai lyginant su grynu Pt/GR katalizatoriumi [99]. Moksliniuose straipsniuose pateikiami atliktų tyrimų duomenys rodantys įvairių antrinių metalų įtaką, naujų katalizatorių efektyvumui. L. Dong su bendraautoriais ištyrė, kad PtRu/grafeno katalizatorius parodė didesnį elektrokatalizinį aktyvumą tiek metanolio tiek etanolio oksidacijai nei Pt/grafeno katalizatorius [100]. Buvo nustatyta, kad Pt₃Co, Pt₃Cr ir PtPd metalų nanolydiniai ant grafeno pagrindo pasižymėjo didesniu aktyvumu DRR ir metanolio oksidacijos reakcijoms, bei maženiu viršįtampiu dėl kiekvienam metalui būdingų atitinkamų savybių, bei sinerginių efektų, lyginant su grynu Pt katalizatoriumi [101, 102]. S. Guo su kolegomis nustatė, kad bimetalinis PtPd katalizatorius pasižymėjo nuo 3 iki 9,5 karto didesniu aktyvumu metanolio oksidacijos reakcijai nei gryni Pt ir Pd katalizatoriai [101]. H. Yang su bendraautoriais nustatė, kad PtCr katalizatorius pasižymi didesniu elektrokataliziniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai, nei naudojant gryną Pt katalizatorių, o didėjant Cr kiekiui

katalizatoriuje, jo aktyvumas didėja [103]. Q. Zhao ir kt. nustatė, kad PtZn katalizatorius pasižymėjo didesniu aktyvumu DRR, reakcijos pradžios potencialui esant 1,0 V pagal RHE, bei geresniu stabilumu nei komercinis Pt/C katalizatorius [104]. Taip pat aprašyti įvairūs trimetaliai katalizatoriai, kurie pagerina ne tik Pt, bet ir bimetalų katalizatorių stabilumą bei elektrokatalizines savybes. Y. Zhang ir kt. susintetino PtPdAu katalizatorių ir ištyrė jo aktyvumą metanolio oksidacijos reakcijai. Metanolio oksidacijos pradžios potencialo vertė naudojant PtPdAu/grafeno katalizatorių buvo kiek neigiamesnė, o metanolio oksidacijos srovės tankio vertės 1,5, 2,3 ir 2,8 karto aukštesnės, nei atitinkamai naudojant bimetalus PtPd/grafeno ar PtAu/grafeno ir grynos Pt/grafeno katalizatorius [105]. E. Antolini palygino PtSnRu/C katalizatoriaus aktyvumą etanolio oksidacijos reakcijai ir nustatė, kad jis pasižymėjo didesniu elektrokataliziniu aktyvumu etanolio oksidacijai, nei dvinariai PtSn/C ir PtRu/C katalizatoriai [106]. J. M. Jacob tyrė trinario PtSnCe/C katalizatoriaus aktyvumą etilenglikolio reakcijai ir nustatė, kad priklausomai nuo metalų santykio katalizatoriuje, jis pasižymėjo iki 20 kartų didesniu aktyvumu etilenglikolio oksidacijos reakcijai, nei dvinariai PtSn/C ir PtCe/C ar Pt/C katalizatoriai [107]. Tačiau, nors ir pakankamai plačiai tirtos, trimetalų katalizatorių sistemos nesulaukė didelės paklausos dėl aukštos kainos bei sudėtingesnių reakcijų mechanizmų [108], todėl vėl imta ieškoti naujų medžiagų, galinčių pagerinti katalizatorių efektyvumą.

1.2.2. Metalų oksidų panaudojimas katalizatoriuose

Susiduriant su bimetalų ir trimetalų katalizatorių trūkumais – kartu su Pt naudojami metalai oksidacijos procesų metu palaipsniui tirpsta, o tai lemia katalizatoriaus suirimą [86] – mokslininkų dėmesys nukrypo į pereinamuosius metalus ir jų oksidus. Buvo pastebėta, kad metalo oksidų panaudojimas lemia tolygesnį tauraus metalo (Pt, Au) nanodalelių pasiskirstymą pagrindo paviršiuje, sumažina dalelių aglomeraciją, tokiu būdu padidinant katalizatoriaus katalizinį aktyvumą, bei atsparumą CO apnuodijimui [86, 87]. Yra iširta, kad metalų oksidų, tokių kaip Fe_3O_4 , Co_3O_4 , NiO, MnO₂, V₂O₅, Nb₂O₅, TiO₂, CeO₂, SnO_x, RuO₂ ir kt. pridėjimas į taurųjų metalų katalizatorius, gali būti sąlyginai nebrangios, alternatyvios medžiagos padidinančios katalizatoriaus aktyvumą, sumažinančios anglies korozijos procesus bei stabdančios katalizatoriaus „apsinuodijimą“ CO, kas yra viena iš pagrindinių Pt katalizatorių gedimo priežasčių [109-119]. A. Bonakdarpour su kolegomis įrodė niobio oksidų (NbO, NbO₂, Nb₂O₅) atsparumą išlaikant tą pačią paviršiaus morfologiją, agresyviems cheminiams bandymams, esant didesnėms nei 1,5 V pagal RHE potencialo vertėms, bei 1000 °C

temperatūroms [109]. H. Bae Yu ir kt. nustatė, kad katalizatorius, savo sudėtyje turintis niobio oksido pasižymi didesniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai lyginant su Pt/C katalizatoriumi [110]. V. Kepenienė su bendraautoriais nustatė, kad Pt katalizatorių modifikuotų Nb₂O₅ aktyvumas priklauso nuo jų paruošimo būdo, tauriojo metalo kiekio katalizatoriuje bei nusodinto tauriojo metalo dalelių dydžio [120]. Suformuotas Pt-Nb₂O₅/C katalizatorius pasižymėjo ženkliai didesniu kataliziniu aktyvumu etanolio oksidacijos reakcijai negu Pt/C katalizatorius [120].

Literatūroje aprašoma, kad pridėjus CeO₂ į Pt ar Au katalizatorių sudėtį, aktyvumas tiek deguonies redukcijos reakcijos reakcijai [121-124], tiek alkoholių oksidacijai [125-128] išauga. CeO₂ pasižymi ne tik atsparumu apsinuodijimui tarpiniais oksidacijos reakcijos produktais, bet ir žema kaina, bei sinerginiu efektu su kitais metalais [117-119, 129, 130]. CeO₂ geba kaupti, pernešti ir išlaisvinti deguonį, kas yra reikšminga ir svarbu alternatyvios energijos technologijų kūrime. F-D. Kong ir kt. tyrė CeO₂ savo sudėtyje turinčius katalizatoriaus ir nurodo, kad pridėdant medžiagos savo sudėtyje turinčios deguonies, padidėja deguonies koncentracija, todėl greitėja ir aktyvėja katodo pusėje vykstanti deguonies redukcijos reakcija, tokiu būdu stiprėja ir kuro elemento veikimas [111]. CeO₂ turi įtakos ne tik prie katodo vykstančiai deguonies redukcijos reakcijai, tačiau ir kuro oksidacijai vykstančiai anodinėje kuro elemento pusėje, ją suaktyvindamas [113]. Į PtCo/C katalizatorių pridėjus CeO₂ ir Ce₂O₃ buvo pastebėtas katalizatoriaus katalizinis masės aktyvumo padidėjimas, bei išaugęs aktyvumas deguonies redukcijos reakcijai [112]. C. Liu su kolegomis sintezės mikrobangomis būdu suformavo CeO₂ savo sudėtyje turinčius Pt ir PtCu katalizatorius, bei nustatė, kad PtCeO₂ ir PtCuCeO₂ nusodinti ant anglies nanovamzdelių katalizatoriai pasižymėjo didesniu aktyvumu metanolio oksidacijos reakcijai, bei geresniu stabilumu nei gamyklinis Pt/C katalizatorius [128]. Pastaruoju metu itin daug susidomėjimo sulaukia kobalto oksidai, dėl savo žemos kainos bei „draugiškumo“ aplinkai. Pagrindiniai žinomi kobalto oksidai yra CoO, Co₂O₃, CoO₂ ir Co₃O₄, tačiau labiausiai pritaikomi dėl savo terminio stabilumo, bei cheminių savybių yra kobalto(II) oksidas CoO, turintis kubinę kristalinę struktūrą ir kobalto(II, III) oksidas Co₃O₄, atpažįstamas iš špinelio kristalinės struktūros. Co₃O₄ okside Co²⁺ ir Co³⁺ jonai yras išsidėstę atitinkamai tetraedro ir oktaedro kraštuose. Dėl įvairių kobalto oksidų struktūrų, jie pasižymi didele specifine talpa, stipriomis elektrokatalizinėmis savybėmis, bei mechaniniu ir cheminiu stabilumu, kas daro juos itin patrauklius atsinaujinančios energijos technologijose, tokiose kaip baterijos, superkondensatoriai, bei elektrokatalizinėse reakcijose [68, 69, 131, 132]. Co₃O₄ oksidas yra laikomas viena perspektyviausių elektrokatalizinių medžiagų naudojamų kuro

elementuose, galintis pakeisti tauriuosius metalus (Pt, Pd, Ir ar Au) bei tauriųjų metalų lydinius (Pt/Ir, Pt/Au, Pd/Au ir kt.) deguonies redukcijos reakcijose šarminiuose alkoholio kuro elementuose. Kobalto oksido pagrindu susintetintos medžiagos gali katalizuoti ne tik deguonies redukcijos reakciją, bet kuro (pvz. metanolio) oksidaciją [134]. S. Kim su bendraautorais ištyrė Ag/Co₃O₄ elektrokatalizinį aktyvumą deguonies redukcijos reakcijai 0,1 M NaOH tirpale ir nustatė, kad šis katalizatorius parodė ženkliai didesnę aktyvumą lyginant jį su grynu sidabro ar AgCo katalizatoriumi. Tai buvo paaiškinta stipria chemine sąveika tarp sidabro ir Co₃O₄, kurios metu susidaro elektroniniai ir geometriniai ryšiai, kurie lemia lengvą O-O ryšių suardymą [135]. Y. Wang su bendraautorais tyrė špinelio struktūros Co₃O₄ oksido savybes ir palygino katalizinį aktyvumą Co₃O₄/C, MnO_xCo₃O₄/C su gamykliniu Pt/C katalizatoriumi. Mokslininkai įrodė, kad Co₃O₄ savo sudėtyje turintys katalizatoriai gali būti daug žadantys katalizatoriai ateityje, kadangi jų pradžios potencialų vertės deguonies redukcijos reakcijai (0,834 - 0,874 V), ne daug skyrėsi nuo gamyklinio Pt/C katalizatoriaus (0,911 V) [136]. Au katalizatoriai modifikuoti Co₃O₄ taip pat pasižymi geru elektrokataliziniu aktyvumu deguonies redukcijos ir evoliucijos reakcijoms, bei CO oksidacijai dėl Co₃O₄ sinerginio efekto su Au [137, 138]. Tauriųjų metalų katalizatorių modifikavimas Co₃O₄ padidina jų elektrokatalitiškai aktyvų paviršiaus plotą, tokiu būdu sutrumpinant elektronų judėjimo kelią iš elektrolito iki elektrodo paviršiaus. Tokie katalizatoriai yra aktyvesni ir stabilesni šarminėje terpėje, todėl yra daug žadančios elektrokatalizinės medžiagos šarminiuose tiesioginiuose alkoholių kuro elementuose [139, 140].

1.3. Katalizatorių sintezei taikomi metodai

Pastaruoju metu didelis dėmesys skiriamas kuro elementuose naudojamų medžiagų tobulinimui bei jų efektyvumui ir ekologiškumui didinti, siekiant gamtinių išteklių naudojimo ir aplinkos taršos mažinimo. Taigi naujų medžiagų bei technologinių sprendimų paieška būtina, norint kurti kokybiškas ir elektrokatalitiškai efektyvias medžiagas, norint sukurti ne tik perspektyvius, puikiai veikiančius, bet ir ekologiškus kuro elementus. Viena iš svarbiausių katalizatorių formavimo sąlygų yra suformuotų nanodalelių dydis. Pastebėta, kad kuo mažesnės metalo nanodalelės tuo didesnis katalizatoriaus aktyvumas elektrokatalizinėms reakcijoms. Formuojant katalizatorius svarbus yra tinkamo pagrindo, tirpiklio, reduktoriaus pasirinkimas bei reakcijos temperatūra. Todėl ieškomi technologiniai sprendimai, leidžiantys optimizuoti katalizatorių gamybos principus.

Norint nusodinti elektrokatalitiškai aktyvias metalo daleles ant pasirinktų paviršių naudojami įvairūs sintezės metodai, kurie lemia katalizatoriaus aktyvumą dėl susidarančių skirtingų formų, dydžio, struktūros ir morfologijos medžiagų. Dažniausiai katalizatorių sintezei naudojami cheminės redukcijos, koloidų, impregnavimo, adsorbcijos, cheminio garų nusodinimo, elektronusodinimo, galvaninio pakeitimo, lašelių pirolizės, atomų sluoksniu nusodinimo, švitinimo mikrobangomis ir kt. metodai [141-144].

Dažnai katalizatorių gamyboje naudojamas elektrocheminis ar cheminis pereinamųjų metalų (Cu, Co, Ni, Mo) nusodinimas vėliau dekoruojant suformuotus pagrindus tauriaisiais metalais (Pt, Au) galvaninio pakeitimo būdu [145-147]. Ruošiant metalų turinčius katalizatorius, siekiama gauti kuo aktyvesnius katalizatorius su kuo mažesne metalų įkrova. Tam tikslui katalizatoriaus pagrindas pirmiausiai impregnuojamas tirpalu, turinčiu atitinkamo metalo (pvz. aukso atveju HAuCl_4) ir po to jau atliekamas tolesnis pagrindo apdorėjimas. Keičiant sintezės sąlygas, galima modifikuoti metalo dalelių dydį, agregatinę jų būseną ir metalo dalelių sąveiką su paviršiumi [143]. Impregnavimas yra klasikinė ir paprasčiausia procedūra. Pramonėje dažniausiai naudojamas sausas impregnavimas, kai tam tikro porėto pagrindo poros užpildomos atitinkamo pirmtako (metalų turinčiu) tirpalu. Kitas impregnavimo būdas – šlapiasis impregnavimas, kurio metu, pagrindo poros pirmiausiai užpildomos vandeniu, o tada užpilamas atitinkamas tirpalas [143]. Taikant impregnuojančios redukcijos metodą, metalo druskos/rūgšties tirpalas sumaišomas su pagrindu (pvz. anglimi) ir leidžiama tirpalui įsigerti į pagrindą. Tarp įvairių metodų, taikomų Au turinčių katalizatorių paruošimui, impregnavimo metodas, naudojant HAuCl_4 rūgštį, yra laikomas netinkamu būdu siekiant gauti labai aktyvius katalizatorius. Taikant šį metodą, gaunamos didelės ir katalitiškai neaktyvios aukso nanodalelės [148]. Todėl kartu su impregnavimo metodu yra taikomi ir kiti katalizatorių sintezės metodai, leidžiantys gauti mažesnes ir katalitiškai aktyvesnes nanodaleles.

Sferinių aukso nanodalelių sintezei mokslininkas A. Turkevič (Turkevich) pasiūlė redukcijos citratu metodą [149]. Pagal Turkevičiaus teoriją natrio citratas Au^{3+} jonus aukso(III) tetrachlorido rūgšties tirpale (HAuCl_4) redukuoja iki metalinio Au^0 , susidarant koloidiniam Au tirpalui. Vėliau tyrimui gali būti naudojamas koloidinis Au tirpalas arba Au dalelės adsorbuotos ant anglies, metalo oksido/anglies ar kitų pagrindų. Turkevičiaus metodu pagrįsti Au nanodalelių sintezės būdai, tapo plačiai naudojami, siekiant susintetinti stabilias ir norimo dydžio Au nanodaleles [150, 151]. Taurių metalų nusodinimui taip pat buvo pasiūlyta ir kitų reduktorių, kaip borhidridas, glicerolis, hidrazinas, citrinos, oksalo, askorbo rūgštys, cukrūs, polioliai, vandenilio peroksidas, sulfitai [152, 153], kurie

redukuoja norimo metalo jonus tirpale iki metalinių nanodalelių. Cheminės redukcijos procese pradėti taikyti stabilizatoriai tokie kaip trinatrio citrato dihidratas, sieros ar fosforo ligandai, polimerai, paviršinio aktyvumo medžiagos ir kt. [153, 154] siekiant sustabdyti nanodalelių agregaciją, bei kontroliuoti dalelių augimo greitį, dydį ir formą [155].

Pastaraisiais dešimtmečiais buvo pasiūlytas ir išpopuliarėjo švitinimo mikrobangomis sintezės metodas. Šis metodas tapo patrauklus dėl daugybės privalumų, tokių kaip sumažėjęs reakcijos laikas, reakcijos kontrolė, auštas efektyvumas, reakcijos produktų grynumas, palyginti maža kaina ir mažesnis kenksmingų pašalinių reakcijos produktų kiekis [156, 157]. Švitinimo mikrobangomis sintezės metodas dar vadinamas „vieno indo“ sintezės metodu. Jis yra paprastesnis ir greitesnis būdas leidžiantis gauti norimus nanokompozitus. Reaktoriuje, specialiame mėgintuvėlyje esantis katalizatoriaus mišinys adsorbuoja mikrobangų energiją ir yra tiesiogiai šildomas, nes mėgintuvėlio sienelės praleidžia mikrobangas, taip išvengiant perkaitimų, produkto masės nuostolių, lyginant su kaitinimu tradiciniuose autoklavuose [158]. Svarbiausias sintezės mikrobangomis metodo privalumas yra tai, jog galima nesunkiai kontroliuoti dalelių dydį ir formą (pailgas, apvalias, vielos, strypelių, vamzdelių ir kt.), keičiant sintezės parametrus tokius kaip naudojamų tirpalų koncentracijos, reakcijos temperatūra, reakcijos laikas ir kt. [159].

2. EKSPERIMENTŲ METODIKA

2.1. Medžiagos, reagentai, tirpalai

Darbe buvo naudotos šios medžiagos:

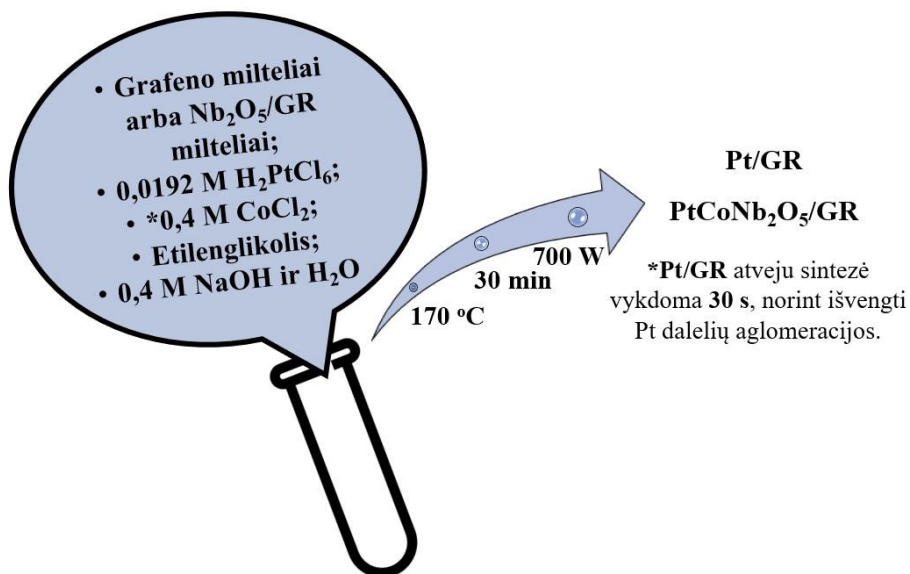
- $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99,99%, $\geq 49,0\%$ Au, Sigma-Aldrich);
- H_2PtCl_6 (99,95%, Sigma-Aldrich);
- H_2SO_4 (96%, Chempur);
- Nafion®N117 membrana (0,1778 mm storio, Sigma-Aldrich);
- NaOH (99%, Chempur);
- CeO_2 (99,9%, Sigma-Aldrich);
- Anglies milteliai (99,999%, Alfa-Aesar);
- Grafeno milteliai (97 %, specifinis paviršiaus plotas – 60 m²/g, Graphene Supermarket);
- Pt/C wt. 46.4% Pt (TEC10E50E) (Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K. Supplier);
- Polivinilidenfluoridas (PVDF) (Sigma-Aldrich);
- N-metil-2-pirolidonas (NMP) (≥ 99.0 %, Sigma-Aldrich);
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96%, Chempur);
- $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ (99%, Chempur);
- CH_3OH (99,8%, Chempur);
- $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (99,5%, Chempur);
- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (D-(+)-gliukozė, 99,5 %, Sigma-Aldrich)
- β -ciklodekstrinas (99 %, Roquette Freres, Lestrem, France);
- Askorbo rūgštis (99 %, Sigma-Aldrich);
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,999 %, Sigma-Aldrich);
- NH_3 (28% Sigma-Aldrich);
- Acetonas (99,8 %, Chempur);
- Nb_2O_5 (99,9 %, Alfa-Aesar);
- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98 %, Sigma-Aldrich).

Visi cheminiai reagentai buvo analitiškai grynai. Tirpalų ruošimui naudotas triskart distiliuotas vanduo, kurio varža 18,2 M Ω cm⁻¹.

2.2. Katalizatorių formavimas

2.2.1. PtCoNb₂O₅/GR katalizatoriaus formavimas

PtCoNb₂O₅/GR katalizatorius buvo formuojamas taikant švitinimo mikrobangomis metodą. Pirmiausia Nb₂O₅ ir GR milteliai buvo sumaišyti masės santykiu 1:1 ir užpilti 2-propanoliu. Mišinys 30 minučių buvo maišomas ultragarsinėje vonelėje, nufiltruotas ir išdžiovintas. Tuomet buvo paruoštas tirpalas susidedantis iš 20 ml etilenglikolio, sumaišyto su 0,25 ml 0,096 M H₂PtCl₆ ir 0,6 ml 0,4 M CoCl₂. Tirpalo pH buvo reguliuojamas naudojant 1 M NaOH tirpalą iki pH 11,7. Gautas tirpalas užpiltas ant 100 mg Nb₂O₅/GR miltelių ir 30 min maišytas ultragarsinėje vonelėje. Toliau reakcijos mišinys buvo kaitintas mikrobangų reaktoriuje 170 °C temperatūroje 30 minučių. Palyginamojo Pt/GR katalizatoriaus sintezė buvo atliekama analogiškai, tačiau šiuo atveju nebuvo naudojamas Nb₂O₅ bei CoCl₂, o sintezė buvo vykdoma 30 s, siekiant išvengti Pt dalelių aglomeracijos. Gauti katalizatoriai buvo praplaunami acetonu, distiliuotu vandeniu, bei džiovinami vaakuinėje krosnyje 80 °C temperatūroje 2 valandas.



Schema 1. Pt/GR ir PtCoNb₂O₅/C katalizatorių formavimas taikant švitinimo mikrobangomis metodą.

2.2.2. AuCo₃O₄/C katalizatorių formavimas

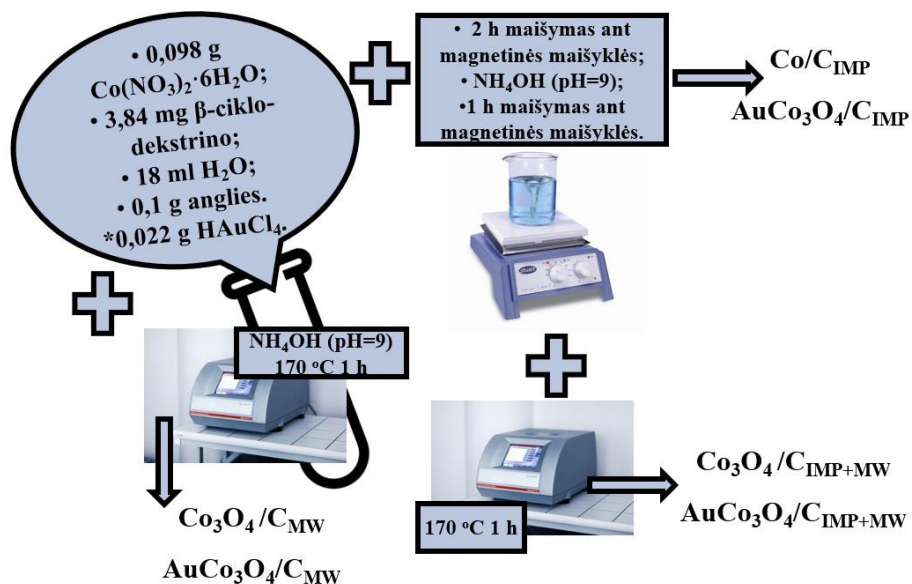
Co₃O₄/C ir AuCo₃O₄/C katalizatorių sintezei panaudoti 3 skirtingi būdai: impregnavimas (IMP), impregnavimas kartu su švitinimu mikrobangomis (kombinuotas sintezės metodas) (IMP + MW) ir tik švitinimo mikrobangomis (MW) būdas. Katalizatorių formavimui buvo naudojami du tirpalai susidedantys iš:

- 1) 0,098 g Co(NO₃)₂·6H₂O, 0,00384 g β-ciklodekstrinas, 18 ml H₂O ir 0,1 g anglies miltelių;
- 2) 0,022 g HAuCl₄, 0,098 g Co(NO₃)₂·6H₂O, 0,00384 g β-ciklodekstrinas, 18 ml H₂O ir 0,1 g anglies miltelių.

Taikant impregnacijos metodą abu tirpalai buvo maišyti ant magnetinės maišyklės 25 °C temperatūroje 2 h. Tirpalo pH buvo pakeltas iki 9, naudojant koncentruotą NH₃. Mišinys toliau maišytas 1 h, po to nufiltruotas ir išdžiovintas vakuminėje krosnyje 80 °C temperatūroje 2 h. Gautos medžiagos pavadintos Co/C_{IMP} ir AuCo₃O₄/C_{IMP}.

Kai katalizatoriai buvo gaminami naudojant kombinuotą impregnacijos ir švitinimo mikrobangomis metodą, reakcijos eiga buvo analogiška prieš tai užrašytai, tačiau po impregnacijos proceso, reakcijos mišinys dar buvo apdorojamas mikrobangų reaktoriuje Monowave 300 (Anton Paar) 170 °C temperatūroje 1 h. Po to mišinys nufiltruotas, bei išdžiovintas vakuminėje krosnyje 80 °C temperatūroje 2 h. Gautos medžiagos pavadintos Co/C_{IMP+MW} ir AuCo₃O₄/C_{IMP+MW}.

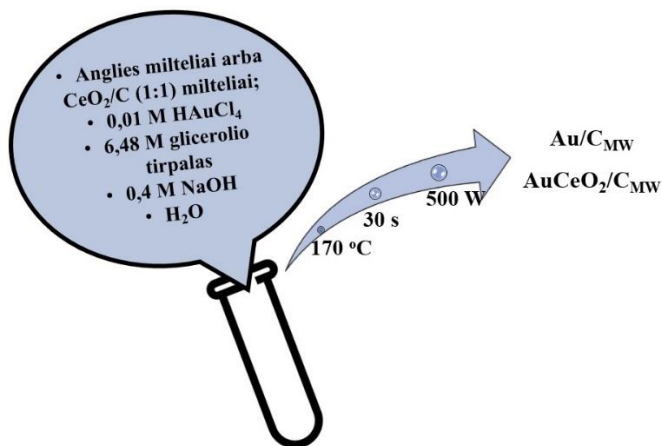
Naudojant tik švitinimo mikrobangomis metodą, reakcijos mišiniai buvo ruošiami jų papildomai nemaišant. Reikalingos medžiagos supilamos į mėgintuvėlį, tirpalas pašarminamas iki pH = 9 ir reakcijos mišinys iš karto perkeltas į mikrobangų reaktorių, kur jis buvo kaitinamas 170 °C temperatūroje 1 h. Sintzei pasibaigus mišinys nufiltruotas, bei išdžiovintas vaakuvinėje krosnyje 80 °C temperatūroje 2 h. Gautos medžiagos pavadintos Co/C_{MW} ir AuCo₃O₄/C_{MW}.



Shema 2. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ katalizatorių formavimas taikant švitinimo mikrobangomis ir impregnacijos metodus.

2.2.3. $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriaus formavimas

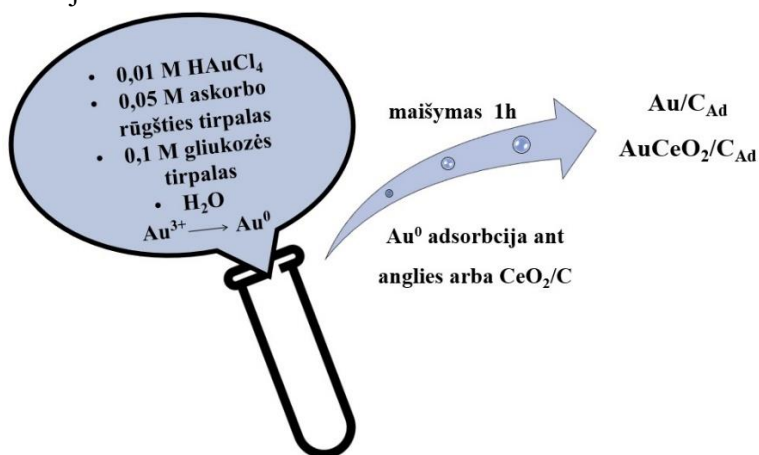
$\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ ir $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriams formuoti buvo naudojamas švitinimo mikrobangomis metodus. Pirmiausia buvo paruošiami CeO_2/C milteliai. Tam CeO_2 ir anglies milteliai, masių santykiu 1:1 buvo užpilti 2-propanoliu ir maišomi ultragarsinėje vonelėje 30 min, toliau nufiltruojant ir išdžiovinant. Au nanodalelių nusodinimui buvo naudojamas tirpalas, susidedantis iš 1,9 mM HAuCl_4 , 1 M glicerolio ir 14 mM NaOH . 6 ml šio tirpalo buvo užpilti ant 100 mg paruoštų CeO_2/C miltelių, reakcijos mišinys maišytas ultragarsinėje vonelėje 1h ir perkeltas į mikrobangų reaktorių, kurime buvo kaitinamas 30 s 170 °C temperatūroje. Suformuotas $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius nufiltruotas ir išdžiovinintas vaakuvinėje krosnyje 80 °C temperatūroje 2 h. $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius buvo pagamintas analogiškai, tik Au nanodalelės buvo nusodintos, pagrindu naudojant anglies miltelius.



Shema 3. $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ ir $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorių formavimas taikant švitinimo mikrobangomis metodą.

2.2.4. $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatoriaus formavimas

$\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ ir $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ sintezei buvo naudojamas adsorbcijos metodas, kur Au nanodalelės buvo nusodinamos iš koloidinio Au tirpalo. Į 30 ml 0,3 mM HAuCl_4 tirpalą buvo įpiltas 1 ml tirpalo susidedančio iš 0,1 M gliukozės ir 0,05 M askorbo rūgšties. Tirpalo spalva įgauna vyšnių raudonumo spalvą, kas byloja, kad Au^{3+} redukuojamas iki Au^0 . Į gautą koloidinį tirpalą buvo suberti CeO_2/C arba grynos anglies milteliai, mišiniai maišyti ant magnetinės maišyklės 1 h, nufiltruoti ir išdžiovinti vaakuojamoje krosnyje 80 °C temperatūroje 2 h.



Shema 4. $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ ir $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatorių formavimas taikant adsorbcijos metodą.

2.3. Katalizatorių charakterizavimas

Gautų Pt/GR, PtCoNb₂O₅/GR, ir AuCo₃O₄/C katalizatorių fazė ir kristalinės gardelės forma buvo charakterizuojama naudojant rentgeno spindulių difraktometrą D8 (Bruker AXS) su Cu K α spinduliuote naudojant Ni/grafito monochromatorių. Rentgenogramos buvo užrašytos $\theta/2\theta$ metodu, taikant lygiagrečių spindulių pluoštelio optiką, kai detektoriaus judėjimo intervalas nuo 20° iki 90° esant žingsnio ilgiui 0,02° ir skenavimo laikui kas 5 s. AuCeO₂/C katalizatorių kristalinės gardelės buvo charakterizuotos naudojant rentgeno spindulių difraktometrą SmartLab (Rigaku) su 9 kW sukamuoju Cu anodu. Fazių identifikavimas atliktas naudojant programinį paketą PDXL (Rigaku) ir ICDD miltelių difrakcijos duomenų bazę PDF4+ (2018 m. leidimas).

Gautų nanodalelių dydis ir forma buvo tiriami elektronų persvietimo mikroskopu Tecnai G2 F20 X-TWIN, naudojant EDX spektrometrą su r-TEM detektoriumi. Tyrimui atlikti buvo pasverta 10 mg gauto katalizatoriaus, užpilta 1 ml etanolio ir maišyta ultragarsinėje vonelėje 1h. Gautas mišinys buvo padengiamas ant Cu tinklelio iškloto anglies sluoksniu.

Elementinė katalizatorių sudėtis buvo nustatyta naudojant rentgeno spindulių fotoelektroninę spektroskopiją (XPS). XPS spektrai buvo užrašyti Rentgeno fotoelektronų ir Auger elektronų spektrometru „ESCALAB MK II“ (VG Scientific, Jungtinė Karalystė), naudojant aliuminio anodo spinduliuotę (Al K α – 1486,6 eV). Analizės kameroje esant 1,33 · 10⁻⁶ Pa vakuumui ir veikiant pastoviai 20 eV energijai.

Gautų katalizatorių morfologija ir struktūra buvo nustatytos naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą SEM/FIB Helios Nanolab 650 (FEI, Olandija) su Rentgeno spindulių spektrometru INCAEnergy (Oxford Instruments) su X-Max Rentgeno kvantų detektoriumi.

Pt, Au, Nb, Ce ir Co įkrovos katalizatoriuose buvo nustatytos, naudojant indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopijos metodą (ICP-OES). Spektrai buvo užrašyti naudojant ICP optinės emisijos spektrometrą Optima 7000DV (Perkin Elmer). Analizei ruošiami 3 mėginiai užpilant 10 mg tiriamo katalizatoriaus karališkuoju vandeniu (1 ml HNO₃ (konc.) ir 3 ml HCl (konc.)). Gautas mišinys virinamas traukos spintoje, kol nustoja skirtis rausvai rudos azoto dioksido dujos. Tirpalui atvėsus – filtruojama ir skiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 10 ml. ICP-OES analizės metu nustatoma metalo koncentracija mg/l tirpale, kuri leidžia apskaičiuoti nusodintų metalų įkrovą tiriamuose katalizatoriuose.

2.4. Elektrocheminiai matavimai

Elektrocheminiai matavimai buvo atliekami naudojant potenciostatą-galvanostatą Autolab PGSTAT100 (Metrohm) su programine įranga Nova (1.6.013) ir sukamojo disko elektrodu. Tyrimams naudota standartinė termostatuojama trijų elektrodų daeracijai pritaikyta elektrocheminė celė, kurios darbinis tūris – apie 80 ml. Pagalbiniu elektrodu celėje naudota Pt plokštelė (1,0 × 1,0 cm), palyginamuoju – Ag/AgCl/KCl_(sotusis) elektrodas. Darbiniu elektrodu buvo naudojamas stikliškosios anglies elektrodas (geometrinis plotas 0,07 cm²) padengtas mūsų suformuotų katalizatorių PtCoNb₂O₅/GR, Pt/GR, Co/C_{IMP}, AuCo₃O₄/C_{IMP}, Co/C_{IMP+MW}, AuCo₃O₄/C_{IMP+MW}, Co/C_{MW}, AuCo₃O₄/C_{MW}, AuCeO₂/C_{MW}, Au/C_{MW}, AuCeO₂/C_{Ad} ir Au/C_{Ad} rašalu. Katalizatoriaus rašalas buvo ruošamas 10 mg susintetinto katalizatoriaus užpylus 0,1 ml 2% polivinildenfluorido ir N-metil-2-pirolidono tirpalo ir maišant ultragarsinėje vonelėje 1 h. Tuomet apskaičiuotas kiekis paruošto katalizatoriaus rašalo užnešamas ant nuvalyto stikliškosios anglies elektrodo paviršiaus ir džiovinama krosnyje 80 °C 4 h.

Susintetintų Pt turinčių katalizatorių elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas (EAPP) buvo nustatytas iš vandenilio monosluoksniu adsorbcijos ant Pt elektrodo krūvio 0,5 M H₂SO₄ tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s⁻¹ greičiu potencialų intervale nuo 0 iki 1,5 V (RHE). Vandenilio monosluoksniu susiformavimo (H_{ad}) ant Pt elektrodo krūvis yra 220 μC cm⁻² [160, 161]. EAPP buvo apskaičiuojamas pagal lygtį [162].

$$EAPP \text{ (cm}^2\text{)} = Q / Q_H, \quad (25)$$

kur Q yra vandenilio monosluoksniu adsorbcijos ant Pt elektrodo krūvis (μC), o Q_H yra vandenilio monosluoksniu susiformavimo ant Pt elektrodo krūvis (220 μC cm⁻²).

Au turinčių katalizatorių EAPP buvo nustatytas iš Au oksido monosluoksniu redukcijos ant Au elektrodo krūvio 0,5 M H₂SO₄ tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s⁻¹ greičiu potencialo verčių intervale nuo 0 iki 1,5 V (RHE) [163]. EAPP apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$EAPP \text{ (cm}^2\text{)} = Q / Q_{Au}, \quad (26)$$

kur Q yra Au oksido redukcijos krūvis, išmatuotas ant tiriamų katalizatorių (μC); Q_{AuO} yra Au oksido monosluoksniu susidarymo arba jo redukcijos krūvis (vienas deguonies atomas vienam aukso atomui) – $400 \mu\text{C cm}^{-2}$ [164].

Alkoholių oksidacijos elektrocheminiai matavimai buvo atlikti, užrašant tiriamų katalizatorių CV 1 M alkoholio + 0,5 M NaOH tirpaluose, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s^{-1} greičiu. Elektrodo potencialo vertės pateiktos pagal Ag/AgCl/KCl_{sot}.

Chronoamperometriniai alkoholių oksidacijos matavimai buvo atlikti, esant pastoviai elektrodo potencialo vertei E , priklausomai nuo naudojamo alkoholio bei trukmei 30 min.

Chronopotenciometriniai alkoholių oksidacijos matavimai buvo atlikti visais atvejais esant pastoviai 2 mA cm^{-2} srovės tankio vertei bei trukmei 30 min.

Deguonies redukcijos CV-os buvo užrašytos Ar ar O_2 prisotintuose 0,1 M NaOH tirpaluose, skleidžiant elektrodo potencialą nuo 0,1 iki 1,2 V (RHE) esant 5 mV s^{-1} skleidimo greičiui. Deguonies redukcijos matavimai buvo atliekami deguonies prisotintuose 0,1 M NaOH ir (arba) 0,5 M H_2SO_4 tirpaluose, esant 5 mV s^{-1} skleidimo greičiui, sukant elektrodą nuo 400 iki 2000 apm. Elektrodo potencialo vertės pateiktos pagal RHE.

Chronoamperometriniai matavimai DRR buvo užrašyti O_2 prisotintame 0,1 M NaOH tirpale, esant pastoviai elektrodo potencialo vertei 0,55 V (RHE) bei trukmei 30 min.

Siekiant įvertinti katalizatorių aktyvumą deguonies redukcijai ir alkoholių oksidacijai, išmatuotos srovės tankio vertės buvo perskaičiuotos pagal nusodintos Pt, Au ar Co įkrovas kiekvienam katalizatoriui atskirai. Šis specifinis dydis yra vadinamas katalizatoriaus masės aktyvumu (A_m) (angl. Mass activity), kuris nusako, kiek srovės tankio vienetų tenka nusodinto metalo kiekiui ($\text{mA } \mu\text{g}^{-1}_M$) [165], kuris apskaičiuojamas pagal 27 lygtį:

$$A_m = j / W, \quad (27),$$

kur j – išmatuotas srovės tankis (mA cm^{-2}), W – M (Pt, Au, Co) įkrova ($\mu\text{g cm}^{-2}$).

Kitas svarbus dydis, nusakantis katalizatorių aktyvumą yra specifinis aktyvumas (A_s) (angl. Specific activity), kuris apskaičiuojamas gautas srovės vertes padalinant iš nustatyto elektrochemiškai aktyvaus Au arba Pt paviršiaus ploto katalizatoriuose, pagal 28 lygtį [165]:

$$A_s = I / S_{EAPP}, \quad (28)$$

kur I – išmatuota srovė (mA), S_{EAPP} (cm²) – elektrochemiškai aktyvus Au arba Pt paviršiaus plotas.

Elektronų pernašos skaičius deguonies redukcijos reakcijoje buvo apskaičiuotas pagal Koutecki-Levič (Koutecky-Levich (K-L)) lygtis [65-68]:

$$j^{-1} = j_k^{-1} + j_d^{-1}, \quad (29)$$

$$j_d = 0.62nFD^{2/3}Co_2V^{-1/6}\omega^{1/2}, \quad (30)$$

$$j^{-1} = j_k^{-1} + w^{-1/2} \times A, \quad (31)$$

kur, j , j_k ir j_d yra išmatuota srovės tankio vertė, kinetinė srovės tankio vertė ir difuzijos limituojama srovės tankio vertė (mA cm⁻²), atitinkamai; n – elektronų pernašos skaičius; F – Faradėjaus konstanta ($F = 96,485 \text{ mol}^{-1}$); D – reakcijos difuzijos koeficientas ($1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$); Co_2 – reaktanto koncentracija elektrolite ($1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$); V – elektrolito kinetinis klampumas ($1.13 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$); w – apsisukimų skaičius; A - kreivių j^{-1} nuo $w^{-1/2}$ nuolydžio kampas (K-L kreivių) [166].

Visi aukščiau paminėti elektrocheminiai matavimai buvo atliekami 25 °C temperatūroje ir kartoti mažiausiai po 3 kartus, pateikiant trijų matavimų vidurkį +/- 3 mA paklaidos ribose.

Visi tirpalai prieš elektrocheminius matavimus buvo deaeruojami Ar. Gauti rezultatai buvo apdorojami, naudojant Excel, Origin ir SigmaPlot programinę įrangą.

2.5 Katalizatorių testavimas laboratoriniame kuro elemente

AuCeO₂/C_{MW} katalizatoriaus elektrokatalizinių savybių tyrimai buvo atlikti tiesioginiuose glicerolio-vandenilio peroksido (TGVVPKE) ir etilenglikolio-vandenilio peroksido (TEGVVPKE) kuro elementų prototipuose naudojant potenciostatą Zenium (ZAHNER-Elektrik GmbH & Co.KG). Poliarizacijos kreivės buvo užrašomos 25-55 °C temperatūrų intervale. Anodu naudojamas 0,7 cm² stikliškosios anglies elektrodas, padengtas AuCeO₂/C_{MW} katalizatoriaus rašalu, o katodu Pt plokštelė. Anolitu buvo naudojami 1 M glicerolio + 4 M NaOH arba 1 M etilenglikolio + 4 M NaOH tirpalai, o katolitu – 5 M H₂O₂ + 1,5 M HCl. Nafion®117 membrana, kurios aktyvus plotas yra 30 cm², buvo naudota anolito atskyrimui nuo katolito. Prieš naudojimą

membrana buvo laikoma 2 M NaOH tirpale 1 val. Galios tankio vertės buvo apskaičiuojamos pagal lygtį:

$$P = j \cdot E, \quad (32),$$

kur P – galios tankis (mW cm^{-2}), j – srovės tankis (mA cm^{-2}), E – celės įtampa (V).

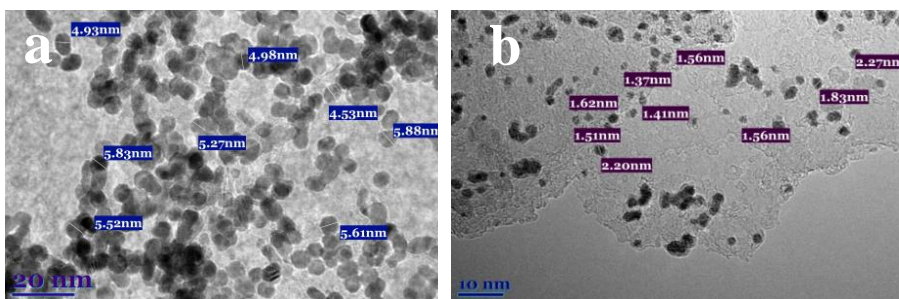
Specifinis galios tankis ($\text{mW } \mu\text{g}^{-1}_{\text{Au}}$) buvo apskaičiuotas, padalinant galios tankio vertes (mW cm^{-2}) iš nusodinto Au įkrovos ($\mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$).

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

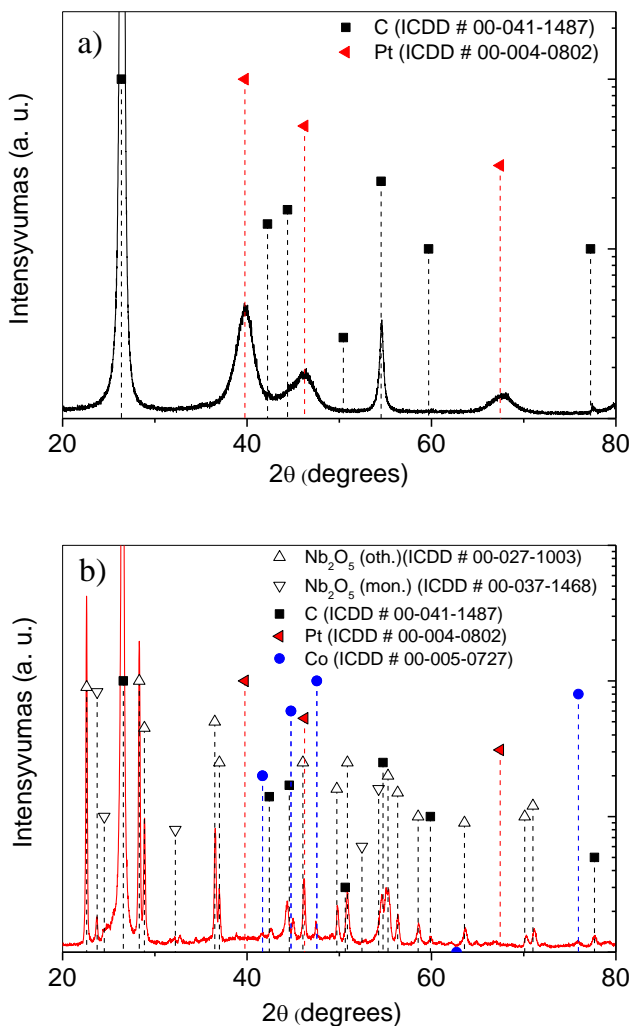
3.1. Pt/GR ir PtCoNb₂O₅/GR nanokompozitų charakterizavimas ir savybių tyrimas

Pt/GR ir PtCoNb₂O₅/GR katalizatoriai buvo formuojami taikant sintezės švitinomo mikrobangomis metodą. Suformuotame PtCoNb₂O₅/GR katalizatoriuje Pt:Co molinis santykis yra 1 : 7. Nusodintų Pt dalelių dydis katalizatoriuose buvo apskaičiuotas atlikus TEM analizę (1 pav.). Iš TEM nuotraukų matyti, kad mažesnės – apie 1,5 nm dydžio - Pt nanodalelės susiformavo PtCoNb₂O₅/GR katalizatoriuje lyginant su Pt/GR katalizatoriumi, kur apskaičiuotas Pt nanodalelių dydis yra apie 5 nm.

Susintetintų Pt bei PtCoNb₂O₅ katalizatorių, nusodintų ant grafeno pagrindo, struktūra buvo tiriama, naudojant Rentgeno spindulių difrakcinę analizę (2 pav.). 2 a pav. pateikta Pt/GR katalizatoriaus rentgenograma, kur yra seimos Pt būdingos smailės. Pt kristalitų dydis Pt/grafeno katalizatoriuje yra apie 4-5 nm (PDF 4-802). PtCoNb₂O₅/grafeno katalizatoriuje (2 b pav.) Pt kristalitų dydis yra labai mažas (apie 1-2 nm pagal TEM pateiktus duomenis), todėl Pt būdingos smailės XRD rentgenogramoje nėra stebimos, tačiau iš rentgenogramų duomenų matyti, kad Co difrakcijos smailės pasislinkę į mažesnių 2θ kampų pusę. Tai reiškia, kad Co gardelės parametrai yra padidėję, palyginus juos su pateiktais PDF kortelėje No.5-727. Šis gardelės parametru padidėjimas siejamas su platinos-kobalto kieto tirpalo formavimusi. Niobio(V) oksidas dominuoja ortorombinės (PDF 27-1003) ir monoklininės (PDF 37-1468) formos, o nustatytas kristalitų dydis yra apie 9 nm. Kristalitų dydis tirtuose katalizatoriuose buvo apskaičiuotas pagal Sherrer lygtį [167].



1 pav. Pt/GR (a) ir PtCoNb₂O₅/GR (b) katalizatorių TEM nuotraukos.

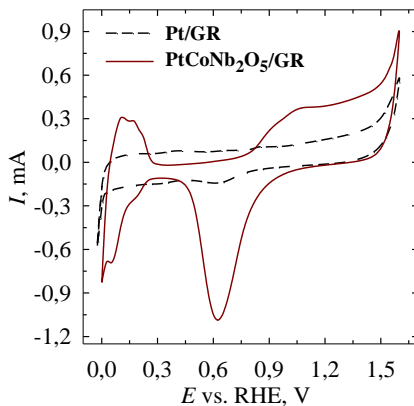


2 pav. Susintetintų Pt/GR (a) ir PtCoNb₂O₅/GR (b) katalizatorių rentgenogramos.

Nusodintos Pt įkrova katalizatoriuose nustatyta ICP-OES metodu buvo lygi 0,171 mg Pt cm⁻² PtCoNb₂O₅/GR katalizatoriuje ir 0,086 mg Pt cm⁻² Pt/GR katalizatoriuje.

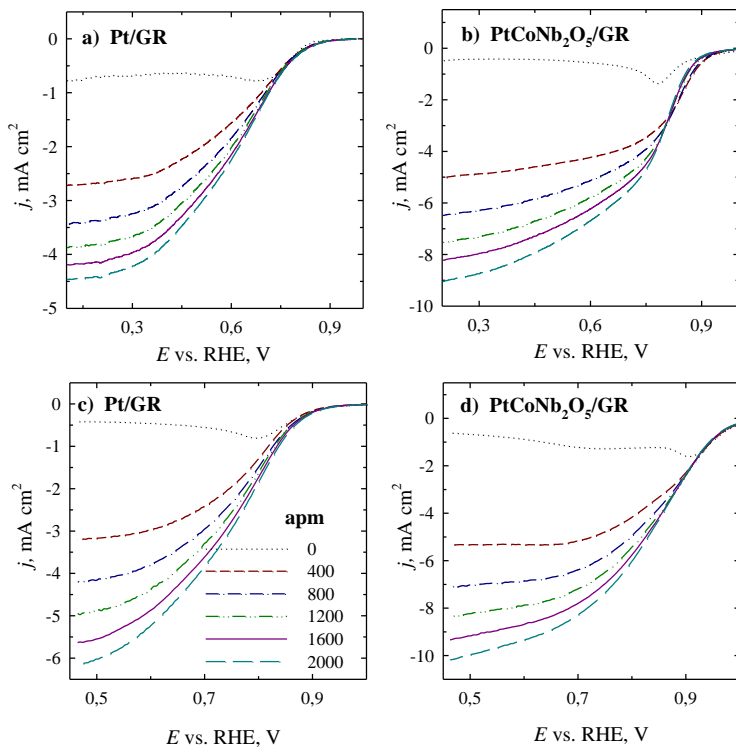
Elektrochemiškai aktyvus Pt paviršiaus plotas (EAPP) tiriamuose Pt/GR ir PtCoNb₂O₅/GR katalizatoriuose buvo nustatomas iš ciklinių voltamperogramų užrašytų Ar daeruoatame 0,5 M H₂SO₄ tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s⁻¹ greičiu (3 pav.) ir apskaičiuojant krūvį, susijusį su vandenilio adsorbicija (Q_H) ant Pt paviršiaus (220 μC cm⁻²) [168]. Nustatytos Pt EAPP vertės Pt/GR ir PtCoNb₂O₅/GR katalizatoriams

atitinkamai yra 1,4 ir 3,8 cm². 3 paveiksle pateiktos CV-os, užrašytos ant Pt/GR ir PtCoNb₂O₅/GR katalizatorių, o apibendrinti rezultatai pateikti 1 lentelėje.



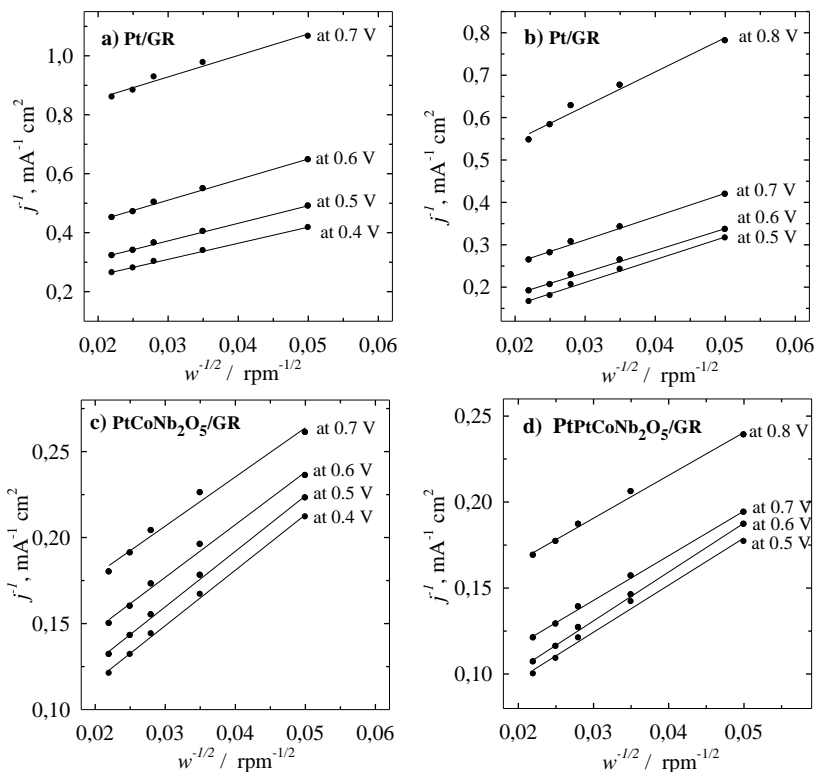
3 pav. Pt/GR ir PtCoNb₂O₅/GR katalizatorių CVs, užrašytos 0,5 M H₂SO₄ tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s⁻¹ greičiu.

Pt/GR ir PCoNb₂O₅/GR aktyvumas deguonies redukcijos reakcijai (DRR) buvo tiriamas taikant linijinio skleidimo voltamperometriją (LSV) šarminėje ir rūgštinėje terpėse deguonies prisotintuose 0,1 M NaOH ir 0,5 M H₂SO₄ tirpaluose, skleidžiant potencialą į katodinę pusę nuo 1,0 V iki 0,1 V rūgštinėje terpėje ir nuo 1,0 iki 0,4 V pagal RHE šarminėje terpėje, esant 5 mV s⁻¹ skleidimo greičiui, sukant elektrodą nuo 0 iki 2000 apsisukimų per minutę (apm). 4 paveikslas vaizduoja DRR poliarizacines kreives užrašytas PtCoNb₂O₅/GR ir Pt/GR katalizatoriams šarminėje (4 a, b pav.) ir rūgštinėje (4 c, d pav.) terpėse. Teoriškai žinoma, kad deguonies redukcija vyksta 1,0 – 0,7 V potencialų intervale. Taip pat didėjant elektrodo apsisukimų skaičiui, srovės tankio vertė didėja [169]. Iš 4 paveikslu matome, kad tiek šarminėje tiek rūgštinėje terpėje DRR poliarizacijos kreivės yra būdingos aprašytoms literatūroje. Nepriklausomai nuo elektrolito tirpalo terpės, DRR pradžios ir pusbangio potencialai yra labiau pasislinkę link teigiamų potencialo verčių naudojant PtCoNb₂O₅/GR katalizatorių, kas rodo didesnę šio katalizatoriaus katalizinį aktyvumą deguonies redukcijai, lyginant su Pt/GR katalizatoriumi (4 pav.). Ankstesniais tyrimais įrodytas PtCo/GR aktyvumas DRR siejamas su platinos-kobalto kieto tirpalo formavimusi katalizatoriuje [170]. Šiuo atveju didesnis PtCoNb₂O₅/GR aktyvumas deguonies redukcijos reakcijai, gali būti paaiškintas platinos-kobalto kieto tirpalo formavimusi bei sinerginiu efektu tarp metalų ir Nb₂O₅ oksido, esančių katalizatoriuje.



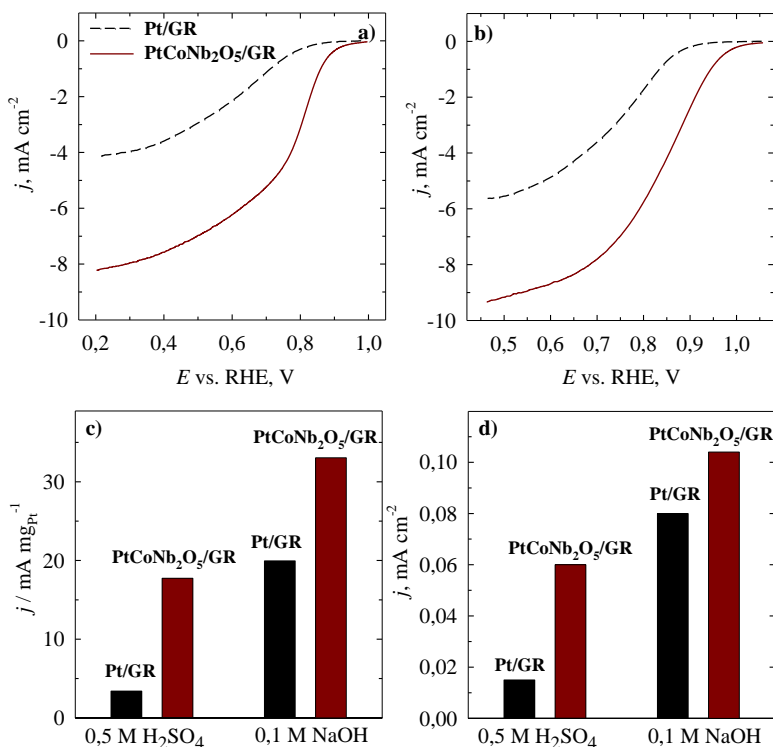
4 pav. Pt/GR ir PtCoNb₂O₅/GR katalizatorių LSV-os, užrašytos deguonies prisotintuose 0,5 M H₂SO₄ (a, b) ir 0,1 M NaOH (c, d) tirpaluose, sklaidžiant 5 mV s⁻¹ greičiu.

Iš DRR poliarizacinių kreivių buvo gautos Kouteki-Levič (K-L) kreivės, esant potencialo vertėms nuo 0,4 iki 0,8 V pagal RHE ir elektrodo apsisukimams nuo 400 iki 2000. 5 pav. vaizduoja K-L kreives deguonies prisotintuose 0,5 M H₂SO₄ (a, b) ir 0,1 M NaOH (c, d) tirpaluose. Abiem atvejais K-L kreivės rodo linijinę priklausomybę tarp srovės tankio (j^{-1}) ir elektrodo sukimo greičio ($\omega^{-1/2}$). Pagal K-L lygtis (27-29) apskaičiuotas elektronų pernašos skaičius (n) varijavo tarp 3,5 ir 4, todėl galime manyti, kad deguonies redukcija vyko tiesiogiai iki H₂O dalyvaujant 4 elektronams, naudojant abu Pt/GR ir PtCoNb₂O₅/GR katalizatorius.



5 pav. Pt/GR ir PtCoNb₂O₅/GR katalizatorių Koutecki-Levič kreivės apskaičiuotos esant skirtingoms potencialų vertėms deguonies prisotintuose 0,5 M H₂SO₄ (a, c) ir 0,1 M NaOH (b, d) tirpaluose.

6 pav. pavaizduotos DRR Pt/GR ir PtCoNb₂O₅/GR katalizatorių poliarizacinės kreivės užrašytos deguonies prisotintuose 0,5 M H₂SO₄ (a) ir 0,1 M NaOH (b) tirpaluose sukant elektrodą 1600 apm greičiu. Matoma, kad esant PtCoNb₂O₅/GR katalizatoriui, tiek šarminiame tiek rūgštiniame tirpale, deguonies redukcijos pradžios potencialas yra teigiamesnis, kaip ir didesnės srovės tankio vertės, lyginant su Pt/GR katalizatoriumi (6 a, b pav.). Tirtų katalizatorių deguonies redukcijos pradžios potencialai palyginti su rastais literatūroje ir pateikti 1 lentelėje.



6 pav. Pt/GR ir PtCoNb₂O₅/GR katalizatorių LSV-os kreivių, užrašytų deguonies prisotintuose 0,5 M H₂SO₄ (a) ir 0,1 M NaOH (b) tirpaluose sukant elektrodą 1600 rpm greičiu, palyginimas; masės (c) ir specifiniai (d) aktyvumai esant 0,8 V potencialui.

Tirtų Pt/GR ir PtCoNb₂O₅/GR katalizatorių srovės tankio vertės DRR kreivėse esant 0,8 V potencialui, rūgštiniame ir šarminiame tirpale buvo normalizuotos pagal Pt įkrovą ir elektrochemiškai aktyvų paviršių plotą, tuo būdu palyginant masės ir specifinį aktyvumus. Masės aktyvumas buvo apskaičiuotas normalizavus deguonies redukcijos srovės tankio vertes pagal Pt įkrovas (mA mg⁻¹) (6 c pav.). Specifinis aktyvumas buvo išreikštas srovės tankio vertes normalizavus pagal elektrochemiškai aktyvų Pt plotą (mA cm⁻²). Kaip matome 6 pav. c, esant 0,8 V potencialui, PtCoNb₂O₅/GR katalizatoriaus Pt masės aktyvumas yra 5,0 karto didesnis rūgštiniame ir 1,6 karto didesnis šarminiame terpėje, nei Pt/GR katalizatoriaus.

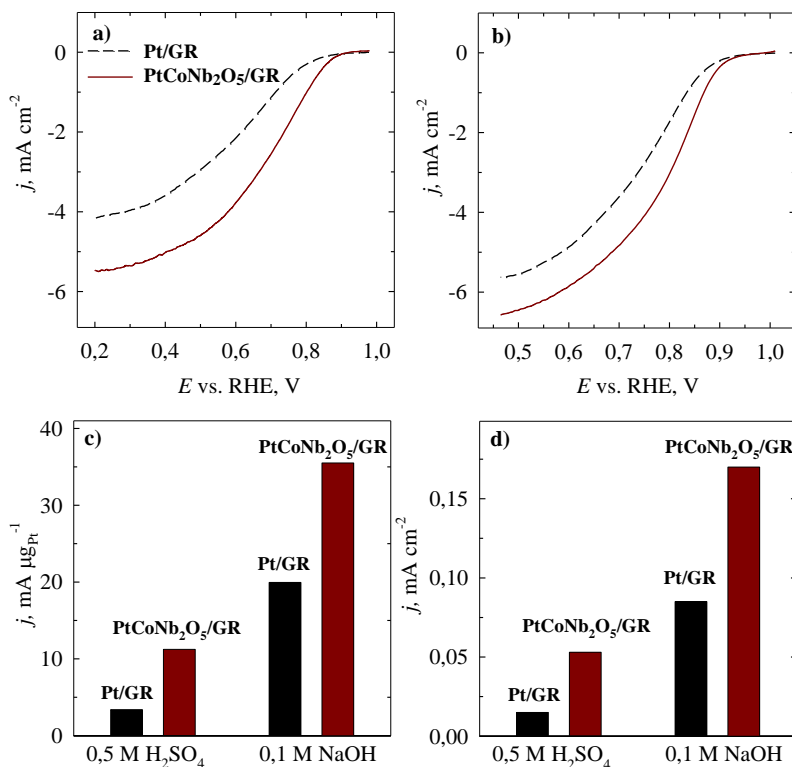
Normalizavus srovės tankio vertes pagal elektrochemiškai aktyvų paviršiaus plotą, matoma, kad PtCoNb₂O₅/GR katalizatorius pasižymi 4 kartus didesniu specifiniu aktyvumu rūgštiniame ir 1,3 karto didesniu šarminiame tirpaluose, lyginant su Pt/GR katalizatoriumi (6 d pav.). Lyginant tirpalo terpės įtaką PtCoNb₂O₅/GR ir Pt/GR katalizatorių aktyvumui DRR, akivaizdu,

kad srovės tankio vertės, masės bei specifinis aktyvumai esant 0,8 V potencialui yra atitinkamai nuo 2 iki 5 kartų didesni deguonies prisotintame 0,1 M NaOH tirpale, lyginant su rūgštiniu tirpalu.

Palyginimui, buvo užrašytos DRR poliarizacinės kreivės esant Pt įkrovai PtCoNb₂O₅/GR katalizatoriuje 0,085 mg Pt cm⁻² ir elektrochemiškai aktyviam paviršiaus plotui 1,25 cm² deguonies prisotintuose 0,5 M H₂SO₄ (7 a pav.) ir 0,1 M NaOH (7 b pav.) tirpaluose sukant elektrodą 1600 apm greičiu. Gautos kreivės buvo palygintos su Pt/GR katalizatoriumi tirtu tomis pačiomis sąlygomis. Šiuo atveju vėlgi išliko ta pati tendencija ir esant 0,8 V potencialui PtCoNb₂O₅/GR katalizatoriuje Pt masės aktyvumas yra 3,3 karto didesnis rūgštiniame ir 1,8 karto didesnis šarminiame tirpale, nei Pt/GR katalizatoriuje (7 c pav.). Normalizavus srovės tankio vertes pagal elektrochemiškai aktyvų paviršiaus plotą, vėlgi esant 0,8 V potencialui, PtCoNb₂O₅/GR katalizatorius pasižymėjo 3,5 karto didesniu specifiniu aktyvumu rūgštiniame ir 2,0 kartus didesniu aktyvumu šarminiame tirpaluose, lyginant su Pt/GR katalizatoriumi (7 d pav.). Palyginus tirpalo terpės įtaką tirtų katalizatorių aktyvumui (7 pav.), matoma, kad srovės tankio vertės, masės (3 kartus) bei specifinis (5 kartus) aktyvumai yra didesni deguonies prisotintame 0,1 M NaOH tirpale esant 0,8 V potencialui, tiek naudojant Pt/GR, tiek PtCoNb₂O₅/GR katalizatorius.

1 lentelė. Deguonies redukcijos pradžios potencialų palyginimas esant įvairiems katalizatoriams.

Katalizatoriai	Elektrolitas	E, V vs. RHE	Šaltinis
Pt/GR	0,5 M H ₂ SO ₄	0,86	Šiame darbe
PtCoNb ₂ O ₅ /GR	0,5 M H ₂ SO ₄	0,93	Šiame darbe
Pt/C	0,5 M H ₂ SO ₄	0,93	[171]
PtCo/C 3:1	0,5 M H ₂ SO ₄	0,93	[171]
PtNb ₂ O ₅ /C	0,1 M HClO ₄	0,89	[174]
Pt/GR	0,1 M NaOH	0,92	Šiame darbe
PtCoNb ₂ O ₅ /GR	0,1 M NaOH	1,0	Šiame darbe
Pt/C	0,1 M KOH	0,92	[172]
PtCo	0,1 M KOH	0,95	[172]
Pt ₇₅ C ₀₂₅ NDA _s	0,5 M KOH	1,036	[173]

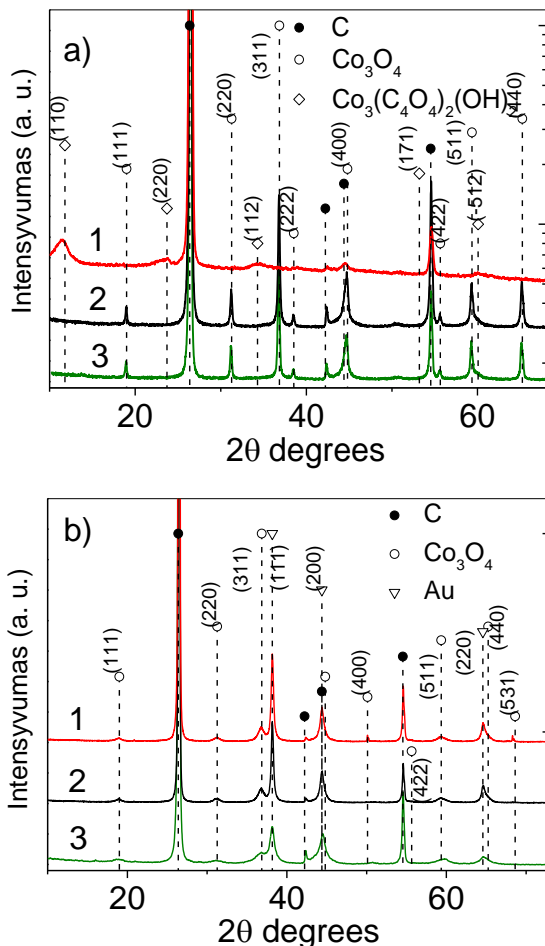


7 pav. Pt/GR ir PtCoNb₂O₅/GR katalizatorių LSVs kreivių, užrašytų deguonies prisotintuose 0,5 M H₂SO₄ (a) ir 0,1 M NaOH (b) tirpaluose sukant elektrodą 1600 rpm greičiu, palyginimas; masės (c) ir specifiniai (d) aktyvumai esant 0,8 V potencialui ir tai pačiai Pt įkrovai katalizatoriuose.

3.2 AuCo₃O₄/C katalizatorių charakterizavimas ir elektrokatalizinių savybių tyrimas deguonies redukcijos reakcijai

Co₃O₄/C ir AuCo₃O₄/C katalizatoriai buvo ruošiami naudojant tris skirtingus sintezės metodus: impregnacijos (IMP), impregnacijos kartu su sintezės mikrobangomis metodu (kombinuotas metodas) (IMP+MW) ir tik sintezės mikrobangomis metodu (MW). Struktūrinė gautų katalizatorių analizė buvo atliekama naudojant XRD metodą. 8 pav. a vaizduoja tirtų Co/C_{IMP} (1 spektras), Co₃O₄/C_{IMP+MW} (2 spektras) ir Co₃O₄/MW (3 spektras) katalizatorių rentgenogramas. Smailės, atitinkančios Co₃O₄ oksidą (ICDD # 00-042-1467) buvo gautos katalizatoriuose, kurių sintezei naudoti kombinuotos sintezės, bei sintezės mikrobangomis metodai (8 a pav., 2 ir 3 spektras). Apskaičiuotas Co₃O₄ nanokristalų dydis siekia apie 30 nm tiek Co₃O₄/C_{IMP+MW} tiek Co₃O₄/C_{MW} katalizatoriuose. Co/C_{IMP} XRD spektre nėra smailių būdingų

Co_3O_4 (8 a pav., 1 spektras). Šiam katalizatoriui difrakcinės smailės stebimos ties $2\theta = 11,79, 23,70$ ir $34,88^\circ$, būdingos $\text{Co}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2$ (ICDD # 04-020-4355) junginiui. Galime manyti, kad esant švelnesnėms sintezės sąlygoms, nenaudojant švitinimo mikrobangomis ir kaitinimo, kristaliniai CoOx ar $\text{Co}(\text{OH})\text{Ox}$ junginiai nesusiformuoja, o amorfinių dalelių XRD nefiksuoja.



8 pav. Susintetintų katalizatorių rentgenogramos: a) $\text{Co}/\text{C}_{\text{IMP}}$ (1 spektras), $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}+\text{MW}}$ (2 spektras), $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ (3 spektras); b) $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}}$ (1 spektras), $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}+\text{MW}}$ (2 spektras) ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ (3 spektras).

8 pav. b pavaizduotos Au turinčių katalizatorių $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}}$, $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}+\text{MW}}$ ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ rentgenogramos. Visuose $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ katalizatoriuose, gautuose taikant skirtingus sintezės metodus, gaunamos difrakcinės smailės būdingos Au (ICDD # 00-004-7840) ir Co_3O_4 . Pagal XRD duomenis, visų $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ katalizatorių struktūra buvo panaši (8 b pav.).

Buvo nustatyta, kad $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}}$, $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$ ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriuose Co_3O_4 kristalitų dydis buvo apie 8-9 nm, tai yra apie 3,5 kartus mažesni, nei $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$ ir $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriuose. Kadangi Au difrakcinių smailių ploštumos (111), (200) ir (220) sutampa su Co_3O_4 plokštumomis (311), (222) ir (400), Au nanokristalitų dydis buvo nustatinėjama grafiniu Halder-Wagner metodu. Nustatyta, kad aukso kristalitų dydis $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}}$, $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$ ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriuose yra apie 10 nm. XRD duomenys pateikti 1 lentelėje. Teorinė kubinės struktūros Au gardelės konstanta a vertė yra 4,078 Å, o Co_3O_4 – 8,08 Å. Kaip matoma 2 lentelėje, alikus XRD analizę tiek Au, tiek Co_3O_4 gardelių konstantų parametrai atitinka teorinius, todėl galima manyti, kad gautuose katalizatoriuose nesusidarė ir kietieji tirpalai. Tačiau, esant pilnai katalizatoriaus sudėčiai, Co_3O_4 kristalitų dydis $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ katalizatoriuose yra apie 3,5 karto mažesnis, nei $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ katalizatoriuose.

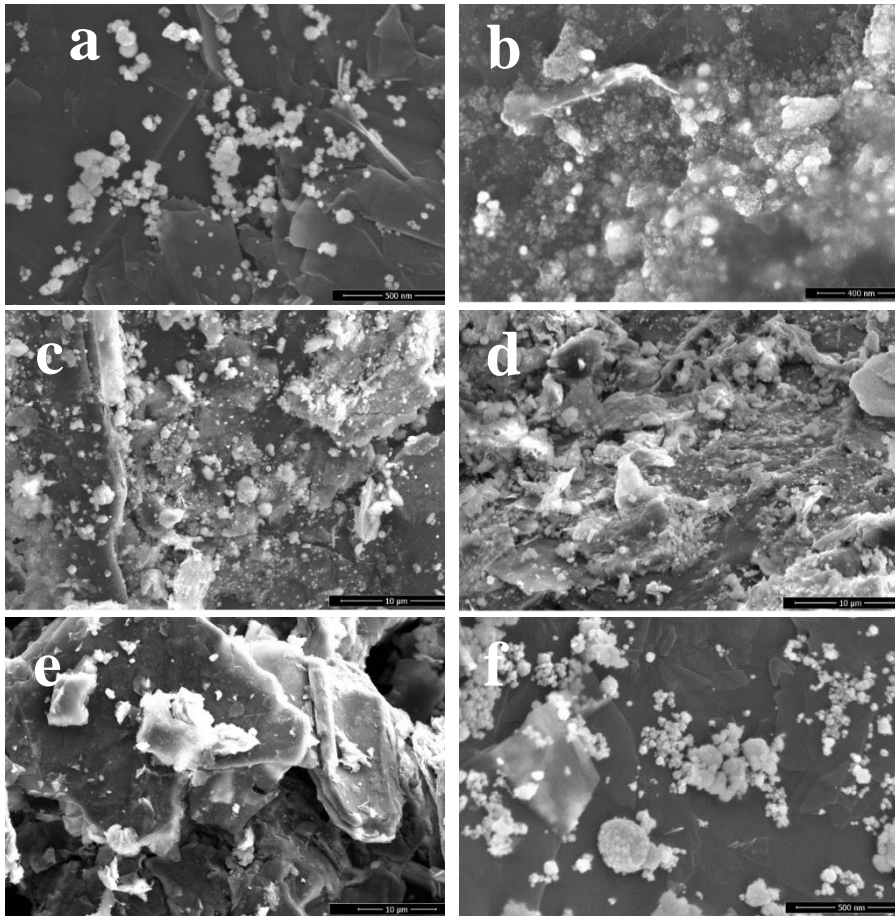
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ katalizatorių, susintetintų taikant skirtingus sintezės metodus, SEM nuotraukos pateiktos 9 paveiksle. Matoma, kad $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$ (9 a pav.) ir $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ (9 f pav.) katalizatoriuje „kalafijoro“ formos Co_3O_4 nanodalelės yra nusėdusios ant anglies paviršiaus. $\text{Co}/\text{C}_{\text{IMP}}$ katalizatoriuje yra stebimos jau didesnės ir labiau kampuotos nanodalelės (9 e pav.). $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ katalizatoriuose (9 b, c, d pav.) stebimos sferinės Au nanodalelės nusėdusios ant $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ paviršiaus. Pastebėta, kad šiuose katalizatoriuose Co_3O_4 dalelės yra tolygiau pasiskirsčiusios ant anglies paviršiaus.

2 lentelė. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ katalizatorių XRD duomenys: gardelių konstantos ir kristalitų dydis.

Katalizatoriai	a, Å	Kristalitų dydis, nm
	Au / Co_3O_4	Au / Co_3O_4
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}}$	nenustatyta	nenustatyta
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$	- / 8,094	- / $29,2 \pm 0,8$
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$	- / 8,084	- / $30,1 \pm 0,5$
$\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}}$	-4,0786 / 8,085	$11,4 \pm 0,5$ / $8,8 \pm 0,6$
$\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$	-4,0787 / 8,084	$10,4 \pm 0,4$ / $7,8 \pm 0,7$
$\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$	-4,0781 / 8,082	$10,4 \pm 0,5$ / $8,2 \pm 0,5$

Au ir Co_3O_4 nanodalelių dydis katalizatoriuose buvo įvertintas iš TEM vaizdų (10 pav.). Remiantis pateiktais paveikslais, galima teigti, kad Au nanodalelės „auga“ ant $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ paviršiaus. Nustatyta, kad $\text{Co}/\text{C}_{\text{IMP}}$ katalizatoriuje, kuris buvo sintetinamas naudojant impregnavimo metodą,

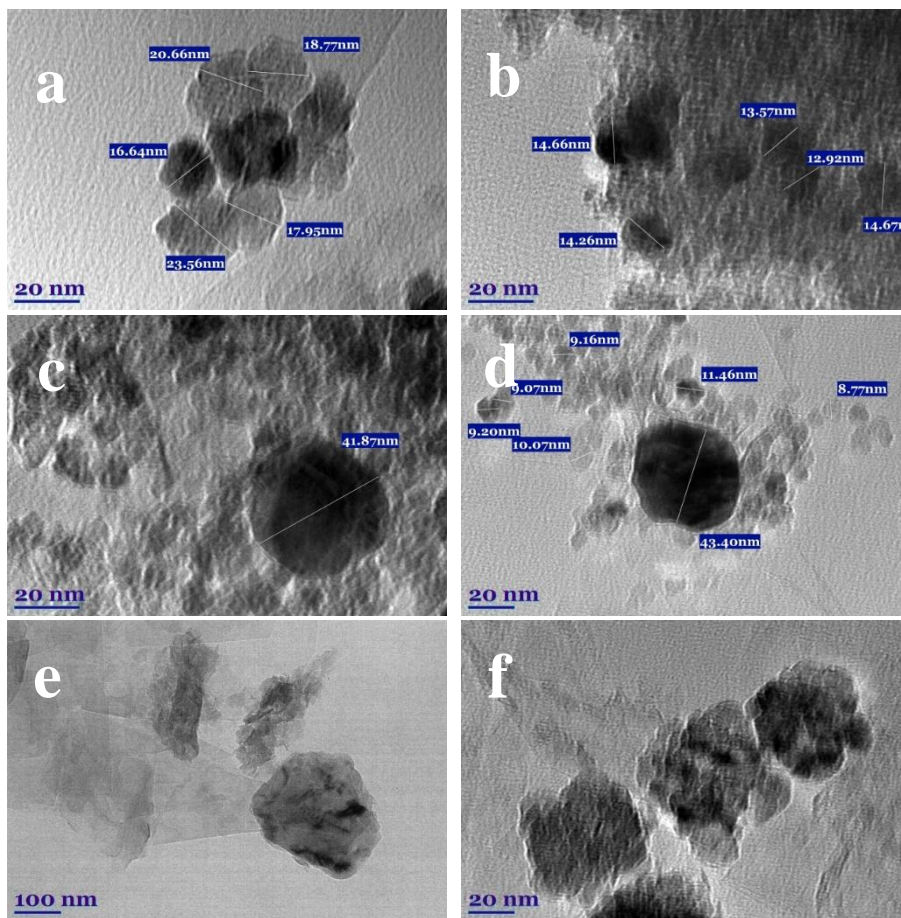
susidaro klasteriai, kurių dydis apie 150-300 nm (10 e pav.), tačiau EDX analizė nustato ir nežymų kiekį Co (11 e pav.). Tuo pat būdu gautame $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}}$ katalizatoriuje, apskaičiuotas Au nanodalelių dydis yra apie 15 nm (10 b pav.), o Co_3O_4 nanodalelės taip pat formuoja klasterius. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}+\text{MW}}$ katalizatoriuje, kuris buvo ruošiamas taikant kombinuotos sintezės metodą, nustatytas Co_3O_4 nanodalelių dydis yra apie 20 nm (10 a pav.), o $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}+\text{MW}}$ katalizatoriuje, Au ir Co_3O_4 nanodalelių dydis atitinkamai yra apie 41 ir 9 nm (10 c pav.).



9 pav. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}+\text{MW}}$ (a), $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}+\text{MW}}$ (b), $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}}$ (c), $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ (d), $\text{Co}/\text{C}_{\text{IMP}}$ (e) ir $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ (f) katalizatorių SEM vaizdai.

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriuje, kuris buvo gautas reakcijos mišinį iš karto apdorojant mikrobangomis, gautos 55 nm dydžio Co_3O_4 nanodalelės (10 f pav.). Tokiu pat būdu paruoštame $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriuje Au ir Co_3O_4

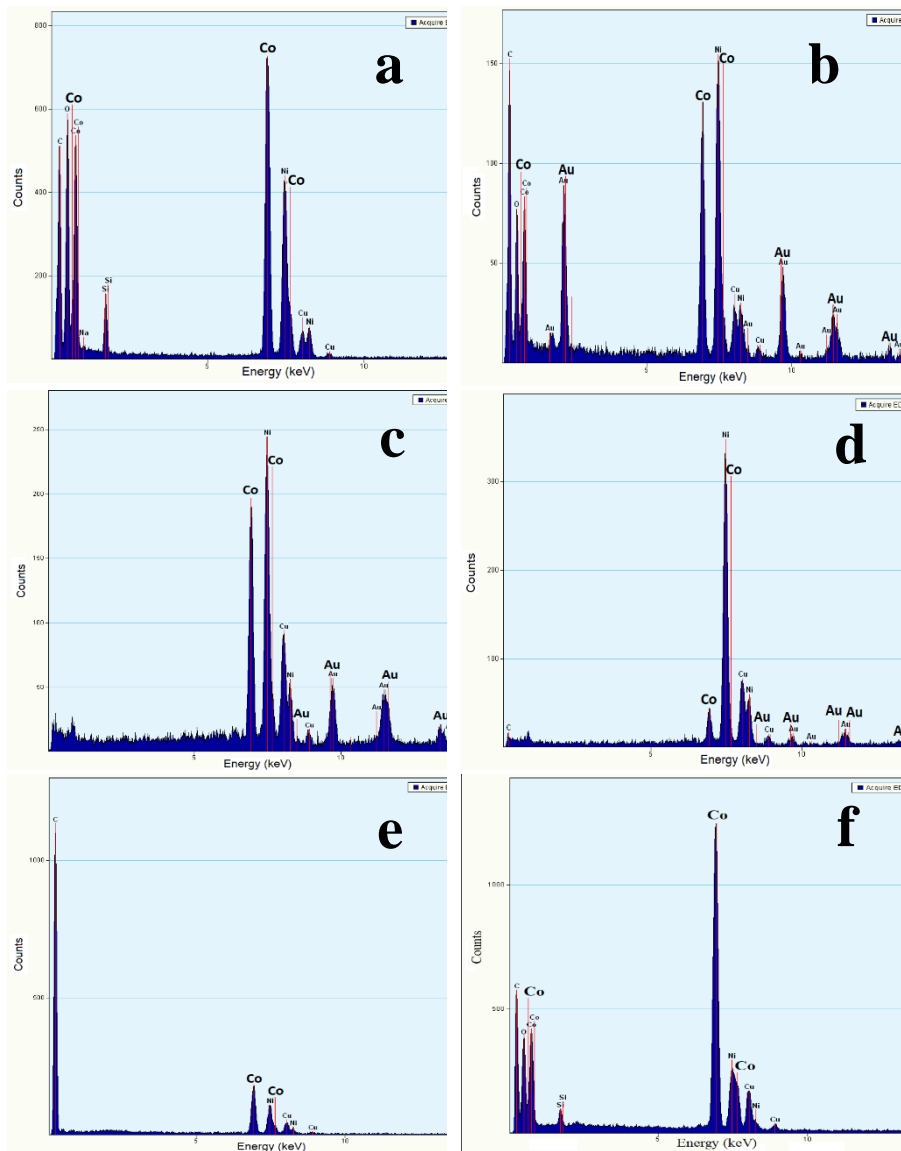
nanodalelių dydis atitinkamai yra apie 43 ir 10 nm (10 d pav.). EDX analizė patvirtina, kad $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ katalizatorių sudėtyje yra Au ir Co (11 pav.). Apibendrinus, galima teigti, kad kuomet katalizatoriuje yra Au, gaunamos mažesnės Co_3O_4 nanodalelės. Kuomet naudojamos kombinuotas metodas, Co_3O_4 nanodalelės tolygiau pasiskirsto ant anglies paviršiaus, bei stebima mažesnė dalelių aglomeracija. Interpretuojant XRD ir TEM duomenis, galima teigti, kad didesnės Au nanodalelės stebimos dėl Au nanokristalų aglomeracijos.



10 pav. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$ (a), $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$ (b), $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}}$ (c), $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ (d), $\text{Co}/\text{C}_{\text{IMP}}$ (e) ir $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ (f) katalizatorių TEM vaizdai.

Susintetintų $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ katalizatorių elementinė sudėtis buvo nustatyta naudojant XPS analizę. 12 pav. vaizduoja $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$ (a, e) ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ (b-h) katalizatorių Co 2p ir O 1s spektrus. Visų tirtų katalizatorių XPS spektruose stebimos tipinės Co_3O_4 būdingos smailės. 779,8-

781,9 eV ir 795,4-797,6 eV ryšio energijos vertės priskiriamos Co 2p_{3/2} ir Co 2p_{1/2} atmainoms, kurios atitinka Co³⁺. Smailės vertės sutampa su vertėmis būdingomis kristaliniam Co₃O₄ [175]. Co 2p_{3/2} ryšio energijos vertės 782,4 ir 784,6 eV priskiriamos Co²⁺ esančiam CoO junginyje [176, 177].



11 pav. CO₃O₄/CIMP+MW (a), AuCO₃O₄/CIMP+MW (b), AuCO₃O₄/CIMP (c), AuCO₃O₄/C_{MW} (d), Co/CIMP (e) ir CO₃O₄/C_{MW} (f) katalizatorių EDX spektrai.

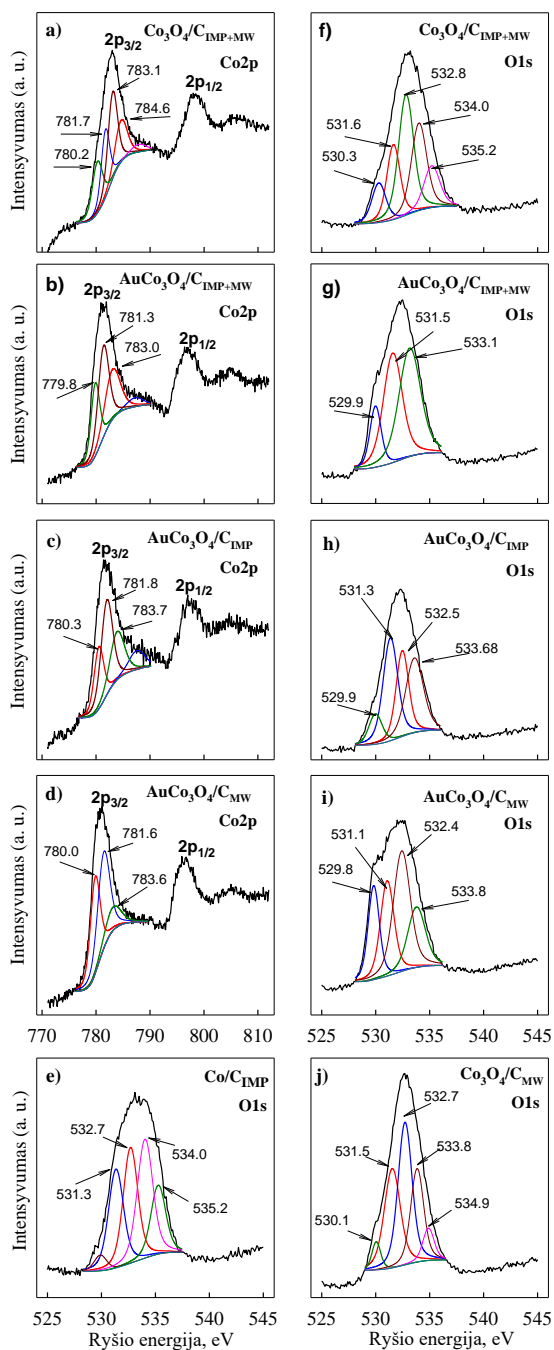
Svarbu paminėti, kad visuose tirtuose katalizatoriuose buvo aptiktas ir didelis kiekis deguonies. O 1s spektro 529,8-531,5 eV ryšio energijos vertės

priskiriamos gardelės tipo deguoniui [178], o ryšio energijos vertė 533,4 eV gali būti siejama su Co-O-C ryšiu [179]. O 1s XPS spektre didesnės ryšio energijos vertės stebimos ties 532-535 eV yra priskiriamos adrobuotiems O₂, H₂O ir CO₂ junginiams (12 pav. e-j) [178]. Pagal XPS duomenis, AuCo₃O₄/C katalizatoriuose Co dominuoja Co₃O₄ fazėje. Co₃O₄/C katalizatoriuose, Co sudaro CoO. AuCo₃O₄/C katalizatoriuose Au 4f XPS spektruose (13 pav.) stebimos dvi smailės ties maždaug 83,9 ir 87,7 eV (4f_{7/2} ir 4f_{5/2}) ryšio energijos vertėmis, kurios priskiriamos metaliniam Au.

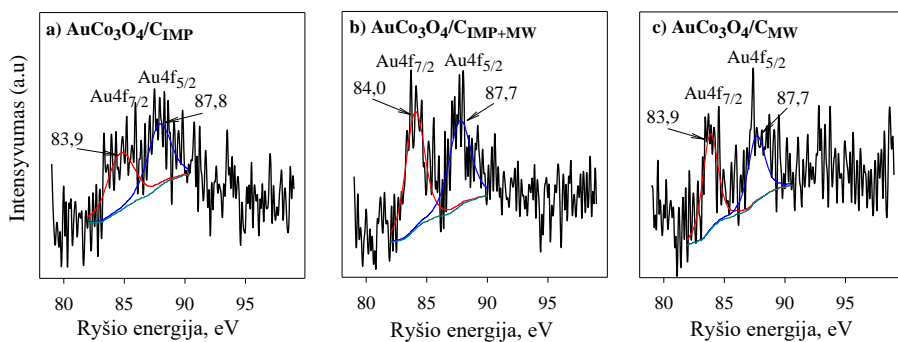
Au ir Co įkrovos buvo nustatytos iš ICP-OES duomenų. Priklausomai nuo sintezės metodo ir sąlygų, gautos Au įkrovos AuCo₃O₄/C_{IMP}, AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} ir AuCo₃O₄/C_{MW} katalizatoriuose atitinkamai lygios 0,184, 0,214 ir 0,231 mg Au cm⁻². Co₃O₄/C_{IMP+MW} katalizatoriuje nustatytas Co kiekis yra 0,300 mg cm⁻², o AuCo₃O₄/C_{IMP}, AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} ir AuCo₃O₄/C_{MW} katalizatoriuose atitinkamai 0,300, 0,365 ir 0,394 mg Co cm⁻².

Susintetintų AuCo₃O₄/C katalizatorių elektrochemiškai aktyvus Au paviršiaus plotai (EAPP) buvo nustatyti iš CV užrašytų deaeruoatame 0,5 M H₂SO₄ tirpale skleidžiant 50 mV s⁻¹ greičiu (14 pav.). AuCo₃O₄/C_{IMP}, AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} ir AuCo₃O₄/C_{MW} katalizatorių EAPP atitinkamai lygūs 0,21, 0,13 ir 0,08 cm².

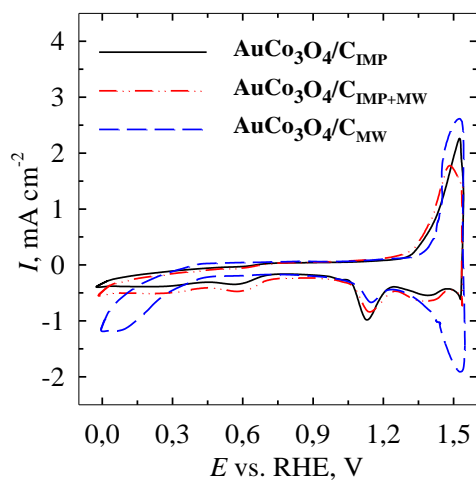
Visų susintetintų katalizatorių aktyvumas deguonies redukcijos reakcijai pirmiausia buvo įvertintas taikant ciklinę voltamperometriją ir palyginant katalizatorių aktyvumą O₂ arba Ar prisotintuose 0,1 M NaOH tirpaluose (15 pav.). Visais atvejais stebimos akivaizdžios deguonies redukcijai būdingos smailės O₂ prisotintuose tirpaluose. Tuo tarpu Ar prisotintuose tirpaluose deguonies redukcijai priskiriamų smailių nėra (15 a-f pav.) Labai mažu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai pasižymėjo Co/C_{IMP} ir Co₃O₄/C_{MW} (15 e, f pav.). Esant Co₃O₄/C_{IMP+MW} ir trim skirtingais būdais gautiems AuCo₃O₄/C katalizatoriams deguonies redukcija prasideda esant teigiamesnėms potencialo vertėms ir pasižymi didesnėmis srovės tankio vertėmis (15 pav. a-d). Didžiausia srovės tankio verte bei teigiamiausia DRR pradžios potencialo verte pasižymėjo AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} katalizatorius, lyginant su kitais tirtais katalizatoriais.



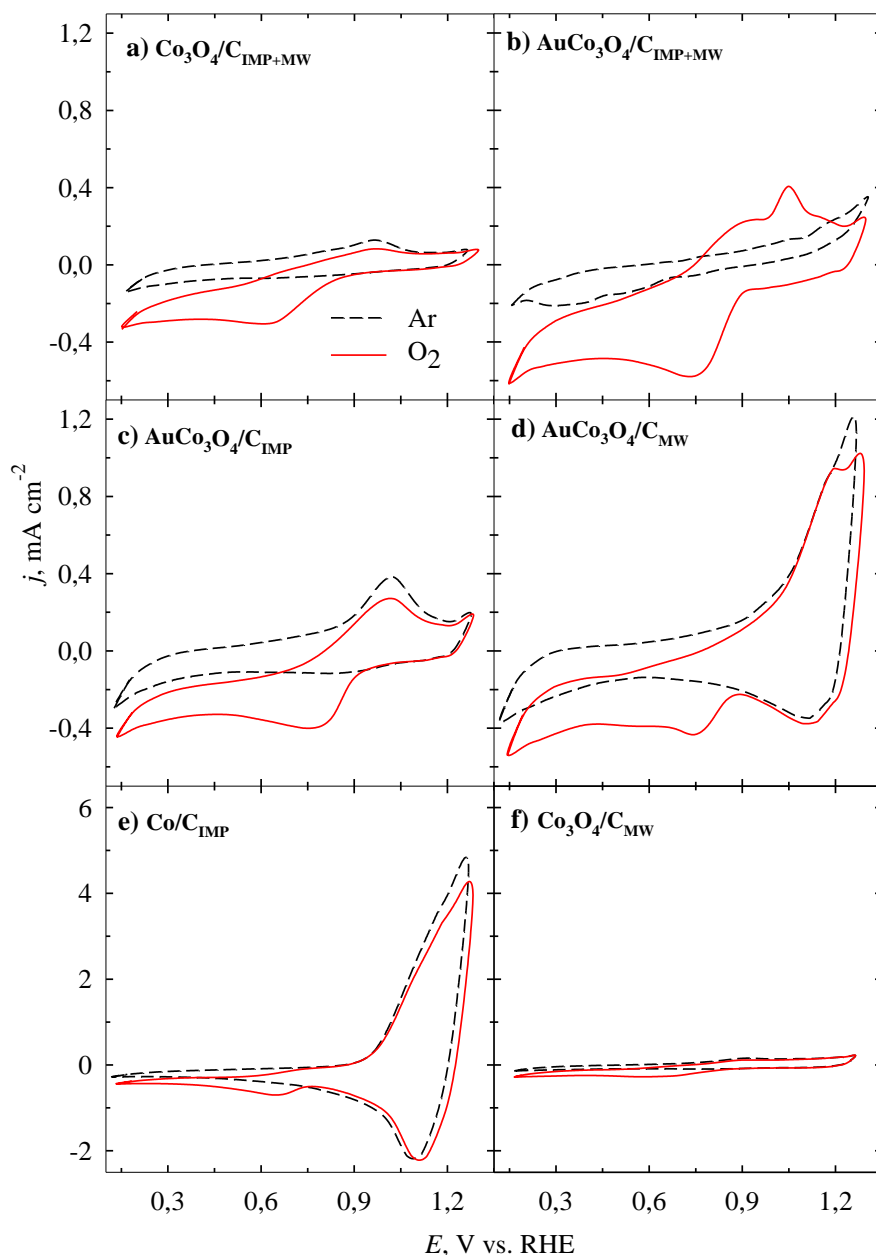
12 pav. XPS Co2p (a-d) ir O1s (e-j) spektrai $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$ ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ katalizatoriams.



13 pav. XPS Au 4f spektrai $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ katalizatoriams.



14 pav. $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}}$, $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$ ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorių CVs, užrašytos 0,5 M H_2SO_4 25 °C temperatūros tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s^{-1} greičiu.



15 pav. Tirtų katalizatorių CV-os užrašytos Ar ir O₂ prisotintuose 0,1 M NaOH tirpaluose, sklaidžiant 5 mV s⁻¹ greičiu.

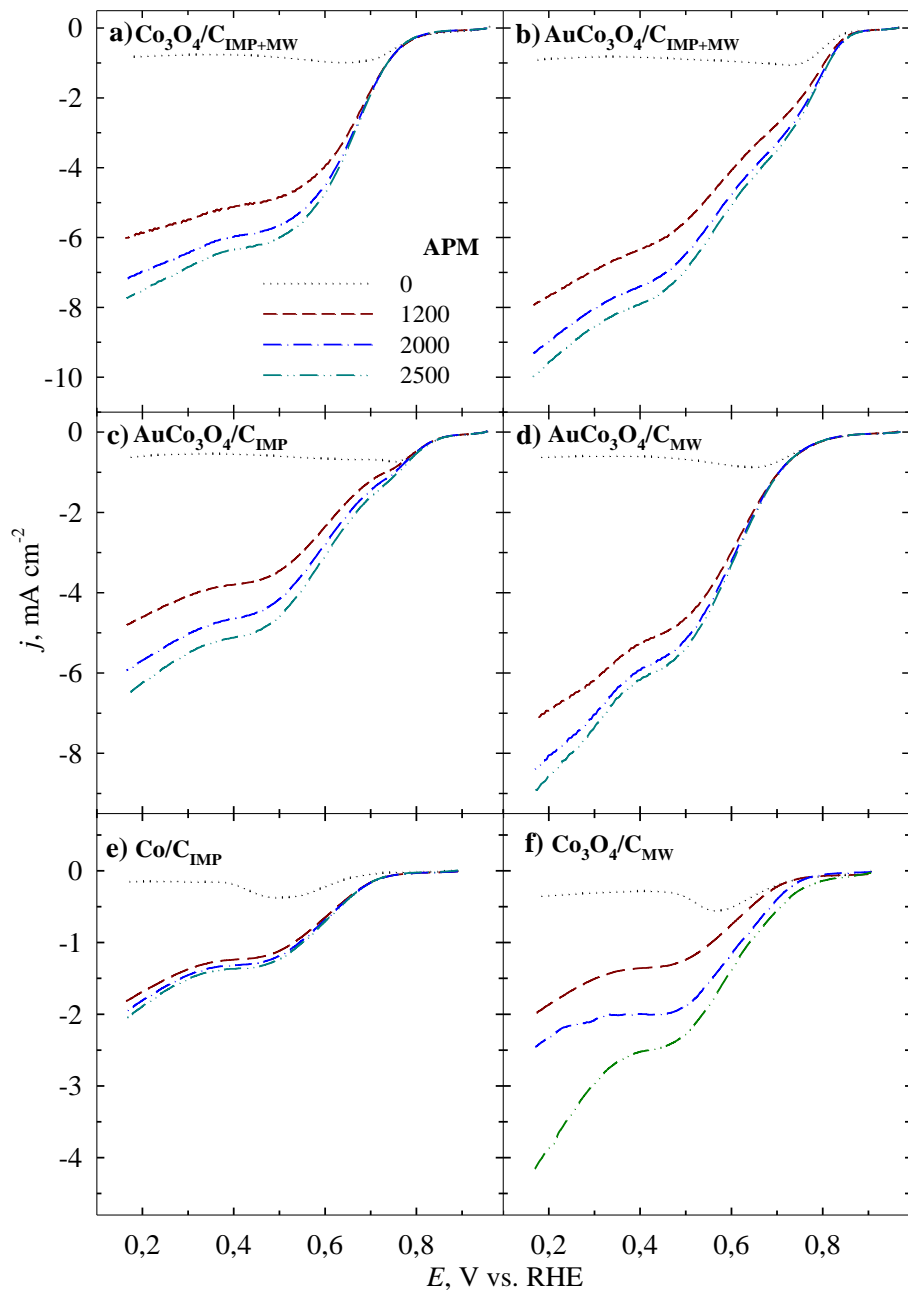
Toliau deguonies redukcijos tyrimai buvo atliekami naudojant linijinio sklaidimo voltamperometriją deguonies prisotintame 0,1 M NaOH tirpale sukant elektrodą nuo 1200 iki 2500 apm, sklaidžiant potencialą į katodinę pusę nuo 1,0 V iki 0,2 V pagal RHE esant 5 mV s⁻¹ sklaidimo greičiui.

Elektrocheminiai matavimai parodė, kad esant visiems tirtiems katalizatoriams yra stebimos deguonies redukcijos reakcijai būdingos kreivės (16 pav. a-f). Reakcijos pradžios potencialo vertės $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$, $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}}$, $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$ ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriams yra atitinkamai 0,83, 0,83, 0,88 ir 0,85 V (16 pav. a-d). $\text{Co}/\text{C}_{\text{IMP}}$ ir $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriai pasižymėjo nepakankamu aktyvumu DRR (16 e, f pav.), todėl šie katalizatoriai toliau nebuvo tiriami. Mūsų tirtų $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ katalizatorių pradžios potencialo vertės buvo palygintos su literatūroje aprašytais panašiais katalizatoriais. Duomenys pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė. Deguonies redukcijos reakcijos pradžios potencialų palyginimas esant įvairiems katalizatoriams.

Katalizatoriai	Elektrolitas	E, V vs RHE	Šaltinis
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP-MW}}$	0,1 M NaOH	0,830	Šiame darbe
$\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}}$	0,1 M NaOH	0,830	Šiame darbe
$\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$	0,1 M NaOH	0,880	Šiame darbe
$\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$	0,1 M NaOH	0,850	Šiame darbe
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$	1 M KOH	0,834	[136]
Co_3O_4	0,1 M KOH	0,710	[139]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$	1 M KOH	0,783	[180]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$	0,1 M KOH	0,720	[181]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rmGO}$	0,1 M KOH	0,880	[182]

Kaip matyti iš pateiktų duomenų, naudojant mūsų susintetintus $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP-MW}}$ ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ katalizatorius DRR prasideda esant labai panašioms arba net teigiamesnėms pradžios potencialo vertėms (3 lentelė).



16 pav. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ katalizatorių LSV-os, užrašytos deguonies prisotintuose 0,1 M NaOH tirpale, esant 5 mV s^{-1} sklaidimo greičiui.

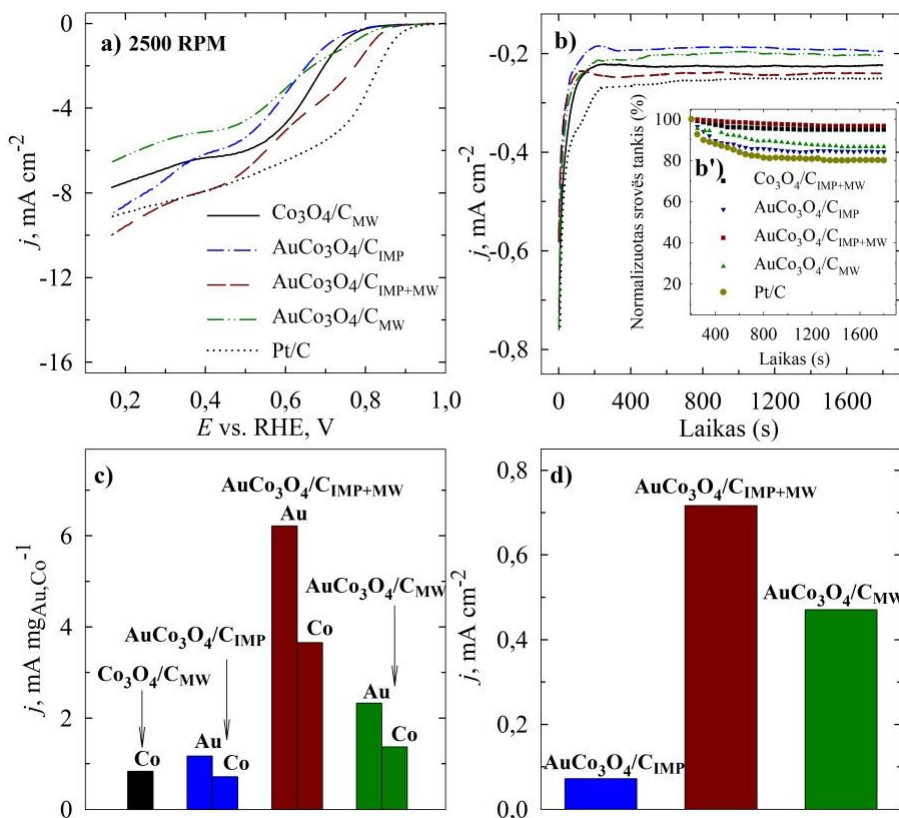
17 pav. pavaizduotas tirtų katalizatorių aktyvumo DRR palyginimas su gamykliniu Pt/C katalizatoriumi deguonies prisotintame 0,1 M NaOH tirpale prie 2500 apm. Naudojant gamyklinį Pt/C katalizatorių, kuriame Pt įkrova

0,071 mg cm⁻², DRR prasideda esant 0,95 V potencialui. Kaip matyti iš 17 a pav., iš visų tirtų katalizatorių, artimiausias gamykliniam Pt/C katalizatoriui, lyginant DRR pradžios potencialo vertes, buvo AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} katalizatorius. Didžiausiomis srovės tankio vertėmis iš visų tirtų AuCo₃O₄/C katalizatorių taip pat pasižymėjo AuCo₃O₄/C_{IM+MW} katalizatorius, kuris buvo sintetinamas naudojant kombinuotos sintezės metodą.

Co₃O₄/C ir AuCo₃O₄/C katalizatorių stabilumas buvo ištirtas naudojant chronoamperometrinius matavimus, išlaikant pastovų 0,55 V potencialą 30 min (17 b pav.). Eksperimento pradžioje stebimas potencialo teigiamėjimas, o praėjus maždaug 200 s srovės tankio vertės nusistovi ir tik nežymiai kinta laike. Visiems katalizatoriams buvo paskaičiuotas chronoamperometrinis – išlaikyto srovės tankio procentinės dalies laiko atžvilgiu – atsakas. 17 b' paveiksle pavaizduotos normalizuotos chronoamperometrinių DRR kreivių srovės tankio vertės (%), praėjus 200 s nuo reakcijos pradžios. Kaip matyti 17 b' paveiksle, Co₃O₄/C_{IMP+MW} ir AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} katalizatoriai gali palaikyti 95,0 ir 96,8 % pradinio srovės tankio nepertraukiamai veikiant 30 min. Tuo tarpu AuCo₃O₄/C_{IMP}, AuCo₃O₄/C_{MW} ir gamyklins Pt/C katalizatorius palaiko 84,2, 86,6 ir 80,2 % pradinio srovės tankio 30 min. laikotarpyje. Taigi, mūsų susintetinti katalizatoriai parodė ženkliai geresnį stabilumą DRR šarminėje terpėje nei gamyklinis Pt/C katalizatorius. Gauti rezultatai aiškinami sinerginiu efektu tarp Au ir Co.

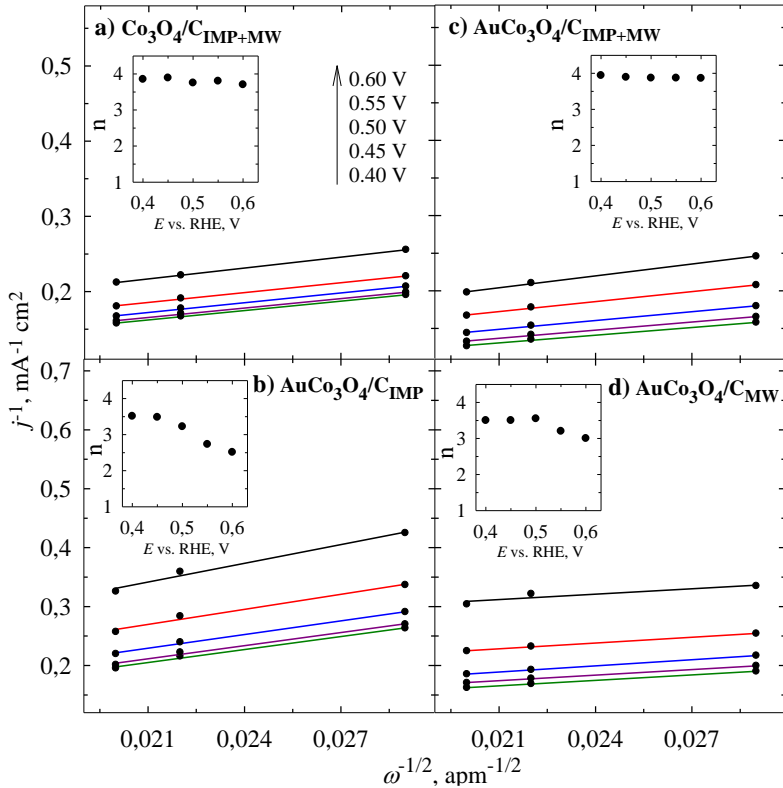
Tirtų katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas DRR taip pat buvo įvertintas apskaičiuojant masės ir specifinius ektyvumus esant 0,8 V potencialui ir sukant elektrodą 2500 apm (17 c, d pav.). Buvo nustatyta, kad nuo 3 iki 5 kartų didesniu masės aktyvumu, apskaičiavus jį pagal Au įkrovą, pasižymėjo AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} katalizatorius, lyginant jį su AuCo₃O₄/C_{IMP} ir AuCo₃O₄/C_{MW} katalizatoriais. Palyginus masės aktyvumus apskaičiuotus normalizavus srovės tankio vertes pagal Co įkrovą, vėlgi didžiausią aktyvumą parodė AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} katalizatorius (17 c pav.). Apskaičiavus specifinius aktyvumus, tendencija išliko ta pati ir AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} katalizatorius pasižymėjo nuo 1,5 iki net 10 kartų didesniu aktyvumu (17 d pav.).

Iš užrašytų LSV kreivių, buvo atidėtos Kouteki-Levič kreivės esant nuo 0,4 iki 0,6 V potencialo vertėms. 18 paveiksle pavaizduotos tirtų katalizatorių K-L kreivės deguonies prisotintame 0,1 M NaOH tirpale. Matyti, kad visais atvejais gauta linijinė priklausomybė tarp srovės tankio ir sukimo greičio, kas rodo DRR kinetikos pirmos eilės priklausomybę esant skirtingiems potencialams (0,4 - 0,6 V). Ekstrapoliuotų K-L linijų nuolydžiai nėra nuliniai, o tai rodo, kad O₂ redukcijos procesas nėra visiškai kontroliuojamas difuzijos net ir esant neigiamesnėms potencialų vertėms.



17 pav. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}+\text{MW}}$ ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ katalizatorių LSV kreivių palyginimas deguonies prisotintame 0,1 M NaOH tirpale sukant elektrodą prie 2500 apm (a); visų tirtų katalizatorių chronoamperometrinės kreivės užrašytos esant 0,55 V potencialui deguonies prisotintame 0,1 M NaOH tirpale (b); normalizuotos chronoamperometrinės kreivės (%) (b'); $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}+\text{MW}}$ ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ katalizatorių DRR srovės tankio vertės normalizuotos pagal Au ir Co įkrovas (c) ir elektrochemiškai aktyvų paviršiaus plotą (d) esant 0,8 V potencialui ir sukant elektrodą 2500 apm.

Pagal K-L kreives ir lygtis buvo apskaičiuotas elektronų pernašos skaičius n ir jis varijavo tarp 2,51 ir 3,51 esant teigiamesnėms nei 0,6 V potencialo vertėms, o esant neigiamesnėms potencialo vertėms buvo apytiksliai 3,94 priklausomai nuo naudojamo katalizatoriaus (18 pav.). $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}+\text{MW}}$ ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}+\text{MW}}$ katalizatoriams, susintetintiems taikant kombinuotos sintezės metodą, apskaičiuotas elektronų pernašos skaičius buvo 4 ir varijavo tarp 3,71, esant teigiamesnėms potencialo vertėms, ir 3,94, esant neigiamesnėms potencialo vertėms, iš ko sprendžiama, kad deguonies redukcija vyko dalyvaujant 4 elektronams tiesiogiai iki vandens (18 a, b pav.).



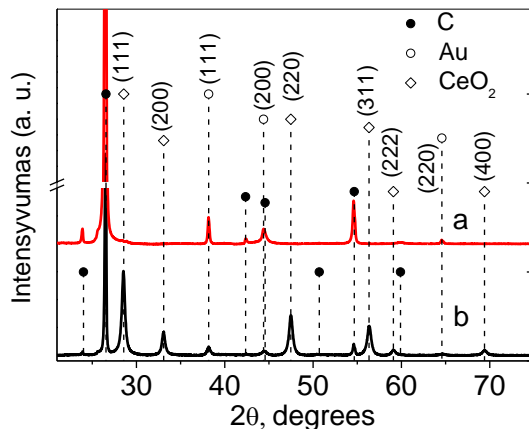
18 pav. CO₃O₄/C_{IMP+MW} ir AuCo₃O₄/C katalizatorių Kouteki-Levič kreivės užrašytos esant skirtingoms potencialų vertėms deguonies prisotintuose 0,1 M NaOH tirpale.

AuCo₃O₄/C_{IMP} ir AuCo₃O₄/C_{MW} katalizatoriams, gautiems naudojant arba impregnaciją arba sintezę mikrobangomis, apskaičiuotas elektronų pernašos skaičius varijavo tarp 2,51, esant teigiamiesiems potencialams, ir 3,51, esant neigiamiesiems potencialams, kas reiškia, kad deguonies redukcija vyko kompleksiškiškai dalyvaujant 2 ir 4 elektronams ir susidarant tiek HO²⁻, tiek OH⁻ jonams (18 c, d).

Apibendrinus gautus rezultatus, galima teigti, kad visi CO₃O₄/C_{IMP+MW} ir AuCo₃O₄/C katalizatoriai buvo elektrokataliziškai aktyvūs DRR. Lyginant juos tarpusavyje, didžiausiu aktyvumu DRR pasižymėjo AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} katalizatorius, gautas naudojant kombinuotos sintezės metodą.

3.3. Au/C_{Ad} ir AuCeO₂/C_{Ad} katalizatorių charakterizavimas ir elektrokatalizinių savybių tyrimas etilenglikolio oksidacijos ir deguonies redukcijos reakcijoms

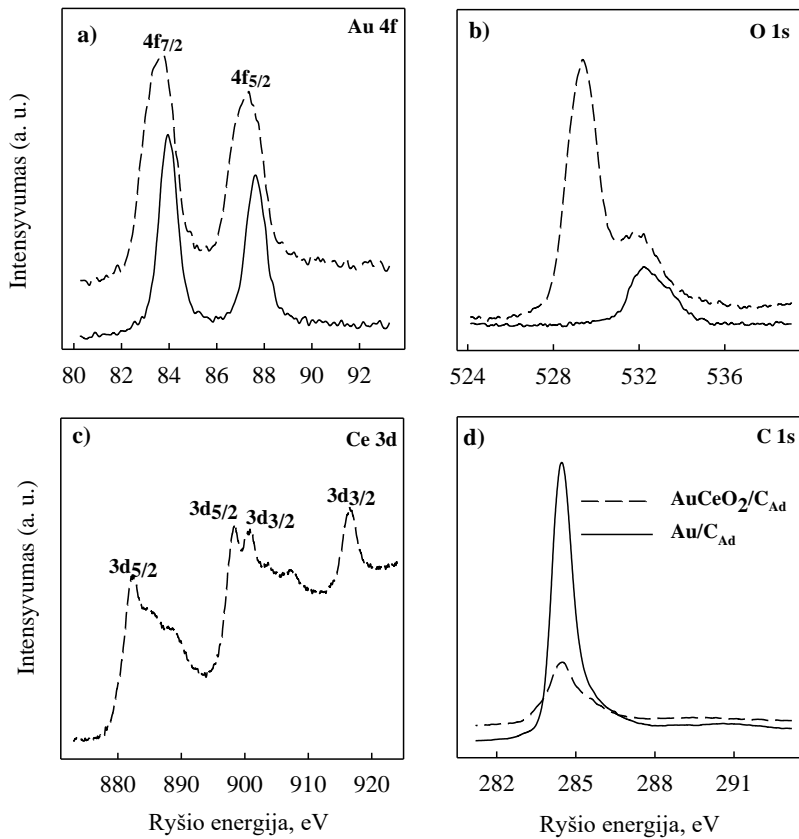
Šiame skyriuje apžvelgsime katalizines Au/C_{Ad} ir AuCeO₂/C_{Ad} katalizatorių gautų adsorbcijos metodu savybes etilenglikolio oksidacijos ir deguonies redukcijos reakcijoms. 19 paveiksle pavaizduoti tirtų Au/C_{Ad} (a) ir AuCeO₂/C_{Ad} (b) katalizatorių XRD spektrai. Au/C katalizatoriaus spektre stebimos smailės ties $2\theta = 38,18, 44,39$ ir $64,58^\circ$, kurios priskiriamos (111), (200) ir (220) kristaliniam kubinės struktūros Au (ICDD # 00-004-0784). Gautos Au difrakcinės smailės yra ganėtinai plačios, iš ko sprendžiama, kad Au kristalitai yra labai maži. Vidutinis Au nanokristalų dydis yra $9,8 \pm 0,5$ nm (19 pav, a spektras). AuCeO₂/C_{Ad} atveju, gautos difrakcijos smailės taip pat atitinka kristalinį kubinės struktūros Au tose pačiose 2θ vertėse (19 pav., b spektras). Difrakcinės smailės stebimos ties $2\theta = 28,58, 33,12, 47,54$ ir $56,41^\circ$, kurios priskiriamos (111), (200), (220) ir (311) kristaliniam kubinės struktūros CeO₂ (ICDD # 00-034-0394) (19 pav., b spektras). AuCeO₂/C_{Ad} katalizatoriuje nustatytas vidutinis Au ir CeO₂/C nanokristalų dydis, atitinkamai yra $4,5 \pm 0,4$ nm ir $16,2 \pm 0,6$ nm. Tiek Au/C_{Ad}, tiek AuCeO₂/C_{Ad} katalizatoriuose, nei Au nei CeO₂ gardelių pokyčiai nėra nustatyti, todėl galima manyti, kad AuCeO₂/C_{Ad} katalizatoriuje kietasis tirpalas nesusiformavo. Tačiau AuCeO₂/C_{Ad} katalizatoriuje, Au nanokristalų dydis buvo 2 kartus mažesnis nei Au/C_{Ad} katalizatoriuje.



19 pav. Susintetintų Au/C_{Ad} (a) ir AuCeO₂/C_{Ad} (b) katalizatorių rentgenogramos.

Atliktos XPS analizės duomenys pateikti 20 paveiksle ir 4 lentelėje. 20 paveiksle atvaizduoti Au/C_{Ad} ir AuCeO₂/C_{Ad} katalizatorių Au 4f, O 1s, Ce 3d

ir C 1s XPS spektrai. Ryšio energijų vertės yra pateiktos 4 lentelėje. Au/C_{Ad} ir AuCeO₂/C_{Ad} katalizatorių Au 4f XPS spektruose yra stebimos dvi smailės priskiriamos 4f_{7/2} ir 4f_{5/2} fazėms su ryšio energijos skirtumu 4,03 ir 3,6 eV (20 a pav.) patvirtina Au esant metalinėje būsenoje [183, 184]. O 1s XPS spektre, ryšio energijos smailė ties 532,22 eV, siejama su ant paviršiaus adsorbuotais O₂, H₂O ar CO₂, tiek Au/C_{Ad} tiek AuCeO₂/C_{Ad} katalizatoriuose (20 b pav.) [185]. AuCeO₂/C_{Ad} O 1s spektro ryšio energijos smailės vertė, esanti ties 529,62 eV yra priskiriama gardelės tipo deguoniui (20 b pav., brūkšninė linija) [185]. Ce 3d XPS spektre stebimos smailės priskiriamos 3d_{5/2} ir 3d_{3/2} perėjimams, kurie atitinka Ce⁴⁺ (20 c pav, 4 lentelė) [186]. 20 d paveiksle pavaizduoti Au/C_{Ad} ir AuCeO₂/C_{Ad} katalizatorių XPS C 1s spektrai, kuriuose ryšio energijos smailės ties 284,49 eV vertė priskiriamos angliai [187].



20 pav. Au 4f (a), O 1s (b), Ce 3d (c) ir C 1s (d) XPS spektrai Au/C_{Ad} ir AuCeO₂/C_{Ad} katalizatoriams.

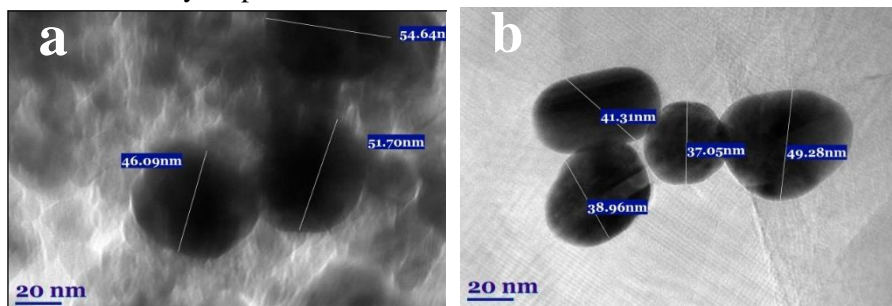
4 lentelė. Au/C_{Ad} ir AuCeO₂/C_{Ad} katalizatorių elementinė sudėtis nustatyta XPS metodu.

Katalizatorius	Au 4f		Ce 3d		O 1s		C 1s	
	<i>E_b</i> , eV	at. %	<i>E_b</i> , eV	at. %	<i>E_b</i> , eV	at. %	<i>E_b</i> , eV	at. %
AuCeO ₂ /C _{Ad}	87,36	0,60	916,40	9,96	532,22	27,38	284,49	62,06
	83,76		907,20		529,62			
			898,41					
			882,41					
Au/C _{Ad}	87,99	0,19	-	-	532,22	3,07	284,49	96,73
	83,96							

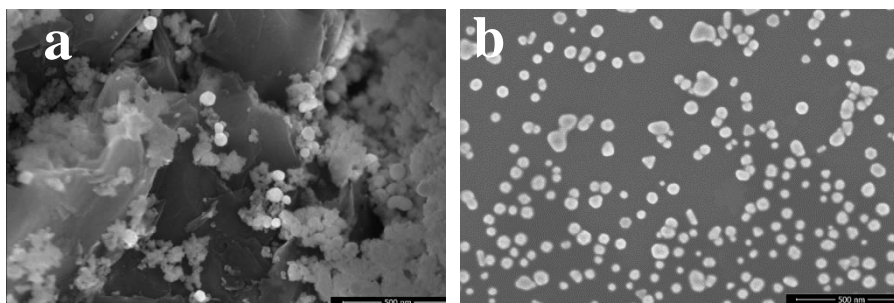
5 lentelė. Au/C ir AuCeO₂/C katalizatorių elektrocheminiai parametrai.

Katalizatorius	EAPP, cm ⁻²	Au įkrova, μg cm ⁻²	j _F , mA cm ⁻²	j _R , mA cm ⁻²
Au/C _{Ad}	0,018	56,00	13,81	6,47
AuCeO ₂ /C _{Ad}	0,006	81,00	34,99	10,24

Au nanodalelių dydis tirtuose katalizatoriuose buvo apskaičiuotas iš TEM duomenų (21 pav.). 21 paveiksle stebimos sferinės aukso nanodalelės, nusėdusios ant CeO_2/C (21 a pav.) ir anglies (21 b pav.) pagrindų. Abiejuose katalizatoriuose nustatytas Au nanokristalitų dydis yra apie 40-50 nm. $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ ir $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatorių SEM nuotraukos patvirtina TEM analizės duomenis (22 pav.). SEM pateiktose nuotraukose matome, kad sferinių Au nanodalelių dydis tiek $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ (22 a pav.) tiek $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ (22 b pav.) katalizatoriuose yra apie 50 nm.

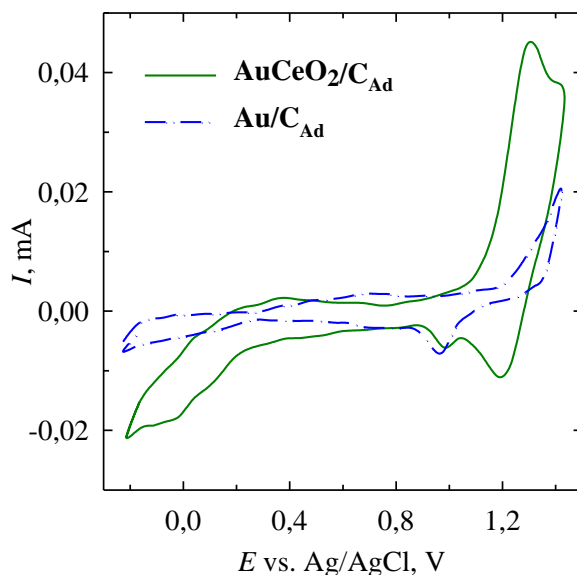


21 pav. $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ (a) ir $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ (b) katalizatorių TEM vaizdai.



22 pav. $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ (a) ir $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ (b) katalizatorių SEM vaizdai.

$\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ ir $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatorių elektrochemiškai aktyvus Au nanodalelių paviršiaus plotas buvo apskaičiuotas iš ciklinių voltamperogramų užrašytų 0,5 M H_2SO_4 tirpale (23 pav.). Apibendrinti rezultatai pateikti 5 lentelėje. Tirtų katalizatorių Au įkrovos buvo nustatytos iš ICP-OES analizės duomenų ir taip pat pateiktos 5 lentelėje.



23 pav. AuCeO₂/C_{Ad} ir Au/C_{Ad} katalizatorių CVs, užrašytos 0,5 M H₂SO₄ tirpale, sklaidžiant elektrodo potencialą 50 mV s⁻¹ greičiu.

Au/C_{Ad} ir AuCeO₂/C_{Ad} katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas etilenglikolio oksidacijai šarminėje terpėje buvo tiriamas 1 M (CH₂OH)₂ + 0,5 M NaOH tirpale taikant ciklinę voltamperometriją, potencialą sklaidžiant 50 mV s⁻¹ greičiu. 24 paveiksle pavaizduotos ilgalaikio sklaidimo ciklinės voltamogramos užrašytos ant tirtų katalizatorių. Voltamperogramose stebimos dvi smailės – anodinio sklaidimo smailė **I** siejama su angliavandenilių oksidacija, o katodinio sklaidimo smailė **II** – su tarpinių produktų pašalinimu nuo elektrodo paviršiaus, kurie nesusioksidavo anodinio sklaidimo metu [184]. Tiek AuCeO₂/C_{Ad}, tiek Au/C_{Ad} katalizatoriui, anodinio sklaidimo smailės **I** maksimali vertė yra esant 0,5 V potencialui, o katodinio sklaidimo smailės **II** maksimali vertė ties 0,25 V potencialo (24 a, b pav.). Svarbu paminėti, kad ilgalaikio sklaidimo metu, smailės **I** srovės tankio vertės didėja, kas patvirtina katalizatorių aktyvumą bei stabilumą.

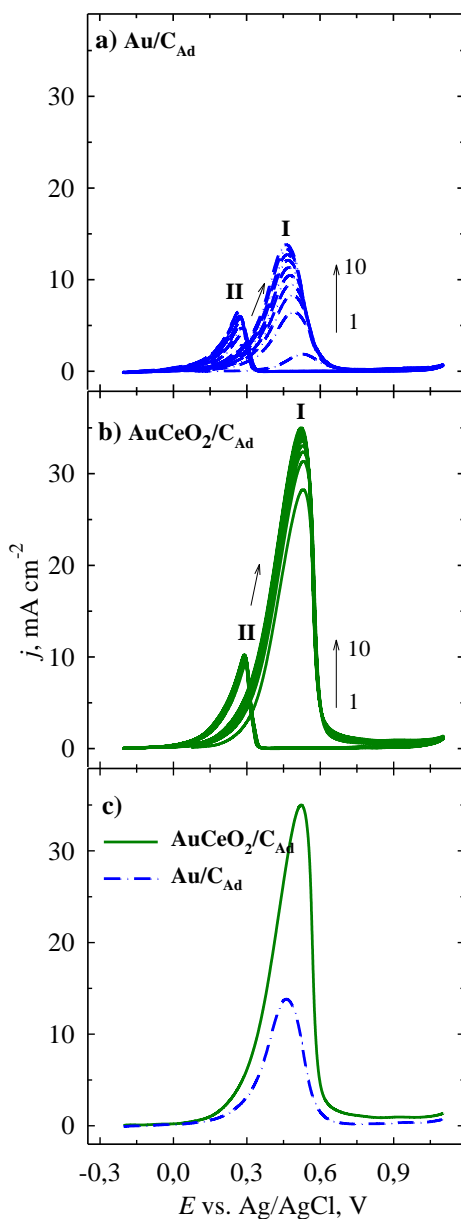
Anodinio (j_A) ir katodinio sklaidimo (j_K) smailių srovės tankio vertės yra pateiktos 5 lentelėje. Anodinio ir katodinio sklaidimo smailių srovės tankio verčių santykiu (j_A/j_K) įvertinamas katalizatorių atsparumas apsinuodijimui tarpiniais produktais. Kuo didesnė j_A/j_K vertė, tuo efektyvesnė etilenglikolio oksidacija, tuo pačiu susidarant mažiau tarpinių produktų, galinčių apnuodyti elektrodą [188, 189]. AuCeO₂/C_{Ad} ir Au/C_{Ad} katalizatoriams apskaičiuotas j_A/j_K yra atitinkamai lygus 3,42 ir 2,13. Taigi matome, kad katalizatorius,

kuriame Au nanodalelės yra nusodintos and CeO_2/C pagrindo pasižymi didesniu atsparumu apsinuodijimui.

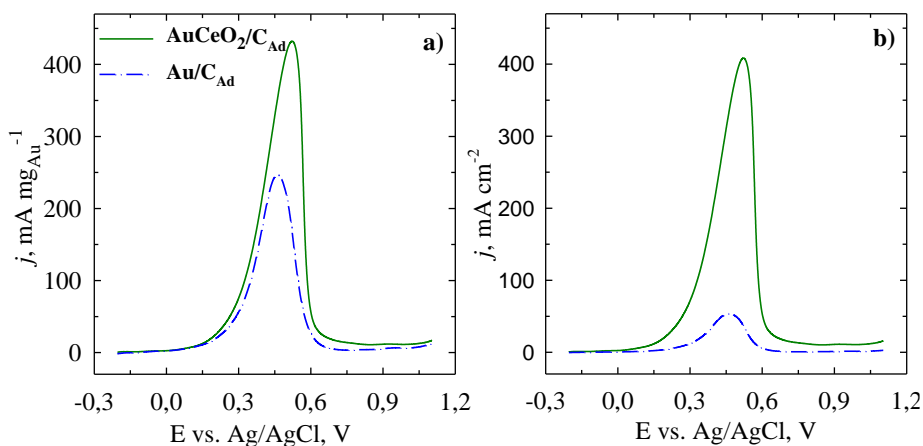
$\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ ir $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatorių stabilizuotos (10-tų ciklų) anodinio skleidimo kreivės pateiktos 24 c paveiksle. Buvo nustatyta, kad esant $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatoriui etilenglikolio oksidacija prasideda esant $-0,2$ V potencialui. Ši vertė yra neigiamesnė, nei naudojant $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatorių, kur etilenglikolio oksidacija prasideda esant $-0,1$ V potencialui. Palyginus tirtų katalizatorių etilenglikolio oksidacijos smailės I vertes, stebime, kad esant $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatoriui, ši vertė yra 2,5 karto didesnė nei esant grynam $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatoriui. Šie rezultatai parodo, kad esant CeO_2 katalizatoriuje jo elektrokatalizinės savybės efektyvėja. Tai gali būti siejama su sinerginiu efektu tarp Au nanodalelių ir CeO_2 .

25 paveiksle pavaizduotos abiejų tirtų katalizatorių etilenglikolio oksidacijos srovės tankio vertės, normalizuotos pagal elektrochemiškai aktyvų Au nanodalelių paviršiaus plotą ir Au įkrovą. Gautos vertės vaizduoja tirtų $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ ir $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatorių masės ($\text{mA mg}_{\text{Au}}^{-1}$) (25 a pav.) ir specifinį (mA cm^{-2}) (25 b pav.) aktyvumus. Esant $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatoriui masės ir specifinio aktyvumo vertės yra atitinkamai 2 ir 8 kartus didesnės nei esant $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatoriui (25 a ir b pav.).

$\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ ir $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatorių elektrocheminis stabilumas etilenglikolio oksidacijos reakcijai, buvo tiriamas taikant chronoamperometriją (26 pav.). Eksperimento pradžioje potencialas 10 s buvo išlaikytas atviros grandinės sąlygomis, o po to 1900 s esant $0,5$ V potencialui 1 M $(\text{CH}_2\text{OH})_2 + 0,5$ M NaOH tirpale 25 °C temperatūroje. Kaip matyti 26 a pav., pirmąsias 5 minutes yra stebimas srovės tankio verčių mažėjimas, o praėjus 5 minutėms srovės tankio vertės stabilizuojasi ir išlieka pastovios, t.y. apie 5 mA cm^{-2} esant $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatoriui ir 13 mA cm^{-2} esant $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatoriui. Matyti, kad pasibaigus eksperimentui ir esant $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatoriui yra stebimos didesnės srovės tankio vertės, nei esant $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatoriui (26 a pav.). Masės ir specifinis aktyvumai buvo apskaičiuoti iš srovės tankio verčių gautų eksperimento pabaigoje, t.y. praėjus 1900 s, bei pateikti 26 b ir c pav. Iš pateiktų paveikslų aiškiai matyti, kad esant $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatoriui masės (26 b pav.) ir specifinis (26 c pav.) aktyvumai yra nuo 2 iki 8 kartų didesni, nei esant $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatoriui.

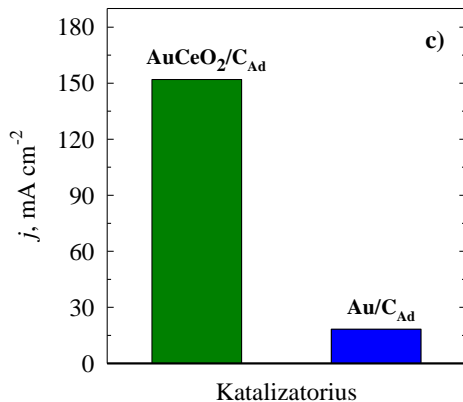
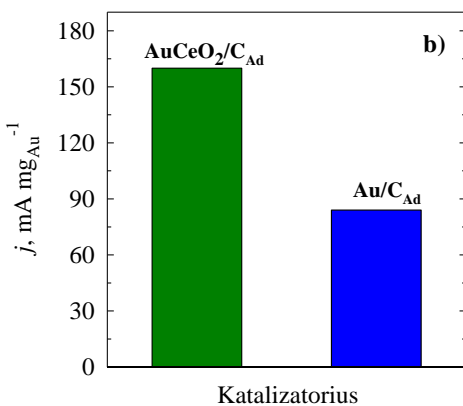
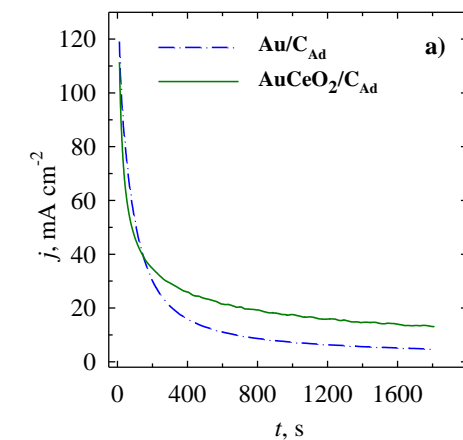


24 pav. Au/C_{Ad} (a) ir $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ (b) katalizatorių ciklinės voltamperogramos, užrašytos 1 M $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ + 0,5 M NaOH tirpale esant 50 mV s^{-1} skleidimo greičiui. Tirtų katalizatorių stabilizuotos (10-tų ciklų) anodinio skleidimo kreivės (c).

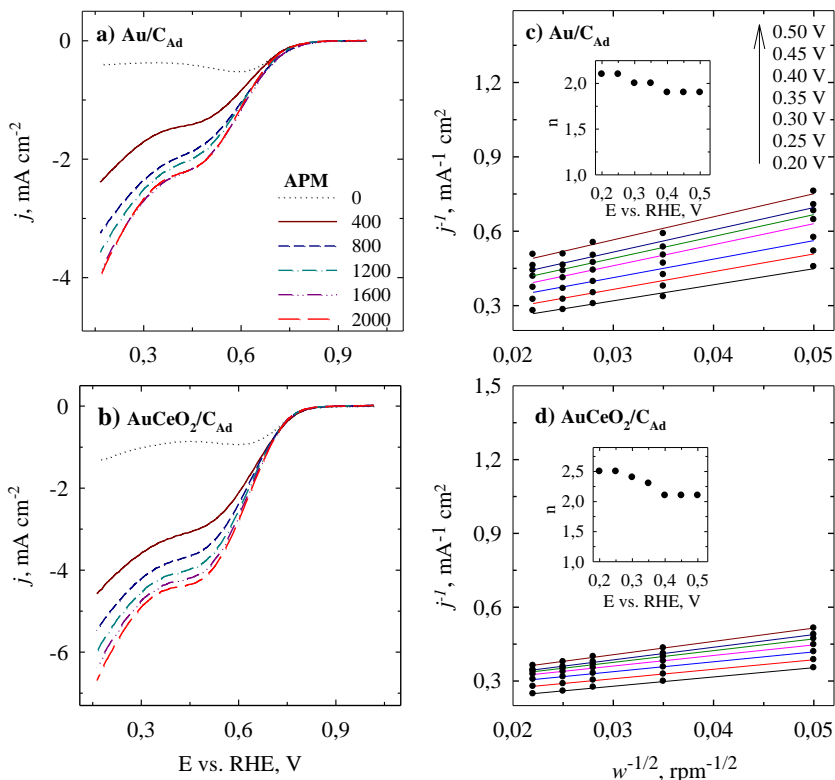


25 pav. AuCeO₂/C_{Ad} ir Au/C_{Ad} katalizatorių masės (a) ir specifinio (b) aktyvumų palyginimas etilenglikolio oksidacijai. Kreivės užrašytos 1M (CH₂OH)₂ + 0,5 M NaOH, esant 50 mV s⁻¹ skleidimo greičiui.

Au/C_{Ad} ir AuCeO₂/C_{Ad} katalizatoriai toliau buvo tirti deguonies redukcijos reakcijai. 27 a ir b pav. pavaizduotos tirtų katalizatorių DRR kreivės, užrašytos O₂-prisotintame 0,1 M NaOH tirpale. Potencialas buvo skleidžiamas į katodinę pusę nuo 1,0 iki 0,2 V 5 mV s⁻¹ greičiu ir sukant elektrodą nuo 400 iki 2000 apm (27 a, b pav.). Gautos deguonies redukcijai būdingos LSV kreivės. 27 c, d, paveikluose pavaizduotos Koutecki-Levič kreivės apskaičiuotos iš LSV kreivių, esant potencialo vertėms nuo 0,2 iki 0,5 V. Matome, kad K-L kreivės visais atvejais rodo linijinę priklausomybę tarp j^{-1} ir $w^{-1/2}$, kas rodo deguonies redukcijos reakcijos kinetinę pirmos eilės priklausomybę esant skirtingiems potencialams (0,2 – 0,5 V). Pagal K-L lygtis apskaičiuotas elektronų pernašos skaičius (*n*) esant tiek Au/C_{Ad} tiek AuCeO₂/C_{Ad} katalizatoriams buvo apie 2,5 (27 c, d, įterptinis grafikas arba c' ir d'), kas rodo jog deguonies redukcija vyko dalyvaujant 2 elektronams ir O₂ redukovosi iki HO₂⁻ ir OH⁻ [190, 191].



26 pav. AuCeO₂/C_{Ad} ir Au/C_{Ad} katalizatorių CA, užrašytos 1 M (CH₂OH)₂ + 0,5 M NaOH esant 0,5 V potencialui 1900 s. Stulpelinės diagramos, gautos pasibaigus eksperimentui ir normalizavus srovės tankio vertes pagal Au įkrovą (b) ir elektrochemiškai aktyvų paviršiaus plotą (c).



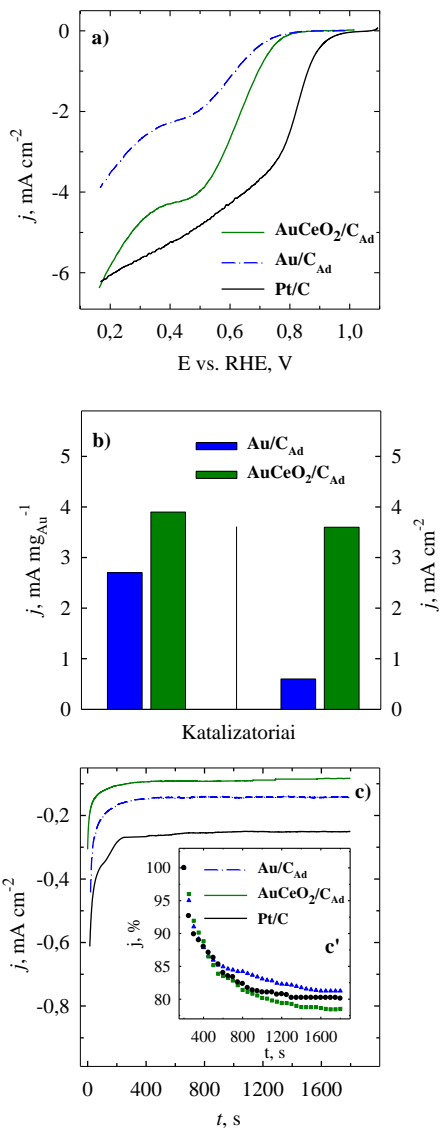
27 pav. Au/C_{Ad} (a) ir AuCeO₂/C_{Ad} (b) katalizatorių LSV, užrašytos deguonies prisotintame 0,1 M NaOH tirpale, skleidžiant 5 mV s⁻¹ greičiu ir sukant elektrodą nuo 400 – 2000 apm. Au/C_{Ad} (c) ir AuCeO₂/C_{Ad} (d) katalizatorių K-L kreivės. Kiekvienam katalizatoriui apskaičiuotas elektronų pernašos skaičius pateiktas įterptuose paveikslėliuose.

Au/C_{Ad} ir AuCeO₂/C_{Ad} katalizatorių LSV kreivės, esant 1600 apm, buvo palygintos su Pt/C katalizatorium, kur Pt įkrova yra 0,071 mg Pt cm⁻² ir pateiktos 28 pav. Esant Pt katalizatoriui DRR pradžios potencialo vertė yra 0,95 V ir yra didesnė, nei esant Au/C_{Ad} (0,78 V) ir AuCeO₂/C_{Ad} (0,82 V) katalizatoriams.

Vis dėlto, esant AuCeO₂/C_{Ad} katalizatoriui stebimos didesnės srovės tankio vertės mišrios kinetinės difuzijos srityje nei esant Au/C_{Ad} katalizatoriui. Taigi galime manyti, kad CeO₂ pridėjimas į katalizatorių padidina jo aktyvumą deguonies redukcijos reakcijai. Tiek Au/C_{Ad}, tiek AuCeO₂/C_{Ad} katalizatorių DRR srovės tankio vertės buvo normalizuotos pagal elektrochemiškai aktyvų Au nanodalelių paviršiaus plotą ir Au įkrovą esant 0,75 V potencialui ir 1600 apm greičiui (28 b pav.). Kaip matyti iš

pateiktų paveikslų, esant $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatoriui masės ir specifinis aktyvumai yra atitinkamai 1,6 ir 6 kartus didesni lyginant su $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatoriumi (28 b pav.). Gauti duomenys patvirtina sinergetinį efektą tarp Au ir CeO_2 . Nors mišrios kinetinės difuzijos srovės tankio vertės nėra mažos, tačiau pradžios potencialo vertė turėtų būti bent 0,1 V teigiamesnė tam, kad deguonies redukcija reakcija būtų efektyvi. Tirtų $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ ir $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatorių stabilumas buvo įvertintas atlikus chronoamperometrinius matavimus, esant 0,5 V potencialui pagal RHE, eksperimentą tęsiant 1900 s (28 c pav.). Matoma, kad praėjus maždaug 200 s nuo eksterimento pradžios, srovės tankio vertė nusistovi ir kinta nežymiai. 28 c' paveiksle pavaizduotos visų tirtų katalizatorių normalizuotų chronoamperometrinių DRR kreivių srovės tankio vertės (%) praėjus 200 s. Matyti, kad per 30 min $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$, $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ ir Pt/C katalizatoriai išlaiko 82,2, 78,5 ir 80,1 % srovės tankio atitinkamai nuo jų pradinių srovės tankio verčių. Tai parodo, kad mūsų susintetinti $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ ir $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatoriai savo stabilumu prilygsta komerciniam Pt/C katalizatoriui DRR reakcijai šarminėje terpėje.

Palyginus mūsų tirtų katalizatorių elektrokatalizinį aktyvumą etilenglikolio oksidacijos ir deguonies redukcijos reakcijoms su literatūroje pateiktais Au ir CeO_2 katalizatoriais, matyti, kad mūsų susintetintas $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatorius pasižymi didesniu aktyvumu etilenglikolio oksidacijai (6 lentelė).



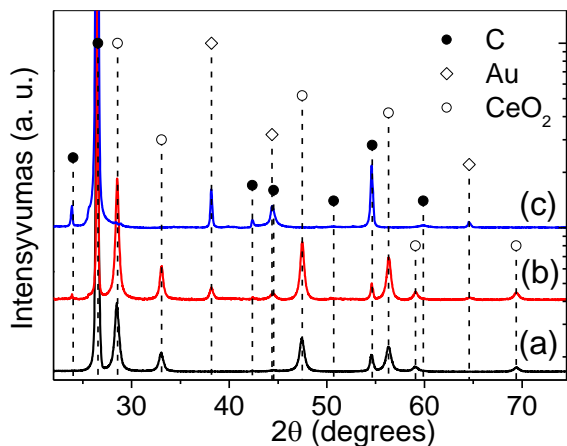
28 pav. Au/C_{Ad}, AuCeO₂/C_{Ad} ir Pt/C katalizatorių LSV kreivės užrašytos O₂-prisotintame 0,1 M NaOH tirpale esant 1600 apm (a). Au/C_{Ad} ir AuCeO₂/C_{Ad} masės ir specifinio aktyvumų, gautų iš LSV kreivių esant 0,75 V potencialui, stulpelinės diagramos (b). Au/C_{Ad}, AuCeO₂/C_{Ad} ir Pt/C katalizatorių CA kreivės, užrašytos O₂-prisotintame 0,1 M NaOH tirpale, esant 0,5 V potencialui (c). Įterptinis grafikas c' vaizduoja visų tirtų katalizatorių chronoamperometrinių atsaką (procentinį srovės tankio pokytį per laiką).

6 lentelė. Tirtų katalizatorių DRR pradžios potencialo verčių bei etilenglikolio oksidacijos srovės tankio verčių palyginimas su pateiktais literatūroje.

Katalizatorius	DRR		(CH ₂ OH) ₂ oksidacija		Šaltinis
	E _{pradžios} , V vs. RHE	Elektrolitas	j _{smaitė 1} , mA cm ⁻²	Elektrolitas	
Au/C _{Ad}	0,78	0,1 M	13,81	0,5 M NaOH + 1 M (CH ₂ OH) ₂	Šiame darbe
AuCeO ₂ /C _{Ad}	0,82	NaOH	34,99		
Pd/Au	0,86	0,1 M NaOH	-	-	[192]
CeO ₂ /MnO ₂	0,92	0,1 M KOH	-	-	[130]
Au-RGO	0,93	1 M KOH	-	-	[193]
Au nanodendritai	0,88				
Au/RGO	-	-	16,6	0,5 M NaOH + 0,1 M (CH ₂ OH) ₂	[194]
Au	-	-	6,7	0,5 M NaOH + 0,1 M (CH ₂ OH) ₂	[195]
PtCeO ₂ (4:1)/C	-	-	9,8	1 M KOH + 1 M (CH ₂ OH) ₂	[196]
PtCeO ₂ (2:1)/C	-	-	15,1		
PtCeO ₂ (1.3:1)/C	-	-	19,2		
PtCeO ₂ (1:1)/C	-	-	14,7		

3.4. Au/C_{MW} ir AuCeO₂/C_{MW} katalizatorių charakterizavimas ir elektrokatalizinių savybių tyrimas alkoholių oksidacijos ir deguonies redukcijos reakcijoms

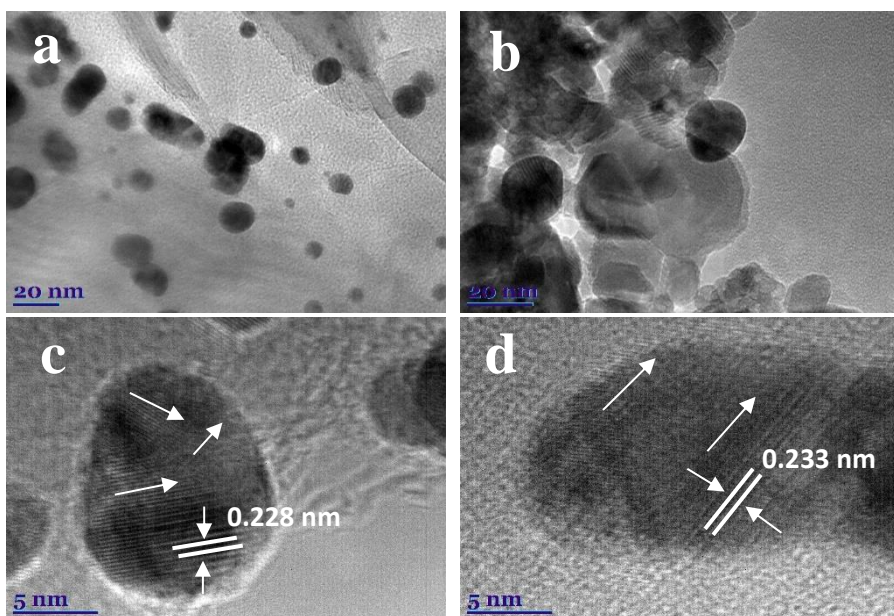
Atlikus tyrimus naudojant adsorbcijos būdu gautus Au/C ir AuCeO₂/C katalizatoriais buvo nuspęsta susintetinti Au/C ir AuCeO₂/C katalizatorius, taikant sintezės mikrobangomis metodą. Taigi šiuo metodu buvo susintetinti AuCeO₂/C_{MW}, Au/C_{MW} ir CeO₂/C_{MW} katalizatoriai. 29 pav. vaizduoja minėtų katalizatorių XRD rentgenogramas.



29 pav. Susintetintų CeO₂/C_{MW} (a), AuCeO₂/C_{MW} (b) ir Au/C_{MW} (c) katalizatorių rentgenogramos.

AuCeO₂/C_{MW} ir Au/C_{MW} rentgenogramose (29 a, b pav.) stebimos difrakcijos smailės ties $2\theta = 38,18^\circ$, $44,39^\circ$ ir $64,58^\circ$, atitinkančios (111), (200) ir (220) kristalografines plokštumas, kurios priskiriamos kubinės gardelės Au, abiejuose katalizatoriuose. Pateiktose AuCeO₂/C_{MW} ir CeO₂/C_{MW} katalizatorių difraktogramose (29 a, b pav.) stebimos difrakcinės smailės ties $2\theta = 38,18^\circ$, $44,39^\circ$ ir $64,58^\circ$, kurios siejamos su (111), (200), (220), ir (311) kristalografinėmis plokštumomis, būdingomis kubinės struktūros CeO₂ oksidui. Iš XRD duomenų, Halder-Wagner metodu apskaičiuotas Au kristalitų dydis buvo $9,3 \pm 0,6$ nm Au/C_{MW} katalizatoriuje (29 c pav.) ir $3,6 \pm 0,4$ nm AuCeO₂/C_{MW} katalizatoriuje (29 b pav.). Teorinės Au ir CeO₂ gardelių konstantos lygios $A - 4,0786 \text{ \AA}$ ir $A - 5,4113 \text{ \AA}$, atitinkamai. (29 a pav.). Tirtuose AuCeO₂/C_{MW} ir CeO₂/C_{MW} katalizatoriuose Au ir CeO₂ kristalinių gardelių konstantų pokyčiai nėra stebimi, todėl galima teigti, kad AuCeO₂/C_{MW} katalizatoriuje kietieji AuCe tirpalai nesusiformavo.

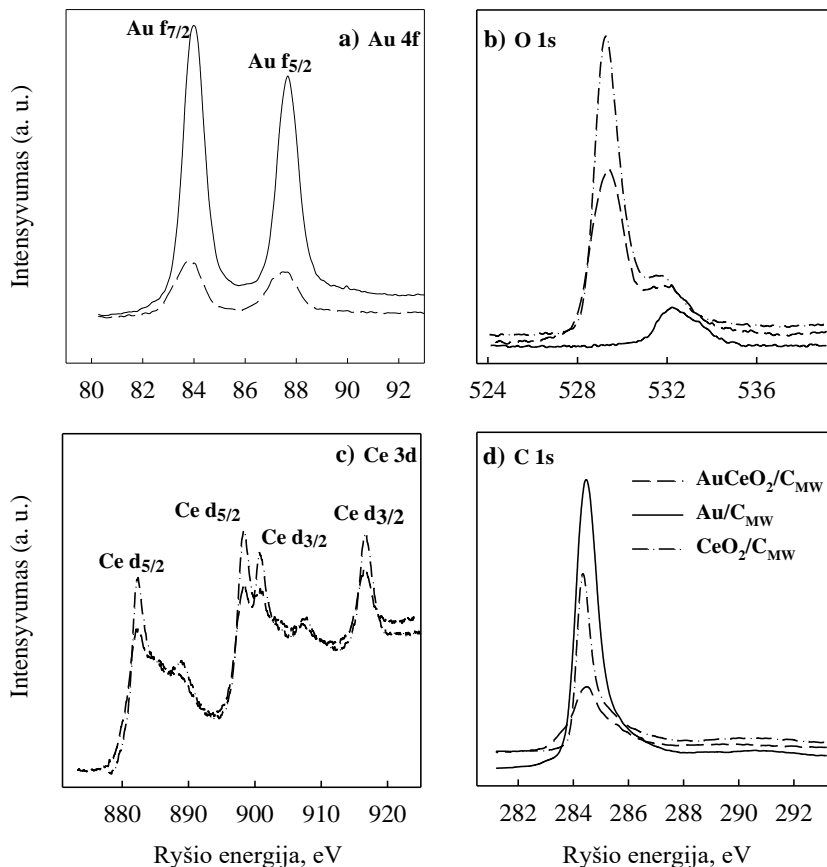
TEM paveiksluose matyti, kad Au/C_{MW} (30 a pav.) ir AuCeO₂/C_{MW} (30 b pav.) katalizatoriuose sferinės Au nanodalelės yra tolygiai pasiskirsčiusios ant anglies ir CeO₂/C pagrindų, o apskaičiuotas Au nanodalelių dydis yra maždaug 20 nm. Didelės rezoliucijos TEM (HRTEM) paveikslai parodo, kad Au nanodalelės sudarytos iš keletos skirtingai orientuotų kristalitų (30 c, d pav.). Taip pat stebimos polikristalinės struktūros Au nanodalelės su 0,23 nm tarpais kristalinėje gardelėje, kas būdinga (111) Au plokštumai [196].



30 pav. Au/C_{MW} (a, c) ir AuCeO₂/C_{MW} (b, d) katalizatorių TEM ir HRTEM vaizdai.

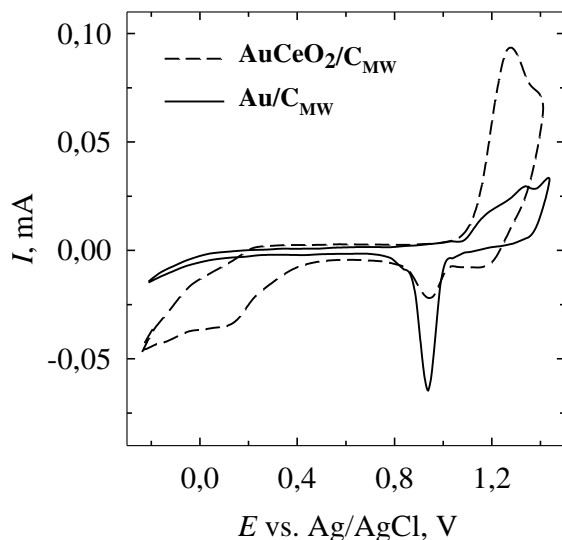
31 paveikslas vaizduoja Au/C_{MW} (ištinė linija), AuCeO₂/C_{MW} (brūkšninė linija) ir CeO₂/C_{MW} (taškinė-brūkšninė linija) katalizatorių XPS spektrus. XPS spektrų ryšio energijos vertės smailėse ir elementinė tirtų katalizatorių sudėtis yra pateikta 7 lentelėje. Au/C_{MW} ir AuCeO₂/C_{MW} katalizatorių Au 4f spektras (31 a pav.) rodo dubletus siejamus su 4f_{7/2} ir 4f_{5/2} elektroninėmis konfigūracijomis. Ryšio energijos verčių skirtumas 4f_{7/2} ir 4f_{5/2} smailėms yra 3,2 eV, kas rodo, jog Au yra metalinėje fazėje (31 a pav.) [197, 198]. Akivaizdu, jog Au/C_{MW} katalizatoriaus XPS spektre esanti O 1s smailė, stebima ties ryšio energijos verte 532,22 eV yra siejama su adsorbuotais ant paviršiaus O₂, H₂O ir CO₂ (31 b pav.). CeO₂/C_{MW} ir AuCeO₂/C_{MW} O 1s spektruose, ryšio energijos vertė 529,62 eV yra siejamas su kristalinės gardelės deguonimi (31 b pav.), o mažo intensyvumo ryšio energijos smailė

ties 532,22 eV yra priskirta O₂, H₂O ir CO₂ adsorbuotiems ant paviršiaus. (31 b pav.) [199]. Tiek CeO₂/C_{MW} tiek AuCeO₂/C_{MW} katalizatoriams Ce 3d spektro ryšio energijos vertės 882,51 – 916,70 eV intervale priskiriamos 3d_{5/2} ir 3d_{3/2} Ce būsenoms, kurios būdingos Ce⁴⁺ (31 c pav.) [200]. 31 d paveiksle pavaizduotas C 1s XPS spektras, o smailės ties 284,49 eV ryšio energijos verte yra siejama su anglimi ir būdinga visiems tirtiems katalizatoriams [201].



31 pav. Au 4f (a), O 1s (b), Ce 3d (c) ir C 1s (d) XPS spektrai Au/C_{MW} ir AuCeO₂/C_{MW} katalizatoriams.

Susintetintų AuCeO₂/C_{MW} ir Au/C_{MW} katalizatorių elektrochemiškai aktyvus Au paviršiaus plotas buvo apskaičiuotas iš ciklinių voltamperogramų užrašytų 0,5 M H₂SO₄ tirpale (32 pav.) [202]. AuCeO₂/C_{MW} ir Au/C_{MW} katalizatoriams nustatytos EAPP vertės yra atitinkamai lygios 0,05 ir 0,19 cm². Nustatytos Au įkrovos yra 71 μg cm⁻² AuCeO₂/C_{MW} ir 78 μg cm⁻² Au/C_{MW} katalizatoriams.



32 pav. AuCeO₂/C_{MW} ir Au/C_{MW} katalizatorių CV-os, užrašytos 0,5 M H₂SO₄ tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s⁻¹ greičiu.

AuCeO₂/C_{MW} ir Au/C_{MW} katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas alkoholių (metanolio, etanolio, etilenglikolio ir glicerolio) oksidacijai šarminėje terpėje buvo tiriamas taikant ciklinę voltamperometriją. Tirtų katalizatorių ciklinės voltamperogramos buvo užrašytos 1 M alkoholio + 0,5 M NaOH tirpaluose, esant 50 mV s⁻² skleidimo greičiui (33 pav.). Visų tirtų katalizatorių oksidacinių kreivių anodinio skleidimo smailės (j_A) stebimos esant 0,1 – 0,65 V potencialui priklausomai nuo naudojamo katalizatoriaus. Šios smailės yra siejamos su alkoholių oksidacija. Toliau oksidacijos srovių vertės staigiai mažėja, dėl besiformuojančių nepilnai oksiduotų CO-tipo junginių, kurie apnuodija ir pasyvuoja elektrodo paviršių. Katodinio skleidimo metu stebimos smailės (j_K) yra susijusios su katalizatorių gebėjimu oksiduoti adsorbuotus tarpinius produktus nuo elektrodo paviršiaus ir atsparumu paviršiaus apsinuodijimui [203-205].

7 lentelė. Au/C_{MW} ir AuCeO₂/C_{MW} katalizatorių elementinė sudėtis nustatyta XPS metodu.

Katalizatorius	Elementai							
	Au 4f		Ce 3d		O 1s		C 1s	
	<i>E_b</i> , eV	at. %	<i>E_b</i> , eV	at. %	<i>E_b</i> , eV	at. %	<i>E_b</i> , eV	at. %
AuCeO ₂ /C	87,46	0,97	916,70	10,32	532,22	31,39	284,49	57,32
	83,76		907,60		529,62			
			898,41					
			882,51					
Au/C	87,66	1,81	-	-	532,22	6,47	284,49	91,72
	83,96							

Anodinio ir katodinio skleidimo srautų tankio verčių santykis (j_A/j_K) yra didesnis už 1, kas rodo katalizatorių atsparumą apsinuodijimui tarpiniais produktais. Naudojant $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorių j_A/j_K santykis yra 4,0, 4,2, 4,3 ir 1,9 atitinkamai metanolio, etanolio, etilenglikolio ir glicerolio tirpaluose. Naudojant $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorių j_A/j_K santykis yra 2,8, 1,9, 1,7 ir 1,5 atitinkamai metanolio, etanolio, etilenglikolio ir glicerolio tirpaluose. Kaip matome, kad esant abiem katalizatoriams visų alkoholių tirpaluose j_A/j_K santykis yra ženkliai didesnis už 1. Tačiau pastebime, kad, atsižvelgiant į j_A/j_K vertes, $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius pasižymi didesniu atsparumu paviršiaus apsinuodijimui, lyginant su $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriumi. Mūsų tirtų katalizatorių alkoholių oksidacijos anodinio skleidimo srautų tankio vertės buvo palygintos su rezultatais randamais literatūroje ir pateiktos 8 lentelėje.

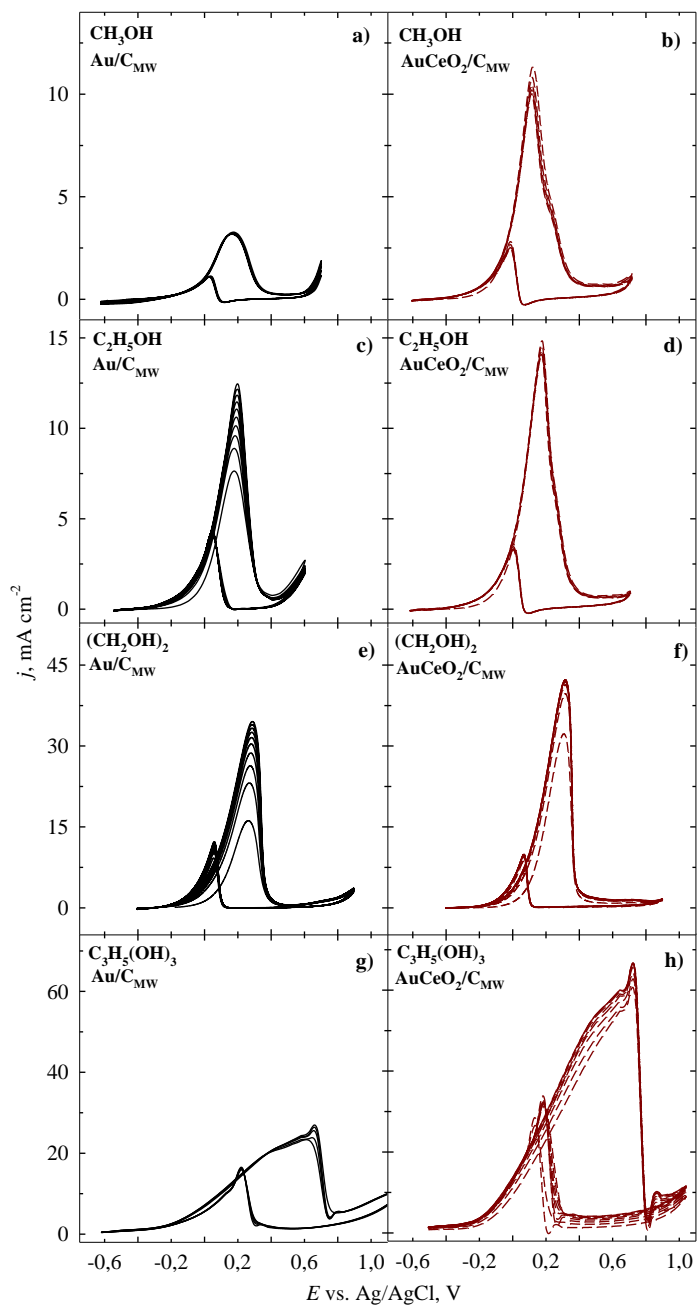
34 paveiksle palygintos tirtų $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ ir $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorių stabilizuotos anodinio skleidimo (34 a-d pav.), masės (34 e-h pav.) ir specifinio (34 j-m pav.) aktyvumų kreivės. Iš 34 a-d paveikslo duomenų matyti, kad esant $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriui visuose alkoholiuose oksidacijos procesas prasideda esant neigiamesnėms potencialo vertėms lyginant su $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriumi. Naudojant $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorių srautų tankio vertės lyginant su $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriumi yra 3,2, 1,9, 2,6 ir 2,7 karto didesnės atitinkamai metanolio, etanolio, etilenglikolio ir glicerolio tirpaluose. Lyginant $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriaus aktyvumą skirtingų alkoholių tirpaluose, etilenglikolio ir glicerolio tirpaluose srautų tankio vertės buvo iki 6 kartų didesnės, nei metanolio ar etanolio tirpaluose, naudojant šį katalizatorių. Palyginus $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ ir $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ su $\text{CeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ pagrindu, apdorotu tokiu pat būdu, kaip ir tirti katalizatoriui, matyti kad $\text{CeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ nepasižymi elektrokataliziniu aktyvumu nė viename tirtame alkoholio tirpale (34 a-d pav.). Tuo tarpu $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ rodo geriausią aktyvumą alkoholių tirpaluose, kas gali būti siejama su sinerginiu efektu tarp CeO_2 ir Au, kas ir sustiprina katalizatoriaus aktyvumą.

Tirtų katalizatorių alkoholių oksidacijos srautų tankio vertės normalizuotos pagal Au įkrovą (masės aktyvumas, $\text{mA mg}_{\text{Au}}^{-1}$) yra pateiktos 34 e-h paveiksluose. $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius pasižymi 2-3 kartus didesniu masės aktyvumu alkoholių oksidacijai, lyginant su $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriumi. Palyginus alkoholių oksidacijos srautų tankio vertes normalizuotas pagal elektrochemiškai aktyvų Au nanodalelių paviršiaus plotą (specifinis aktyvumas, mA cm^{-2}), matyti, kad ir šiuo atveju $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius pasižymi 7-10 kartų didesnėmis srautų tankio vertėmis nei $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius (34 j-m pav.).

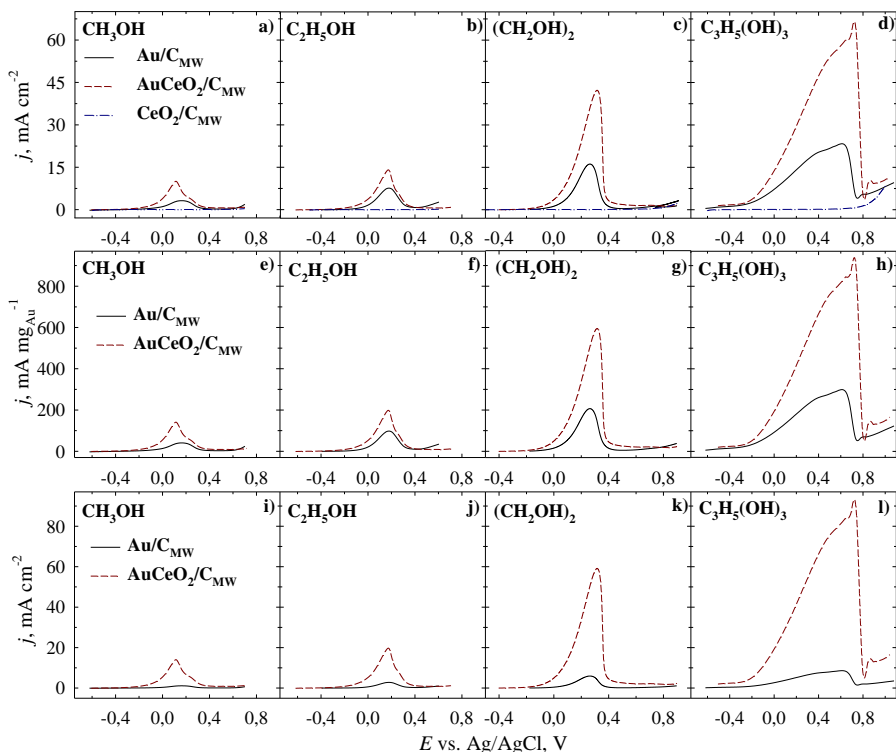
8 lentelė. Tirtų katalizatorių alkoholių oksidacijos srovės tankio verčių palyginimas su pateiktais literatūroje.

Katalizatorius	Tirpalas	j_F , mAcm ⁻²	Šaltinis
AuCeO ₂ /C _{MW}	1 M C ₂ H ₅ OH + 0,5 M NaOH	13,84	Šiame darbe
Au/C _{MW}	1 M C ₂ H ₅ OH + 0,5 M NaOH	7,38	Šiame darbe
Au(poly)	0,1 M C ₂ H ₅ OH + 0,1M KOH	0,45	[206]
Au-PANI	1 M C ₂ H ₅ OH + 0,5 M NaOH	3,50	[207]
Au-PEDOT	1 M C ₂ H ₅ OH + 0,5 M NaOH	1,80	[207]
<hr/>			
AuCeO ₂ /C _{MW}	1 M CH ₃ OH + 0,5 M NaOH	10,00	Šiame darbe
Au/C _{MW}	1 M CH ₃ OH + 0,5 M NaOH	3,16	Šiame darbe
Au	1,5 M CH ₃ OH + 0,1 M KOH	5,96	[208]
Au@Pd	0,5 M CH ₃ OH + 1 M KOH	7,89	[209]
AuNWs	1 M CH ₃ OH + 0,5 M KOH	0,056	[210]
<hr/>			
AuCeO ₂ /C _{MW}	1 M (CH ₂ OH) ₂ + 0,5 M NaOH	42,25	Šiame darbe
Au/C _{MW}	1 M (CH ₂ OH) ₂ + 0,5 M NaOH	16,1	Šiame darbe
AuCeO ₂ /C	1 M (CH ₂ OH) ₂ + 1 M KOH	34,99	[95]
Au/C	0,05 M (CH ₂ OH) ₂ + 1 M KOH	10,00	[211]
Au/RGO	0,1 M (CH ₂ OH) ₂ + 0,5 M NaOH	22,8	[212]
<hr/>			
AuCeO ₂ /C _{MW}	1 M C ₃ H ₈ O ₃ + 0,5 M NaOH	61,93	Šiame darbe
Au/C _{MW}	1 M C ₃ H ₈ O ₃ + 0,5 M NaOH	23,10	Šiame darbe
Au (bulk)	0,1 M C ₃ H ₈ O ₃ + 0,1 M NaOH	15,0	[213]
AuCeO ₂ /PC	1 M C ₃ H ₈ O ₃ + 1 M NaOH	59,0	[196]
Au/PC)	1 M C ₃ H ₈ O ₃ + 1 M NaOH	27,9	[196]
Au/C	1 M C ₃ H ₈ O ₃ + 1 M KOH	20,4	[214]
AuCeO ₂ /C	1 M C ₃ H ₈ O ₃ + 1 M KOH	75,4	[214]

Apibendrinus 34 paveikslo duomenis matyti, kad tiek srovės tankio vertės, tiek masės bei specifinis aktyvumai naudojant skirtingų alkoholių tirpalus, didėja šia seka nuo metanolio iki glicerolio: metanolis < etanolis < etilenglikolis < glicerolis. Taigi, tiek AuCeO₂/C_{MW} tiek Au/C_{MW} katalizatoriai efektyviausiai veikia glicerolio oksidacijai.



33 pav. Ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant Au/C (a, c, e, g) ir AuCeO₂/C (b, d, f, h) katalizatorių 1 M alkoholio + 0,5 M NaOH tirpale, skleidžiant 50 mV s⁻¹ greičiu.

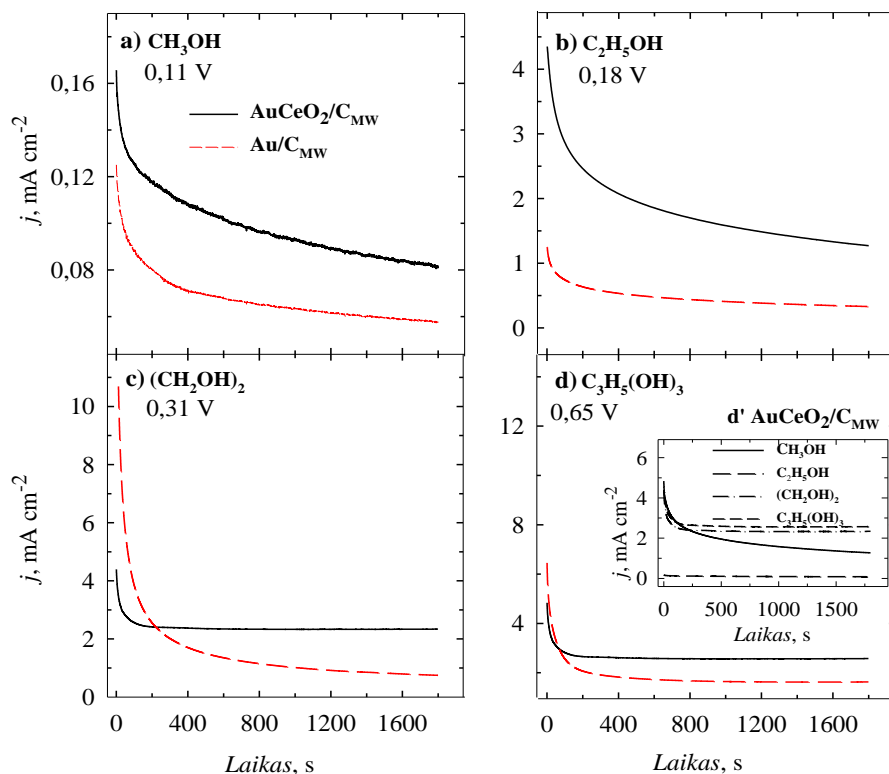


34 pav. Au/C_{MW} ir AuCeO₂/C_{MW} anodinio skleidimo voltamperometrinės kreivės (a-d), masės (e-h) ir specifinis (j-m) aktyvumai, užrašyti 1 M alkoholio + 0,5 M NaOH tirpaluose, skleidžiant 50 mV s⁻¹ greičiu.

AuCeO₂/C_{MW} ir Au/C_{MW} katalizatorių elektrocheminis stabilumas buvo tirtas taikant chronoamperometrijos metodą. CA kreivės buvo užrašytos metanolio, etanolio, etilenglikolio ir glicerolio tirpaluose esant atitinkamai 0,11, 0,18, 0,31 ir 0,65 V potencialo vertėms (35 a-d pav.). Kaip matyti 35 paveiksle, per pirmąsias 5 min alkoholių oksidacijos srovės tankio vertės nežymiai mažėja, kol pasiekia stabilią vertę. Šis srovės tankio vertės mažėjimas per pirmąsias minutes aiškinamas katalizatoriaus apsinuodijimu oksidacijos metu susiformavusiais tarpiniais anglies turinčiais produktais (dažniausiai anglies monoksidu). Tačiau praktiškai šarminėje terpėje ant Au paviršiaus tarpiniai produktai adsorbuojasi pakankamai sunkiai [215]. Taigi labai nežymus CA srovės tankio vertės mažėjimas etilenglikolio ir glicerolio tirpaluose naudojant AuCeO₂/C_{MW} katalizatorių rodo katalizatoriaus atsparumą apnuodijimui (35 c ir d pav.).

Eksperimento pabaigoje, alkoholių oksidacijos srovės tankio vertės buvo apie 2 kartus didesnės esant AuCeO₂/C_{MW} katalizatoriui, nei esant Au/C_{MW} katalizatoriui. Ši tendencija būdinga visų alkoholių tirpaluose. Taigi, galime

manyti, kad CeO_2 padeda sumažinti anglies turinčių junginių kaupimąsi ant elektrodo alkoholiams oksiduojantis. Taip pat naudojant $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorių srovės tankio vertės mažėjimas yra lėtesnis. Šio eksperimento rezultatai parodo, kad $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius yra stabilesnis ir elektrokataliziškai aktyvesnis alkoholių oksidacijai, nei $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius. 35 d' (įterptinis paveikslas) rodo, kad $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriaus stabilumas geresnis etilenglikolio ir glicerolio tirpaluose, nei metanolio ir etanolio.

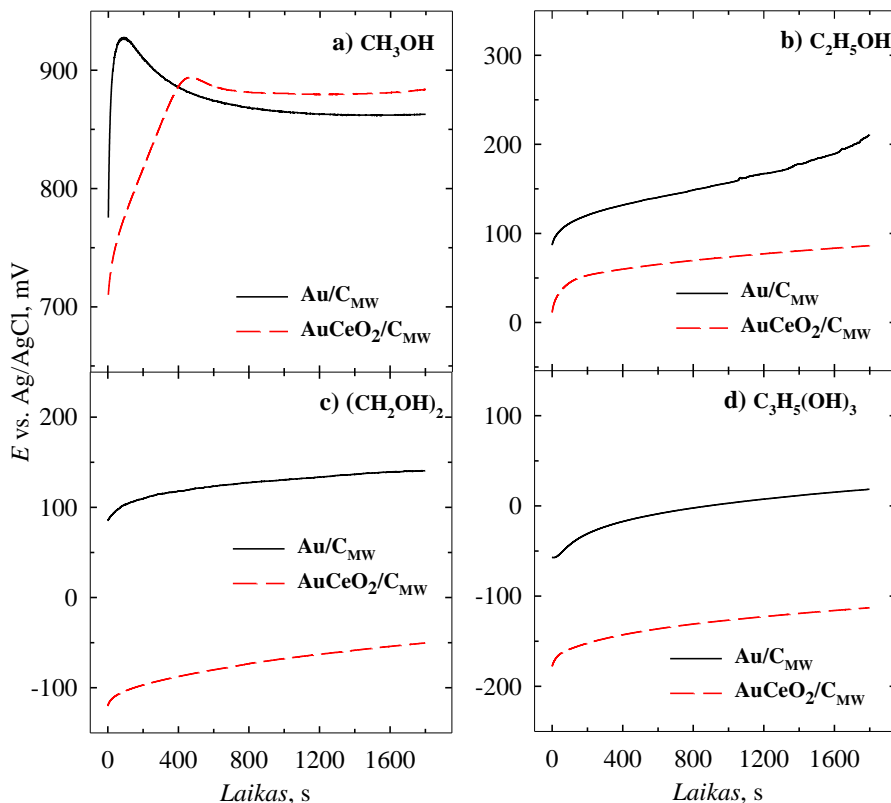


35 pav. Tirtų $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ ir $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorių chronoamperometrinės kreivės, užrašytos 1 M alkoholio + 0,5 M NaOH tirpaluose (a-d). $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ chronoamperometrinių kreivių palyginimas (d').

36 paveiksle pavaizduotos chronopotenciometrinės kreivės (CP), kurios buvo užrašytos metanolio, etanolio, etilenglikolio ir glicerolio tirpaluose esant pastoviai 2 mA cm^{-2} srovės tankio vertei 1900 s, naudojant $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ ir $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius.

Polarizacijos potencialo teigiamėjimas yra siejamas su elektrodo paviršiaus „apsinuodijimu“. Etilenglikolio ir glicerolio tirpaluose (36 c ir d pav.) polarizacijos potencialo teigiamėjimas yra labiau laipsniškas, nei

metanolio ir etanolio tirpaluose (36 a ir b pav.), kur potencialo teigiamėjimas yra staigesnis. Taip pat matyti, kad tiek esant $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$, tiek $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriams, poliarizacijos potencialas greičiau nusistovi ir pasiekia stabilią vertę etilenglikolio ir glicerolio tirpaluose, lyginant su metanolio ir etanolio tirpalais. Reikia pastebėti, kad etilenglikolio ir glicerolio tirpaluose yra mažesnis potencialo verčių skirtumas tarp eksperimento pradžios ir praėjus 30 minučių (36 c ir d pav.).



36 pav. $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ ir $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ chronopotentiometrinės kreivės 1 M alkoholio + 0,5 M NaOH tirpaluose.

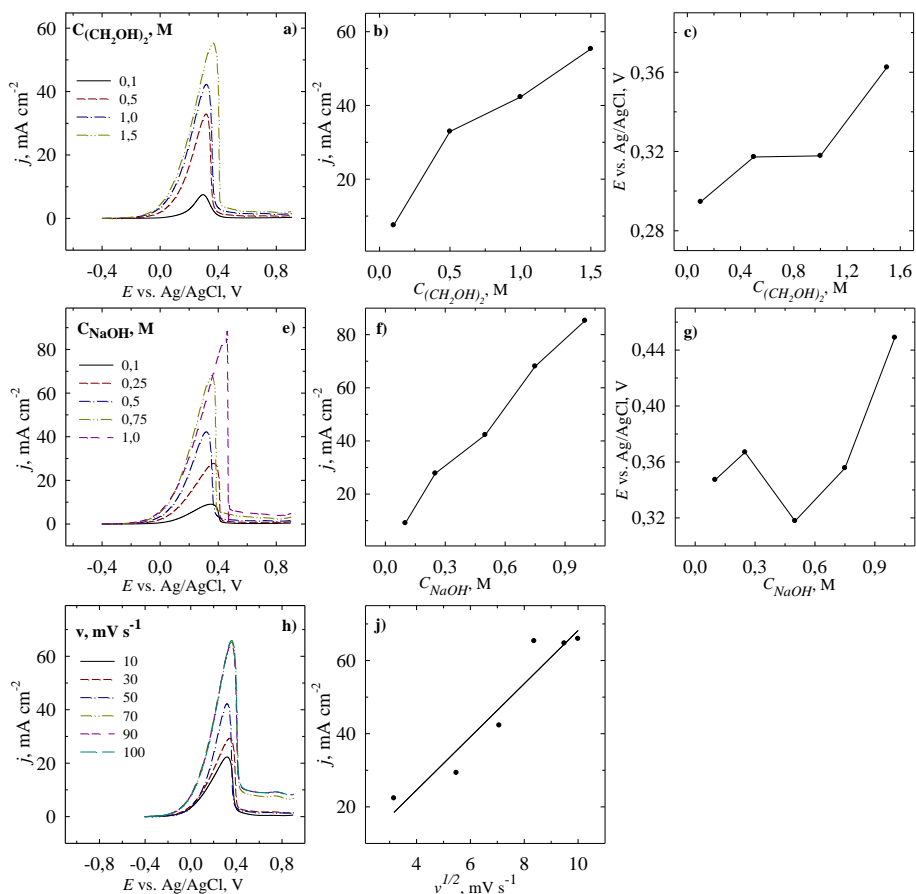
Kadangi $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius parodė didžiausią elektrokatalizinę aktyvumą etilenglikolio ir glicerolio oksidacijai, todėl toliau buvo atliekami šio katalizatoriaus kinetiniai tyrimai šiuose dviejuose tirpaluose. Buvo ištirta $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriaus aktyvumas etilenglikolio ir glicerolio oksidacijai priklausomai nuo skleidimo greičio, alkoholio ir NaOH koncentracijų.

37 ir 38 paveikslai vaizduoja $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriaus CV užrašytas 0,1 – 1,0 M NaOH tirpale ir 0,1 – 1,5 M etilenglikolio ir glicerolio tirpaluose, esant skleidimo greičiui nuo 10 iki 100 mV s^{-1} . Kaip matyti 37 paveiksle,

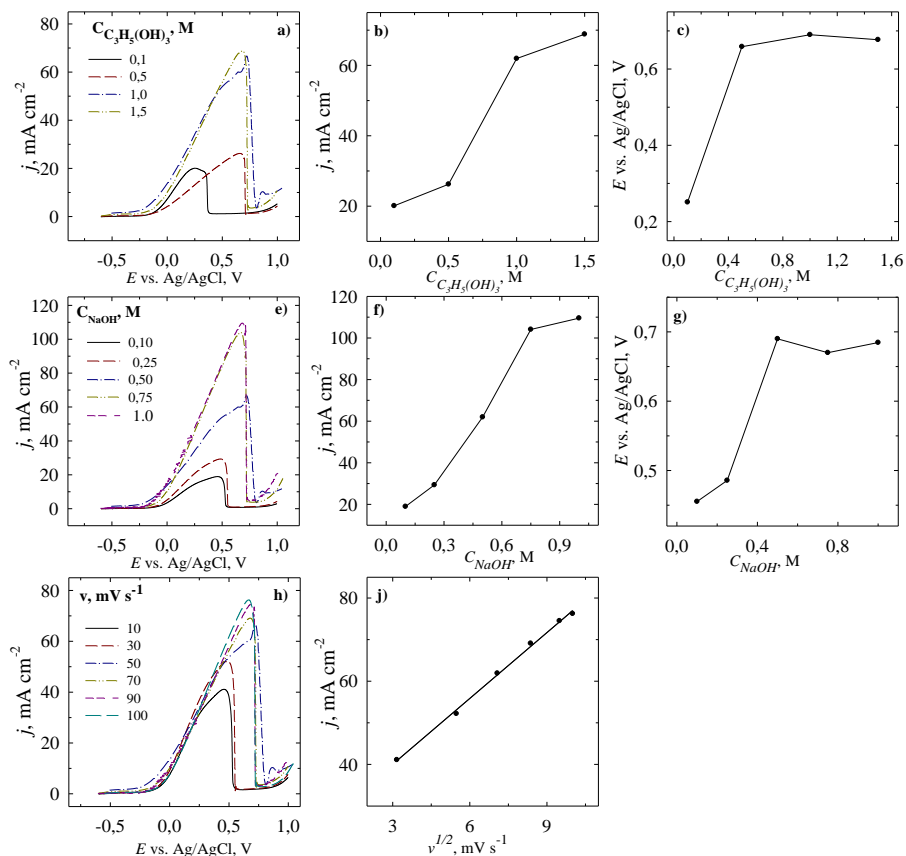
etilenglikolio oksidacijos srovės tankio vertės didėja didėjant etilenglikolio koncentracijai nuo 0,1 iki 1,5 M (NaOH koncentracija pastovi – 0,5 M) (37 a ir b pav.). Taip pat, srovės tankio verčių didėjimas stebimas ir didinant NaOH koncentraciją nuo 0,1 iki 1,0 M (šiuo atveju etilenglikolio koncentracija laikyta pastovi – 1 M) (37 e ir f pav.). Anksčiausiai, t.y. esant neigiamiausiam etilenglikolio oksidacijos pradžios potencialui, oksidacija prasideda 0,5 M NaOH ir 1 M etilenglikolio tirpaluose (37 c ir g pav.). 37 h paveiksle pavaizduotos anodinės etilenglikolio oksidacijos CV kreivės naudojant $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorių, esant skleidimo greičiui nuo 10 iki 100 mV s^{-1} 0,5 M NaOH + 1 M etilenglikolio tirpale. Didžiausia oksidacijos smailės srovės tankio vertė pasiekama esant 50 mV s^{-1} , o toliau didėjant skleidimo greičiui srovės tankio vertė išlieka pastovi (37 h pav.). Taigi linijinės priklausomybės tarp srovės tankio ir skleidimo greičio nėra (37 j pav.).

38 paveiksle pavaizduotos kinetinės kreivės užrašytos esant skirtingoms glicerolio ir NaOH koncentracijoms, bei skirtingam skleidimo greičiui. Didžiausios neigiamos glicerolio oksidacijos smailės potencialo vertės gaunamos 0,5 M NaOH ir 1 M glicerolio tirpaluose (38 c ir g pav.). Matome, kad didėjant glicerolio ar NaOH koncentracijai, didėja ir srovės tankio vertės (38 b ir f). Tiriant srovės tankio priklausomybę, nuo skleidimo greičio, glicerolio oksidacijos atveju, jau yra stebima linijinė priklausomybė tarp skleidimo greičio ir srovės tankio (38 j pav.), iš ko galima spręsti, kad tai yra tipinė difuzijos kontroliuojama reakcija.

$\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius buvo panaudotas kaip anodo medžiaga etilenglikolio ir glicerolio kuro elementuose. 39 paveiksle pateiktos kuro elemento poliarizacijos ir galios tankio kreivės 25 – 55 °C temperatūros intervale. Kuro elemente palaikyta atviros grandinės įtampa esant apie 0,9 V potencialui (39 pav.). TEGVPKE (tiesioginio etilenglikolio-vandenilio peroksido kuro elemento) ir TGVPKE (tiesioginio glicerolio-vandenilio peroksido kuro elemento) elektrocheminiai parametrai naudojant $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorių pateikti 9 lentelėje. Kaip matyti pateiktuose rezultatuose, abiejuose kuro elementuose galios tankio vertės didėja, didėjant temperatūrai. 25 °C temperatūroje TGVPKE pasiekta galios tankio vertė (13,87 mW cm^{-2}) yra apie 2 kartus didesnė, nei TEGVPKE (6,70 mW cm^{-2}) (9 lentelė). Galios tankio vertės, kurios buvo pasiektos šiame eksperimente, buvo didesnės nei aprašytos literatūroje [216-218].

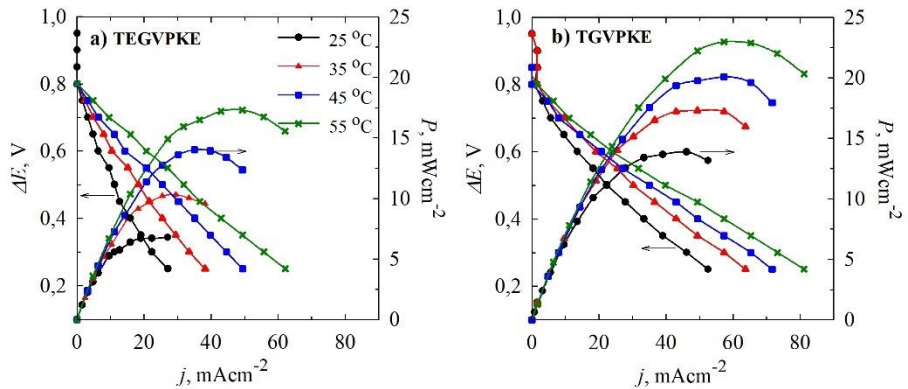


37 pav. AuCeO₂/C_{MW} elektrokatalitinio aktyvumo priklausomybė nuo (a-c) (CH₂OH)₂ koncentracijos, NaOH koncentracija 0,5 M; (e-g) nuo NaOH koncentracijos, (CH₂OH)₂ koncentracija 1M; (h-j) nuo skleidimo greičio.



38 pav. AuCeO₂/C_{MW} elektrokatalitinio aktyvumo priklausomybė nuo (a-c) C₃H₅(OH)₃ koncentracijos, NaOH koncentracija 0,5 M; (e-g) nuo NaOH koncentracijos, C₃H₅(OH)₃ koncentracija 1 M; (h-j) nuo skleidimo greičio.

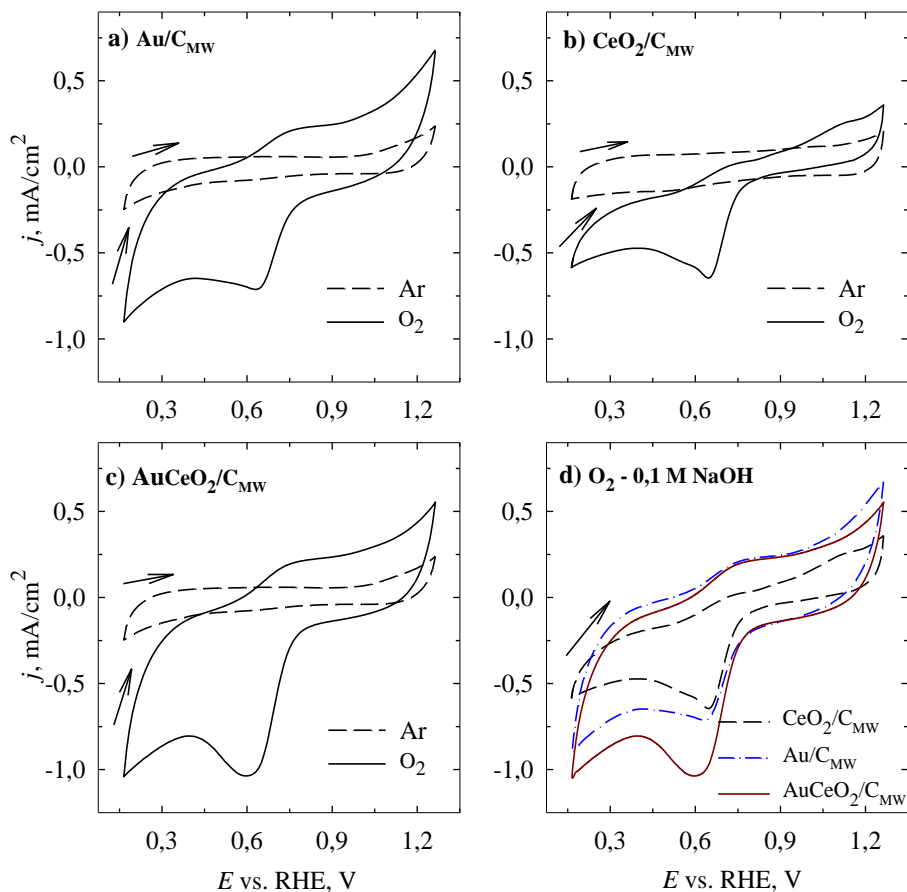
Toliau buvo tirtas paruoštų AuCeO₂/C_{MW}, Au/C_{MW} ir CeO₂/C_{MW} katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas DRR. Pirmiausiai buvo užrašytos CV-os Ar ar O₂ prisotintuose 0,1 M NaOH tirpaluose (40 pav.). Kaip matyti 40 a-c pav. visi tirti katalizatoriai parodė akivaizdžias DRR kreives, O₂ prisotintame tirpale, nors ir skirtingas deguonies redukcijai būdingas potencialo vertes, bei skirtingas srovės tankio vertes. Didžiausiu teigiamu DRR pradžios potencialu pasižymėjo AuCeO₂/C_{MW} katalizatorius, lyginant su Au/C_{MW} ir CeO₂/C_{MW} katalizatoriais (40 d pav.).



39 pav. Celės poliarizacijos ir galios tankio kreivės TEGVPKE (a) ir TGVPKE (b) kuro elementuose, esant skirtingai temperatūrai, naudojant $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorių kaip anodą. Anolitas - 1 M + $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ arba $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ + 4 M NaOH, katolitas - 5 M H_2O_2 + 1,5 M HCl.

9 lentelė. TEGVPKE ir TGVPKE elektrocheminiai parametrai, anodu naudojant $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorių.

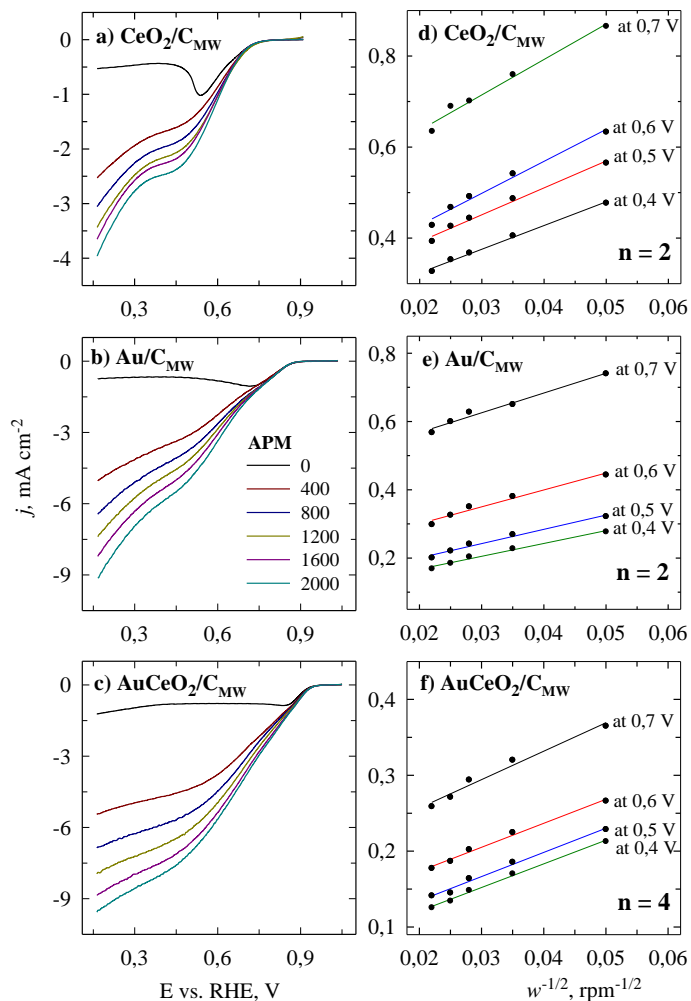
T °C	Galios tankis, mW cm^{-2}	Srovės tankis, mA cm^{-2}	Celės įtampa, V
Etilenglikolio – vandenilio peroksido kuro elementas			
25	6,70	22,29	0,30
35	10,32	29,45	0,35
45	14,03	35,02	0,40
55	17,30	49,35	0,35
Glicerolio – vandenilio peroksido kuro elementas			
25	13,87	46,16	0,30
35	17,29	49,35	0,35
45	20,08	57,31	0,35
55	22,96	57,31	0,40



40 pav. Au/C_{MW}, CeO₂/C_{MW} ir AuCeO₂/C_{MW} katalizatorių ciklinės voltamperogramos, užrašytos Ar arba O₂ prisotintame 0,1 M NaOH tirpale (a-c), esant 5 mV s⁻¹ skleidimo greičiui ir 0 apm. Tirtų katalizatorių ciklinių voltamperometrinių kreivių palyginimas O₂ prisotintame 0,1 M NaOH tirpale (d).

Po šių matavimų buvo užrašytos linijinio skleidimo voltamperogramos O₂ prisotintame 0,1 M NaOH tirpale, skleidžiant potencialą į katodinę pusę nuo 1,0 V iki 0,2 V pagal RHE, esant 5 mV s⁻¹ skleidimo greičiui, sukant elektrodą nuo 400 iki 2000 apm (41 pav.). Gautas DRR kreivės sutampa su aprašytais literatūroje, kur DRR vyksta tarp 0,7 ir 0,9 V potencialų (41 a-c pav.) [219]. Iš gautų DRR polarizacijos kreivių buvo apskaičiuotos K-L kreivės kiekvienam katalizatoriui (41 d-f pav.). Matyti, kad yra linijinė priklausomybė tarp srovės tankio j^{-1} ir sukimo greičio $\omega^{-1/2}$, rodanti DRR kinetinę priklausomybę esant skirtingoms potencialų vertėms (0,4 – 0,7 V). CeO₂/C_{MW} ir Au/C_{MW} katalizatoriams apskaičiuotas elektronų pernašos

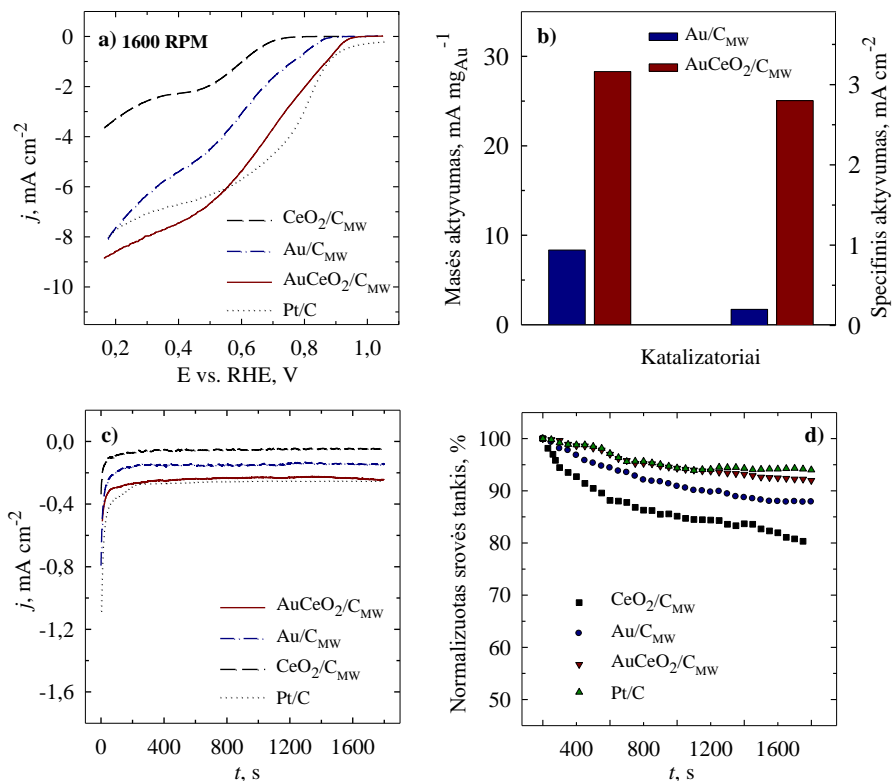
skaičius (n) yra apie 2, kas rodo, kad esant šiems katalizatoriams DRR vyko dalyvaujant 2 elektronams ir O_2 redukovosi iki HO_2^- ir OH^- [219]. Tuo tarpu $AuCeO_2/C_{MW}$ katalizatoriui apskaičiuotas n buvo apie 3,8, kas rodo, kad DRR dalyvavo $4 e^-$ ir O_2 tiesiogiai redukovosi iki H_2O [219].



41 pav. CeO_2/C_{MW} , Au/C_{MW} ir $AuCeO_2/C_{MW}$ katalizatorių LSVs, užrašytos O_2 prisotintuose 0,1 M H_2SO_4 tirpaluose (a, b, c) ir K-L kreivės (d, e, f).

42 paveiksle pateiktos LSV kreivės, užrašytos O_2 prisotintame 0,1 M NaOH tirpale, sukant elektrodą 1600 apm greičiu bei su masės ir specifinio aktyvumų palyginimas (42 a, b pav.). 38 c ir d paveiksluose pateiktos DRR chronoamperometrinės kreivės. Tirti katalizatoriai buvo palyginti su komerciniu Pt/C katalizatoriumi, kuriame Pt įkrova 0,071 mg Pt cm^{-2} .

Apžvelgiant 42 a paveikslą, matome, kad $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriaus DRR pradžios potencialo vertė (0,96 V) sutampa su gamyklinio Pt/C DRR pradžios potencialo verte. Tuo tarpu, naudojant $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ ir $\text{CeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$, deguonies redukcija prasideda esant atitinkamai 0,88 ir 0,75 V potencialams. Verta paminėti, kad naudojant $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ ir $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius, kurie suformuoti naudojant sintezės mikrobangomis metodą, DRR pradžios potencialų vertės yra teigiamesnės, nei naudojant anksčiau aprašytus $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ (0,80 V) [219] ir $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ (0,88 V) katalizatorius [219]. 42 b paveiksle palyginti $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ ir $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorių masių ir specifiniai aktyvumai apskaičiuoti iš LSV kreivių, esant 0,8 V potencialui ir sukant elektrodą 1600 apm. Kaip matyti iš gautų duomenų, $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius pasižymi apie 3,5 karto didesniu masės ir 12 kartų didesniu specifiniu aktyvumais, nei $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius. $\text{CeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$, $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ ir $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorių stabilumas buvo įvertintas atliekant chronoamperometrinius matavimus esant pastoviai 0,55 V potencialo vertei 1900 s (42 c pav.). Pirmąsias 100-200 s yra stebimas srovės tankio mažėjimas, naudojant visus tris katalizatorius. Po maždaug 200 s, srovės tankio vertės nusistovi ir tampa pastovios iki eksperimento pabaigos (42 c pav.). 42 d paveiksle pavaizduotos normalizuotos tirtų katalizatorių DRR srovės tankio vertės (procentinė srovės tankio išraiška nuo laiko) praėjus 200 s nuo eksperimento pradžios. Buvo nustatyta, kad naudojant komercinį Pt/C, $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$, $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ ir $\text{CeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius, srovės tankio vertės išlaiko atitinkamai 94,0, 92,0, 87,0 ir 80 % nepakitusios per visą eksperimento laiką, išlaikant pastovų 0,55 V potencialą. Tai rodo, kad susintetintas $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius pasižymi pakankamai aukštu stabilumu DRR šarminėje terpėje, netgi lyginant jį su komerciniu Pt/C katalizatoriumi. Apibendrinant, galime daryti išvadą, kad Au ir CeO_2 sąveika, aiškinama sinerginiu efektu tarp metalo ir metalo oksido, $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriaus elektrokatalizinį aktyvumą bei pagerina DRR efektyvumą lyginant su $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ ir $\text{CeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriais.



42 pav. $\text{CeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$, $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$, $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ ir Pt/C katalizatorių linijinio sklaidimo voltamperometrinių kreivių, užrašytų O_2 prisotintame 0,1 M NaOH tirpale, esant 5 mV s^{-1} sklaidimo greičiui ir 1600 apm, palyginimas (a); $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ ir $\text{AuCeO}_2/\text{CMW}$ katalizatorių masės ir specifinio aktyvumų palyginimas, esant 0,8 V potencialo vertei (b); tirtų katalizatorių chronoamperometrinės kreivės, užrašytos esant 0,55 V potencialui O_2 prisotintame 0,1 M NaOH tirpale (c); chronoamperometrinės kreivės perskaičiuavus srovės tankio vertes per eksperimento laiką (%) (d).

3.5. Rezultatų apibendrinimas

Šiame skyriuje pateikiame visų šiame darbe susintetintų ir tirtų katalizatorių aktyvumo DRR ir alkoholių oksidacijai palyginimą (10 lentelė). Iš pateiktų duomenų matyti, kad didžiausiu aktyvumu šarminėje terpėje DRR pasižymėjo Pt turintis PtCoNb₂O₅/GR katalizatorius, kurio DRR pradžios potencialo vertė buvo 1,0 V. Au turinčiuose katalizatoriuose didžiausiu aktyvumu pasižymėjo AuCeO₂/C_{MW} katalizatorius, kurio DRR pradžios potencialo vertė 0,96 V. Visi Au turintys katalizatoriai išsirykiuotų eilėje DRR pradžios potencialo neigiamėjimo tvarka t.y. nuo aktyviausio iki mažiausiai aktyvaus AuCeO₂/C_{MW} < Au/C_{MW} < AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} < AuCo₃O₄/C_{MW} < AuCo₃O₄/C_{IMP} < AuCeO₂/C_{Ad} < Au/C_{MW}.

Apžvelgiant tirtų, Au turinčių katalizatorių aktyvumą alkoholių oksidacijos reakcijai, matome, kad katalizatorių aktyvumas priklauso nuo sintezės sąlygų ir naudojamo alkoholio, tačiau dauguma atvejų, Au turintys katalizatoriai didžiausiu aktyvumu pasižymėjo etilenglikolio ir glicerolio oksidacijai.

Vertinant katalizatorių perspektyvumą, manome, kad plačiausiai pritaikomas ir mažiausiai gamybos kaštų reikalaujantis būtų AuCeO₂/C_{MW} katalizatorius, kuris galėtų būti naudojamas tiek kaip katodo, tiek kaip anodo medžiaga kuro elementuose.

10 lentelė. Šiame darbe tirtų katalizatorių palyginimas.

Katalizatorius	DRR, E_{pr} , V vs. RHE	Tirpalas	j_A , mAcm ⁻²	Tirpalas
Pt/GR	0,86	0,5 M H ₂ SO ₄	-	-
	0,92	0,1 M NaOH		
PtCoNb ₂ O ₅ /GR	0,93	0,5 M H ₂ SO ₄	-	-
	1,0	0,1 M NaOH		

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP-MW}}$	0,830	0,1 M NaOH	-	-
$\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}}$	0,830	0,1 M NaOH	-	-
$\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$	0,880	0,1 M NaOH	-	-
$\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$	0,850	0,1 M NaOH	-	-
$\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$	0,78	0,1 M NaOH	13,81	1M $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ + 0,5 M NaOH
$\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$	0,82	0,1 M NaOH	34,99	1M $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ + 0,5 M NaOH
$\text{CeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$	0,75	0,1 M NaOH	-	-
$\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$	0,88	0,1 M NaOH	7,38 3,16 16,1 23,10	1 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 0,5 M NaOH 1 M CH_3OH + 0,5 M NaOH 1 M $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ + 0,5 M NaOH 1 M $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ + 0,5 M NaOH
$\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$	0,96	0,1 M NaOH	13,84	1 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 0,5 M NaOH

			10,0	1 M CH ₃ OH + 0,5 M NaOH
			42,25	1 M (CH ₂ OH) ₂ + 0,5 M NaOH
			61,93	1 M C ₃ H ₈ O ₃ + 0,5 M NaOH

IŠVADOS

1. Naudojant sintezės mikrobangomis, impregnavimo ir adsorbcijos metodus, susintetinti $\text{PtCoNb}_2\text{O}_5/\text{GR}$, $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}}$, $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$, $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$, $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ ir $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriai, kuriuose, atlikus ICP-OES analizę, nustatyti tauriojo metalo kiekiai, atitinkamai lygūs: $86 \mu\text{g Pt cm}^{-2}$ $\text{PtCoNb}_2\text{O}_5/\text{GR}$ ir Pt/GR katalizatoriuose, nuo 184 iki $231 \mu\text{g Au cm}^{-2}$ $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ katalizatoriuose, 56 ir $81 \mu\text{g Au cm}^{-2}$ $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ ir $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatoriuose bei 78 ir $71 \mu\text{g Au cm}^{-2}$ $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ ir $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatoriuose.
2. Atlikus TEM analizę ir apskaičiavus nusodintų Pt ir Au dalelių dydį katalizatoriuose, nustatyta, kad panaudojant metalo oksidus katalizatorių gamybai formuojasi mažesnės tauriojo metalo dalelės, lyginant su gryno metalo katalizatoriais. Atliktų XRD ir XPS tyrimų duomenys koreliuoja tarpusavyje ir patvirtina katalizatoriuose esant metalo oksidus bei taurųjį metalą. Tuo pačiu SEM analizė patvirtina Pt ir Au dalelių formavimąsi ant metalo oksido/anglies ir anglies paviršių.
3. Atlikus visų tirtų katalizatorių deguonies redukcijos matavimus nustatyta, kad visais atvejais metalo oksido turintys katalizatoriai pasižymi didesniu elektrokataliziniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai bei iki keletu kartų didesniais masės ir specifiniais aktyvumais, lyginant su gryno metalo katalizatoriais. Didžiausiu aktyvumu šarminėje terpėje deguonies redukcijos reakcijai pasižymėjo Pt turintis $\text{PtCoNb}_2\text{O}_5/\text{GR}$ katalizatorius, kurio deguonies redukcijos reakcijos pradžios potencialo vertė buvo 1,0 V. Au turinčiuose katalizatoriuose didžiausiu aktyvumu pasižymėjo $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ katalizatorius, kurio deguonies redukcijos reakcijos pradžios potencialo vertė lygi 0,96 V. Šie du katalizatoriai prilygo gamykliniam Pt/C katalizatoriui, kurio deguonies redukcijos reakcijos pradžios potencialo vertė lygi 0,95 V.
4. Nustatyta, kad tirti AuCeO_2/C katalizatoriai pasižymi didesniu elektrokataliziniu aktyvumu alkoholių oksidacijos reakcijai, lyginant su Au/C katalizatoriais. Ištirta, kad naudojant $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatorių etilenglikolio oksidacija prasideda esant apie 0,1 V neigiamesnei potencialo vertei, nei naudojant $\text{Au}/\text{C}_{\text{Ad}}$ katalizatorių. Nustatyta, kad $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ didžiausiu aktyvumu pasižymi glicerolio oksidacijai ir jo aktyvumas alkoholių tirpaluose mažėja šia

seka: glicerolis > etilenglikolis > etanolis > metanolis. Visų alkoholių tirpaluose AuCeO₂/C katalizatoriai pasižymi iki keletu kartų didesniais masės ir specifiniais aktyvumais, lyginant su Au/C katalizatoriais.

5. Nustatyta, kad AuCeO₂/C_{MW} katalizatorių panaudojus kaip anodo medžiagą TEGVPKE ir TGVPKE kuro elementų prototipuose, TGVPKE pasiekta galios tankio vertė (13,87 mW cm⁻²) yra apie 2 kartus didesnė, nei TEGVPKE (6,70 mW cm⁻²). Galios tankio vertės, kurios buvo pasiektos šiame eksperimente, buvo didesnės nei aprašytos literatūroje.
6. Apibendrinant gautus duomenis galime daryti išvadą, kad didesnę elektrokatalizinį metalo oksido turinčių katalizatorių aktyvumą lemia sinerginis efektas tarp metalo oksido ir tauriojo metalo, esančių katalizatoriuje. Vertinant visų darbe susintetintų ir apžvelgtų katalizatorių perspektyvumą, manome, kad plačiausiai pritaikomas ir mažiausiai gamybos kaštų reikalaujantis būtų AuCeO₂/C_{MW} katalizatorius, kuris galėtų būti naudojamas kaip elektrokatalizinė medžiaga kuro elementuose.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. https://www.adeltd.co.uk/blog/National_Grid_cuts_new_power_plant_forecast_by_more_than_half.php (žr. 2020-12-04)
2. <https://www.slideserve.com/noelani-eaton/fuel-cell-overview>(žr. 2020-12-04)
3. <https://www.walmart.com/ip/New-Dell-Laptop-NVIDIA-i7-8750H-GTX-Windows-Touch-Pro-4GB-UHD-1050Ti-Anti-Reflective-4K-XPS-10-GDDR5-15-8th-9570-Gen-core-2018-6-Thunderbolt-Gaming-1/481183800> (žr. 2020-12-04)
4. <https://docplayer.net/47377637-Soldier-and-man-portable-fuel-cell-evaluation-and-field-testing.html> (žr. 2020-12-04)
5. <https://www.extremetech.com/extreme/111957-portable-fuel-cells-arrive-will-your-next-battery-be-a-water-fountain> (žr. 2020-12-04)
6. <http://www.naharnet.com/stories/en/142394> (žr. 2021-09-13)
7. <https://www.forbes.com/sites/peterlyon/2019/10/12/could-toyotas-surprisingly-good-looking-fuel-cell-car-change-our-pre-conceptions-about-hydrogen-vehicles/> (žr. 2020-12-04)
8. <https://enacumen.co.uk/fuel-cells-for-combined-heat-and-power/> (žr. 2020-12-04)
9. J. Wisniak. Indian Journal of History of Science 50,3 (2015) 476.
10. J. M. Andujar, F. Segura. Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 2309.
11. M. Winter, R. J. Brodd. Chemical Reviews 104 (2004) 4245.
12. M. A. Abdelkareem, K. Elsaid, T. Wilberforce, M. Kamil, E. T. Sayed, A. Olabi. Science of the Total Environment 752 (2021) 141803.
13. B. C. Ong, S. K. Kamarudin, S. Basri. International Journal of Hydrogen Energy 42 (2017) 10142.
14. G. L. Soloveichik. Beilstein Journal of Nanotechnology 5 (2014) 1399.
15. C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Contaceau, J. M. Leger. Journal of Power Sources 105 (2002) 283.
16. A. B. Stambouli, E. Traversa. Renewable and Sustainable Energy Reviews 6 (2002) 297.
17. Y. Yang, G. Chen, R. Zeng, A. M. Villarino, F. J. DiSalvo, R. B. van Dover, H. D. Abruna. Journal of the American Chemical Society 142 (2020) 3980.

18. F. Xu, Y. Su, W. Yuan, J. Han, J. Ding, B. Lin. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 59 (2020) 14817.
19. P. Sangkheaw, S. Therdthianwong, A. Therdthianwong, N. Wongyao, S. Yongprapat. *Renewable Energy* 161 (2020) 395.
20. A. Kaur, G. Kaur, P. P. Singh, S. Kaushal. *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 15820.
21. H. Q. Pham, T. T. Huynh, H. N. Bich, T. M. Pham, S. T. Nguyen, L. T. Lu, V. T. T. Ho. *Comptes Rendus Chimie* 22 (2019) 829.
22. L. S. R. Silva, I. G. Melo, C. T. Meneses, F. E. Lopez-Suarez, K. I. B. Eguiluz, G. R. Salazar-Banda. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 857 (2020) 113754.
23. X. T. Yang, M. Z. Wen, X. Li, J. B. Wang, L. X. Su, X. D. Fan. *Materials Chemistry and Physics* 242 (2020) 122552.
24. S. K. De, A. Nandy, S. Mondal, A. Roy, S. Mondal, D. Senapati. *Applied Energy Materials* 4 (2021) 5367.
25. A. Ashok, A. Kumar. *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 4788.
26. Z. Yang, Y. Shi, X. Wang, G. Zhang, P. Cui. *Journal of Power Sources* 431 (2019) 125.
27. S. M. Brkovic, M. P. M. Kaninski, P. Z. Lausevic, A. B. Saponjic, A. M. Radulovic, A. A. Rakic, I. A. Pasti, V. M. Nikolic. *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 13929.
28. X. Liu, D. Yang, Y. Bao, X. Yu, L. Feng. *Journal of Power Sources* 434 (2019) 226754.
29. E. Antolini, E. R. Gonzalez. *Journal of Power Sources* 195 (2010) 3431.
30. E. H. Yu, X. Wang, U. Krewer, L. Li, K. Scott. *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 5668.
31. C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.-M. Leger. *Journal of Power Sources* 105 (2002) 283.
32. J. Kotowicz, M. Brzeczek. *Renewable Energy* 177 (2021) 568.
33. K. Elsaid, S. Abdelfatah, A. M. A. Elabsir, R. J. Hassiba, Z. K. Ghouri, L. Vechot. *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 30658.
34. K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Matsuoka, Z. Ogumi. *Journal of Power Sources* 150 (2005) 27.
35. P. Joghee, J. N. Malik, S. Pylypenko, R. O'Hayre. *MRS Energy & Sustainability: A Review Journal* 2 (2015) 1.

36. E. Berretti, M. Longhi, P. Atanassov, D. Sebastian, C. L. Vecchio, V. Baglio, A. Serov, A. Marchionni, F. Vizza, C. Santoro, A. Lavacchi. *Current Opinion in Electrochemistry* 29 (2021) 100756.
37. I. Iwasita, W. Vielstich. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 250 (1988) 451.
38. E. H. Yu, K. Scott, *Journal of Power Sources* 137 (2004) 248.
39. M. Z. Yazdan-Abad, M. Noroozifar, N. Alfi, A. R. Modarresi-Alam, H. Saravni. *Applied Surface Science* 462 (2018) 112.
40. D. M. Fadzillah, S. K. Kamarudin, M. A. Zainoodin, M. S. Masdar. *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019) 3031.
41. I. Grimmer, P. Zorn, S. Weinberger, C. Grimmer, B. Pichler, B. Cermenek, F. Gebetsroither, A. Schenk, F.-A. Mautner, B. Bitschnau, V. Hacker. *Electrochimica Acta* 288 (2017) 325.
42. L. Karuppusamy, C.-Y. Chen, S. Anandan, J. J. Wu. *Catalysis Today* 307 (2018) 308.
43. L. An, T. S. Zhao. *Journal of Power Sources* 341 (2017) 199.
44. C. Lamy, E. M. Belgsir, J.-M. Leger. *Journal of Applied Electrochemistry*. 31 (2001) 799.
45. A. Kumar Choudhary, H. Pramanik. *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 574.
46. M. Z. F. Kamarudin, S. K. Kamarudin, M. S. Masdar, W. R. W. Daud. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 9438.
47. S. Y. Shen, T. S. Zhao, Q. X. Wu. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 575.
48. M. A. F. Akhairi, S. K. Kamarudin. *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 4214.
49. A. M. F. R. Pinto, V. B. Oliveira, D. S. Falcao. *Direct Alcohol Fuel Cells for Portable Applications: Fundamentals, engineering and Advances*, Academic Press (2018) 157.
50. A. Mukherjee, W. N. Su, C. J. Pan, S. Basu. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 882 (2021) 115006.
51. J. Banjong, A. Therdthianwong, S. Therdthianwong, S. Yongprapat, N. Wongyao. *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 2244.
52. L. An, R. Chen. *Journal of Power Sources* 329 (2016) 484.
53. G. L. Soloveichik. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 5 (2014) 1399.
54. R. B. de Lima, V. Paganin, T. Iwasita, W. Vielstich. *Electrochimica Acta* 49 (2003) 85.

55. L. An, L. Zeng, T. S. Zhao. *International Journal of hydrogen Energy* 38 (2013) 10602.
56. V. L. Marinho, E. Antolini, M. J. Giz, G. A. Camara, L. A. Pocrifka, R. R. Passos. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 880 (2021) 114859.
57. Z. Pan, Y. Bi, L. An. *Applied Energy* 258 (2020) 114060.
58. F. Ren, L. Xu, H. Xu, Y. Tang, Z. Liu, Y. Du. *Journal of Alloys and Compounds* 854 (2021) 157075.
59. Q. Li, G. Qin, L. Wu, Y. Zhao, X. Wang. *Applied Surface Science* 537 (2021) 147849.
60. M. Simoes, S. Baranton and C. Coutanceau, *Applied Catalysis B* 93 (2010) 354.
61. R. S. Sai Siddhardha, M. S. Brahma Teja, P. J. Tejkiran, S. A. Ntim, P. Sai Siva Kumar, V. Lakshminarayanan, S. Mitra, S. S. Ramamurthy. *Fuel* 158 (2015) 659.
62. L. Roquet, E.M. Belgsir. *Electrochimica Acta* 39 (1994) 2387.
63. M. Koper. *Analytical Chemistry* 82 (2010) 5420.
64. C. Song, J. Zhang. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, Springer, London (2008) 89.
65. Q. Wang, F. Chen, Y. Liu, T.T. Gebremariam, J. Wang, L. An, R.L. Johnston. *Journal Power Sources* 404 (2018) 106.
66. Q. M. Junaid, D. K. Singh, V. Ganesan, S. Sabiah. *Inorganica Chimica Acta* 534 (2022) 120822.
67. P. Liu, X. Liu, F. Dong, Q. Lin, Y. Tong, Y. Li, P. Zhang. *Science of the Total Environment* 631 (2018) 849.
68. X. Zhang, L. Cai, T. Liao, Y. Zhou, Y. Zhao, J. Chen. *Energy* 142 (2018) 983.
69. J. Yu, Z. Liu, L. Zhai, T. Huang, J. Han. *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 3436.
70. FC. Song, J. Zhang. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layer*, Springer (2017) 89.
71. X. Lu, M. Ahmadi, F. J. DiSalvo, H. D. Abruna. *Catalysis* 10 (2020) 5891.
72. J. Li, Q. Zhou, M. Yue, S. Chen, J. Deng, X. Ping, Y. Li, J. Li, Q. Liao, M. Shao, Z. Wei. *Applied Catalysis B: Environmental* 284 (2021) 119728.
73. Y. Nie, Z. Wei. *Progress in Natural Science: Materials International* 30 (2020) 796.

74. P. Q. Phan, R. Naraprawatphong, P. Pornaroontham, J. Park, C. Chokradjaroen, N. Saito.
75. Y. Xiong, M. You, F. Liu, M. Wu, C. Cai, L. Ding, C. Zhou, M. Hu, W. Deng, S. Wang. *Applied Energy Materials* 3 (2020) 2490.
76. M. A. Abdelkaraem, T. Wilberforce, K. Elsaid, E. T. Sayed, E. A. M. Abdelghani, A. G. Olabi. *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 23529.
77. S. Saha, B. M. Rajbongshi, V. Ramani, A. Verma. *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 12801.
78. S. A. Rasaki, Z. Chen, T. Thomas, M. Yang. *Materials Research Bulletin* 13 (2021) 111014.
79. B. Eriksson, G. Montserrat-Siso, R. Brown, T. Skala, R. W. Lindstrom, G. Lindbergh, B. Wichman, C. Lagergren. *Electrochimica Acta* 387 (2021) 138454.
80. H. Liu, D. H. Yang, X. Y. Wang, J. Zhang, B. H. Han. *Journal of Colloid and Interface Science* 581 (2021) 362.
81. Y. R. Lv, X. J. Zhai, S. Wang, H. Xu, R. Wang, S. Q. Zang. *Chinese Journal of Catalysis* 42 (2021) 490.
82. J. H. Bae, J. H. Park, M. K. Seo, S. Kim. *Journal of Alloys and Compounds* 822 (2020) 153586.
83. S. Pothaya, J. R. Regalbuta, J. R. Monnier, K. Punyawudho. *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019) 26361.
84. Y. Wu, J. Huang, Z. Lin, L. Li, G. Liang, Y. Q. Jin, G. Huang, H. Zhang, J. Chen, F. Xie, Y. Jin, N. Wang, H. Meng. *Chemical Engineering Journal* 423 (2021) 130241.
85. X. Wang, Z. Kong, J. Ye, C. Shao, B. Li. *Environmental Research* 201 (2021) 111603.
86. Z. Yang, Y. Shi, X. Wang, G. Zhang, P. Cui. *Journal of Power Sources* 431 (2019) 125.
87. W. J. Zhou, B. Zhou, W. Z. Li, Z. H. Zhou, S. Q. Song, G. Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula, P. Tsiakaras. *Journal of Power Sources* 126 (2004) 16.
88. Y. Kwon, S. C. S. Lai, P. Rodriguez, M. T. M. Koper. *Journal of The American Chemical Society* 133 (2011) 6914.
89. L. Xin, Z. Zhang, J. Qi, D. Chadderton, W. Li. *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 85.
90. S. Beyhan, K. Uosaki, J. M. Feliu, E. Herrero. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 707 (2013) 89.

91. R. K. Pandey, V. Lakshminarayanan. *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 271.
92. B. Beden, I. Cetin, A. Kahyaoglu, D. Takky, C. Lamy. *Journal of Catalysis* 104 (1987) 37.
93. M. S. Ureta-Zanartu, A. Alarcon, G. Munoz, C. Gutiérrez. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7857.
94. P. L. Jenkins. *An Electrochemical and Catalytic Investigation of Catalysis by Gold*, PhD Thesis, Department of Chemistry, Cardiff University (2005).
95. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, D. Upskuvienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, V. Pakštas, A. Drabavičius, M. Andrulevičius, E. Norkus. *Chemija* 31 (2020) 57.
96. F. Papiya, A. Nandy, S. Mondal, P. P. Kundu. *Electrochimica Acta* 254 (2017) 1.
97. E. N. Alvar, B. Zhou, S. H. Eichhorn. *Journal of Materials Chemistry A* 4 (2016) 6540.
98. J.-N. Zheng, L.-L. He, C. Chen, A.-J. Wang, K.-F. Ma, J.-J. Feng. *Journal of Power Sources* 268 (2014) 744.
99. V. Kepenienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, J. Jablonskienė, J. Vaičiūnienė, R. Kondrotas, R. Juškėnas, E. Norkus. *Journal of The Electrochemical Society* 161 (2014) F1354.
100. L. Dong, K. Chen, Q. Liu. *Physics and Applications of Graphene – Experiments* (2011).
101. S. Guo, S. Dong, E. Wang. *American Chemical Society* 4 (2010) 547.
102. C. Xu, L. Cheng, P. Shen, Y. Liu. *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 997.
103. H. Yang, N. Alonso-Vante, J.-M. Leger, C. Lamy. *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 1938.
104. Q. Zhao, C. Wang, H. Wang, J. Wang. *Journal of Colloid and Interface Science* 583 (2021) 351.
105. Y. Zhang, Y. Gu, S. Lin, J. Wei, Z. Wang, C. Wang, Y. Du, W. Ye. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 8746.
106. E. Antolini. *Journal of Power Sources* 170 (2007) 1.
107. J. M. Jacob, P. G. Corradini, E. Antolini, N. A. Santos, J. Perez. *Applied Catalysis B: Environmental* 165 (2015) 176.
108. N. Seselje, C. Engelbrekt, J. Zhang. *Science Bulletin* 60 (2015) 864.
109. A. Bonakdarpour, R. T. Tucker, M. D. Fleischauer, N. A. Beckers, M. J. Brett, D. P. Wilkinson. *Electrochimica Acta* 85 (2012) 492.

110. H. B. Yu, J.-H. Kim, H.-I. Lee, M. A. Scibioch, J. Lee, J. Han, S. P. Yoon, H. Y. Ha. *Journal of Power Sources* 140 (2005) 59.
111. F.-D. Kong, G.-P. Yin, C.-Y. Du, S. Zhang, Y.-T. Qu, L. Du, Z.-Q. Xu, A.-X. Ling. *Catalysis Communications* 68 (2015) 67.
112. K. H. Lee, K. Kwon, V. Roev, D. Y. Yoo, H. Chang, D. Seung. *Journal of Power Sources* 185 (2008) 871.
113. A. Altamirano-Gutierrez, A. M. Fernandez, F. J. Rodriguez, Varela. *International Journal of hydrogen Energy* 38 (2013) 12657.
114. K. B. Liew, W. R. W. Daud, M. Ghasemi, J. X. Leong, S. S. Lim, M. Ismail. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 4870.
115. M. F. Alajmi, J. Ahmed, A. Hussain, T. Ahmad, N. Alhokbany, S. Amir, T. Ahmad, S. M. Alshehri. *Applied Nanoscience* 8 (2018) 1427.
116. Z. Song, X. Han, Y. Deng, N. Zhao, W. Hu, C. Zhong. *ACS Applied Materials & Interfaces* 9 (2017) 22694.
117. D. Van Dao, G. Adilbish, T. Duc Le, T. T. D. Nguyen, I. H. Lee, Y. T. Yu. *Journal of Catalysis* 377 (2019) 589.
118. H. Gao, Y. Cao, Y. Chen. *Journal of Alloys and Compounds* 732 (2018) 460.
119. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, V. Pakštas, V. Jasulaitienė, B. Leger, J. Rousseau, A. Ponchel, E. Monflier, E. Norkus. *Materials Chemistry and Physics* 241 (2020) 122332.
120. V. Kepenienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, J. Jablonskienė, J. Vaičiūnienė, R. Kondrotas, V. Pakštas, E. Norkus. *Materials Science* 22 (2016) 243.
121. M. F. R. Hanifah, J. Jaafar, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, M. A. Rahman, N. Yusof, F. Aziz. *Inorganic Chemistry Communications* 107 (2019) 107487.
122. J. Chen, Z. Li, Y. Chen, J. Zhang, Y. Luo, G. Wang, R. Wang. *Chemical Physics Letters* 755 (2020) 137793.
123. J. Yang, J. Wang, L. Zhu, W. Zeng, J. Wang. *Materials Letters* 234 (2019) 331.
124. C. Qiu, S. Wang, R. Gao, J. Qin, W. Li, X. Wang, Z. Zhai, D. Tian, Y. Song. *Material Today Energy* 18 (2020) 100557.
125. P. Salarizadeh, M. B. Askari, M. Mohammadi, K. Hooshyari. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 142 (2020) 109442.
126. W. Li, Z. Song, X. Deng, X.-Z. Fu, J.-L. Luo. *Electrochimica Acta* 337 (2020) 135684.

127. W. Li, Q. Wang, L. Wang, X.-Z. Fu, J.-L. Luo. *Journal of Rare Earths* 39 (2021) 674.
128. C. Liu, L. Zhang, L. Sun, W. Wang, Z. Chen. *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 8558.
129. V. Kepenienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, J. Vaičiūnienė, R. Kondrotas, V. Pakštas, E. Norkus. *Journal of Materials Science* 22 (2016) 243.
130. J. Yang, J. Wang, L. Zhu, W. Zeng, J. Wang. *Materials Letters* 234 (2019) 331.
131. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, A. Balčiūnaitė, Z. Sukackienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. *Chemija* 30 (2019) 60.
132. A. Bonnefont, A. S. Ryabova, T. Schott, G. Kerangueven, S. Ya Istomin, E. V. Antipov, E. R. Savinova. *Current Opinion in Electrochemistry* 14 (2019) 23.
133. J. Tian, X. Yu, X. Yin, W. Wu. *Materials Chemistry and Physics* 217 (2018) 513.
134. J. Mei, T. Liao, G. A. Ayoko, J. Bell, Z. Sun. *Progress in Materials Science* 103 (2019) 596.
135. S. Kim, Y. Jo, M. Lee, N. Saito, J. Kim, S. Lee. *Electrochimica Acta* 233 (2017) 123.
136. Y. Wang, X. Ma, L. Lu, Y. He, X. Qi, Y. Deng. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 13611.
137. P. Sivakumar, P. Subramanian, T. Maiyalagan, A. Gedanken, A. Schechter. *Materials Chemistry and Physics* 229 (2019) 190.
138. Q. Qu, G. Pan, Y. Lin, C. Xu. *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018) 14252.
139. T. Hu, Y. Wang, L. Zhang, T. Tang, H. Xiao, W. Chen, M. Zhao, J. Jia, H. Zhu. *Applied Catalysis B Environmental* 243 (2019).
140. X. Li, X. Du, X. Ma, Z. Wang, X. Hao, A. Abudula, A. Yoshida, G. Guana. *Electrochimica Acta* 250 (2017) 77.
141. L. I. Sanh, V. Bayram, B. Yazar, S. Ghobadi, S. A. Gursel. *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 3414.
142. H. Lee, T. J. Kim, C. Li, I. D. Choi, Y. T. Kim, Z. Coker, T. Y. Choi, D. Lee. *International Journal Hydrogen Energy* 39 (2014) 14416.
143. L. Catita, E. Jolimaitre, A. A. Quoineaud, O. Delpoux, C. Pichon, J. M. Schweitzer. *Microporous and Mesoporous Materials* 312 (2021) 110756.

144. J. C. Diel, D. S. P. Franco, A. V. Igansi, T. R. S. Cadaval Jr., H. A. Pereira, I. dos D. Nunes, C. W. Basso, M. C. M. Alves, J. Morais, D. Pinto, G. L. Dotto. *Chemosphere* 283 (2021) 131193.
145. N. Farzaneh, M. A. Chamjangali, N. Goudarzi, M. Rezakazemi. *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 14338.
146. G. H. Choi, K. Kang, G. S. Hwang, Y. J. Kim, Y. K. Kim, Y. R. Kim, J. T. Park, H. Jang. *Chemical Engineering Journal* 417 (2021) 128026.
147. Z. Guo, J. Lu, D. Wang, W. Xie, Y. Chi, J. Xu, N. Takuya, J. Zhang, W. Xu, F. Gao, H. Wu, L. Zhao. *Bioactive Materials* 6 (2021) 602.
148. L. Delannoy, N. El Hassan, A. Musi, N. N. Le To, J. M. Krafft, C. Louis. *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 22471.
149. B. Bartosewicz, K. Bujno, M. Liszewska, B. Budner, P. Bazararnik, T. Plocinski, B. J. Jankiewicz. *Colloids and Surfaces A* 549 (2018) 25.
150. E. Agunloye, L. Panariello, A. Gavriilidis, L. Mazzei. *Chemical Engineering Science* 191 (2018) 318.
151. F. Takahashi, N. Yamamoto, M Todoriki, J. Jin. *Talanta* 188 (2018) 651
152. C. D. de Souza, B. R. Nogueira, M. E. C. M. Rostelato. *Journal of Alloys and Compounds* 798 (2019) 714.
153. T. H. Yang, Y. Shi, A. Janssen, Y. Xia. *Agewandte Chemie* 59 (2020) 15378.
154. Y. Ni, C. Kan, J. Xu, Y. Liu. *Superlattices and Microstructures* 114 (2018) 124.
155. D. Upskuvienė, D. Šimkūnaitė, J. Vaičiūnienė, V. Kepenienė, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. *Chemija* 31 (2020) 224.
156. S. Ravichandran, E. Karthikeyan. *International Journal of ChemTech Research* 3 (2011) 466.
157. J. A. Menendez, A. Arenillas, B. Fidalgo, Y. Fernandez, L. Zubizarreta, E. G. Calvo, J. M. Bermudez. *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1.
158. S. Gao, X. Yang, S. Liang, Y.-H. Wang, H.-Y. Zang, Y.-G. Li. *Inorganic Chemistry Communications* 106 (2019) 104.
159. X. Ge, A. Sumboja, D. Wu, T. An, B. Li, F. W. Thomas Goh, T. S. Andy Hor, Y. Zong, Z. Liu. *ACS Catalysis* 5 (2015) 4643.
160. S. Beyhan, N. E. Sahin, S. Pronier, J. M. Leger, F. Kadirgan. *Electrochimica Acta* 151 (2015) 565.

161. H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, W. B. A. Sharp. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 43 (1973) 9.
162. B. M. Concha and M. Chatenet. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 6119.
163. M. Chatenet, F. Micoud, I. Roche, E. Chainet. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5459.
164. H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu. *Electrochimica Acta* 31 (1986) 1051.
165. S. Srinivasan. *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*. Springer, 2006.
166. U. Paulus, T. Schmidt, H. Gasteiger, R. Behm. *Electroanalytical Chemistry* 495 (2001) 134.
167. J. I. Langford, A. J. C. Wilson. *Journal of Applied Crystallography* 11 (1978) 102.
168. R. Jiang, C. Rong, D. Chu. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 2532.
169. U. Paulus, T. Schmidt, H. Gasteiger, R. Behm. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 495 (2001) 134.
170. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, I. Stalnionienė, E. Norkus. *Chemija* 26 (2015) 165.
171. F. H. B. Lima, W. H. Lizcano-Valbuena, E. Teixeira-Neto, F. C. Nart, E. R. Gonzalez, E. A. Ticianelli. *Electrochimica Acta* 52 (2006) 385.
172. X.-Y. Ge, Y.-G. Feng, S.-Y. Cen, A.-J. Wang, L.-P. Mei, Z. Luo, J.-J. Feng. *Analytica Chimica Acta* 1176 (2021) 338750.
173. X.-F. Zhang, H.-B. Meng, H.-Y. Chen, J.-J. Feng, K.-M. Fang, A.-J. Wang. *Journal of Alloys and Compounds* 786 (2019) 232.
174. K. Sasaki, L. Zhang, R. R. Adzic. *Physical Chemistry Chemical Physics* 10 (2008) 159.
175. Y. Jin, L. Wang, Y. Shang, J. Gao, J. Li, X. He. *Electrochimica Acta* 151 (2015) 109.
176. C. L. C. Carvalho, A. T. B. Silva, R. A. S. Luz, G. M. B. Castro, C. L. Lima, V. R. Mastelaro, R. R. da Silva, O. N. Oliveira Jr., W. Cantanhede. *Nanostructured Materials* 1 (2018) 4283.
177. H. Zhang, C. Li, D. Chen, J. Zhao, X. Jiao, Y. Xia. *CrystEngComm* 19 (2017) 2057.
178. P.-T. Hsieh, Y.-C. Chen, K.S. Kao, C.M. Wang. *Journal of Applied Physics* A 90 (2008) 317.
179. H. Zeng, B. Xing, L. Chen, G. Yi, G. Huang, R. Yuan, Ch Zhang, Y. Cao, Z. Chen. *Nanomaterials* 9 (2019) 1253.
180. Y. Su, H. Liu, C. Li, J. Liu, Y. Song, F. Wang. *Journal of Alloys and Compounds* 799 (2019) 160.

181. A. Mohammad, C. Byungchul, K. Young-Bae. *Scientific Reports* 8 (2018) 1.
182. Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai. *Nature Materials* 10 (2011) 780.
183. J. C. Fuggle, E. Kallne, L. M. Watson, D. J. Fabian. *Physical Review B* 16 (1977) 750.
184. C. Battistoni, G. Mattogno, R. Zanoni, L. J. Naldini. *The Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 28 (1982) 23.
185. P. T. Hsieh, Y. C. Chen, K. S. Kao, C. M. Wang. *Journal of Applied Physics A* 90 (2008) 317.
186. L. Wang, L. Zhuang, H. Xin, Y. Huang, D. Wan. *Open Journal of Inorganic Chemistry* 5 (2015) 12.
187. Y. Zhu, M. Yue, V. Natarajan. *RSC Advances* 8 (2018) 14879.
188. Y. Zhao, L. Zhan, J. Tian, S. Nie, Z. Ning. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1967.
189. H. Qin, H. H. Yang, X. S. Zhang, P. Li, C. Mab. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 7667.
190. C. Song, J. Zhang. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, Springer, London (2008).
191. X. Ge, A. Sumboja, D. Wu. *ACS Catalysis* 5 (2015) 4643.
192. S. Štrbac, I. Srejcic, Z. Rakočević *Journal Electroanalytical Chemistry* 789 (2017) 76.
193. L. Karuppasamy, C. Chena, S. Anandanc, J. Wub. *Catalysis Today* 307 (2018) 308.
194. C. Jin, J. Zhu, R. Dong, Q. Huo. *Electrochimica Acta* 190 (2016) 829.
195. C. Jin, C. Sun, R. Dong, Z. Chen. *Electrochimica Acta* 56 (2010) 321.
196. W. Yuan, J. Zhang, P. K. Shen, C. M. Li, S. P. Jiang. *Electrochimica Acta* 190 (2016) 817.
197. J. C. Fuggle, E. Kallne, L. M. Watson, D. J. Fabian. *Physical Review B: Solid State* 16 (1977) 750.
198. C. Battistoni, G. Mattogno, R. Zanoni, L. Naldini. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 28 (1982) 23.
199. P. T. Hsieh, Y. C. Chen, K. S. Kao, C. M. Wang. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 90 (2008) 317.
200. L. Wang, L. Zhuang, H. Xin, Y. Huang, D. Wan. *Open Journal of Inorganic Chemistry* 5 (2015) 12.
201. H. K. Jeong, E. Echeverria, P. Chakraborti, H. T. Le, P. A. Dowben. *RSC Advances* 7 (2017) 10968.

202. H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin and L. Stoicoviciu. *Electrochimica Acta* 31 (1986) 1051.
203. Z. Zhang, L. Xin, J. Qi, D. J. Chadderton, W. Li. *Applied Catalysis B* 136 (2013) 29.
204. V. Bambagioni, C. Bianchini, A. Marchionni, J. Filippi, F. Vizza, J. Teddy, P. Serp, M. Zhiani. *Journal of Power Sources* 190 (2009) 241.
205. N. Arjona, S. Rivas, L. Alvarez-Contreras, M. Guerra-Balcazar, J. Ledesma-Garcia, E. Kjeang, L. G. Arriaga. *New Journal of Chemistry* 41 (2017) 1854.
206. S. Beyhan, K. Uosaki, J. M. Feliu, E. Herrero. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 707 (2013) 89.
207. R. K. Pandey, V. Lakshminarayanan. *Applied Catalysis B* 125 (2012) 271.
208. C. Yu, F. Jia, Z. Ai, L. Zhang. *Chemistry of Materials* 19 (2007) 6065.
209. J. Zhang, Y. Liang, N. Li, Z. Li, C. Xu, S. P. Jiang. *Electrochimica Acta* 59 (2019) 156.
210. Y. Lu, J. Tu, C. Gu, X. Xia, X. Wang, S. X. Mao. *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 4843.
211. Z. Zhang, L. Xin, W. Li. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 9393.
212. N. Cai, J. Wu, R. Dong, C. Jin. *Journal of Power Sources* 412 (2019) 37.
213. Y. Kwon, K. J. P. Schouten, M. T. M. Koper. *ChemCatChem* 3 (2011) 1176.
214. J. Zhang, T. Zhu, Y. Liang, C. Zhang, S. Shi, C. Xu. *Journal of the Energy Institute* 89 (2016) 325.
215. K. Nishimura, K. Kunimatsu, K. Machida, M. Enyo. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 260 (1989) 260 181.
216. K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Matsuoka, Z. Ogumi. *Journal of Power Sources* 150 (2005) 27.
217. Y. J. Tseng, D. Scott. *Energies* 11 (2018) 2259.
218. K. Zakaria, M. McKay, R. Thimmappa, M. Hasan, M. Mamlouk, K. Scott. *ChemElectroChem* 6 (2019) 2578.
219. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, A. Balčiūnaitė, A. Drabavičius, V. Pakštas, V. Jasulaitienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. *Catalysts* 11 (2021) 342.

SUMMARY

1. INTRODUCTION

Conventional combustion technologies, which emit high levels of harmful particles, pose a threat to air pollution, health and the climate. Their operation requires enormous natural resources that are unfortunately not eternal. Therefore, the demand for alternative energy sources has mobilized scientists around the world to search for such energy sources. Fuel cells (FC) have become one of the alternative energy sources. In 1839, when William Grove proposed the fundamental electrochemical processes on which FC's work is based, the development of these energy sources and their research gained momentum. In the second half of the year, the first FCs were put into practice in the space industry. Fuel cells can operate more efficiently than conventional combustion engines – they generate up to 70 % of their electricity and are more environmentally friendly energy sources than combustion engines. However, although FC prototypes are already being applied in various industries (aviation, energy, electronics etc.), research into their wider applicability and performance improvement is still relevant to this day. One of the main disadvantages of FCs which limiting their wider practical use is cost. One of the components influencing the cost of FC is the price of precious metals contained in the electrocatalytic materials used for the cathode and anode of FC. Platinum is recognized as one of the most efficient catalysts in fuel cells, but its limited resources and high cost are forcing scientists to look for new materials to support the work of FC. Therefore, in recent decades, a lot of attention has been paid to the development of simple technologies that would allow the formation of efficient catalysts with significantly lower amounts of precious metals or to avoid the use of precious metals altogether. To achieve this goal, various additives have been introduced, such as secondary metals or metal oxides in catalysts, which use makes it possible to reduce the amount of precious metal without losing the activity of the catalyst.

This study is related to the preparation of new efficient catalysts that can be used as cathode and/or anode materials in direct alcohol fuel cells with the aim to increase their efficiency. With the aim to reduce the amount of precious metals and to improve the efficiency of the catalysts, metal oxide-based catalyst were used as the base. The influence of catalyst formation conditions on the activity of catalysts is taken into account in the work. The electrocatalytic activity of the formed catalysts was evaluated for the oxidation

and oxygen reduction reactions of alcohols (ethanol, methanol, glycerol, ethylene glycol).

The aim of the work was:

Preparation of efficient catalysts, their characterization and application as the anode and cathode materials for direct alcohol fuel cells.

The main tasks of the work were as follows:

1. Formation of PtCoNb₂O₅/GR, AuCo₃O₄/C_{IMP}, AuCo₃O₄/C_{IMP+MW}, AuCo₃O₄/C_{MW}, AuCeO₂/C_{Ad}, and AuCeO₂/C_{MW} catalysts using microwave synthesis, adsorption and impregnation methods.
2. Characterization of the surface morphology and composition of formed catalysts using Field Emission Scanning Electron Microscopy, Translucent Electron Microscopy, X-ray Photoelectron Microscopy, X-ray Diffractometry and Induced Plasma Optical Emission Spectroscopy.
3. Evaluation of electrocatalytic activity of the formed PtCoNb₂O₅/GR, AuCo₃O₄/C_{IMP}, AuCo₃O₄/C_{IMP+MW}, AuCo₃O₄/C_{MW}, AuCeO₂/C_{Ad}, and AuCeO₂/C_{MW} catalysts for oxygen reduction reaction using cyclic voltammetry, linear sweep voltammetry and chronoamperometry.
4. Evaluation of electrocatalytic activity of AuCeO₂/C_{Ad} and AuCeO₂/C_{MW} catalysts towards alcohols (methanol, ethanol, ethylene glycol, glycerol) oxidation reaction using cyclic voltammetry, chronoamperometry and chronopotentiometry.
5. Testing of AuCeO₂/C_{MW} catalyst in Direct Ethylene Glycol and Glycerol Fuel Cells.

Defensive statements:

1. Pt, Au and Co nanoparticles can be deposited on Nb₂O₅/GR, Co₃O₄/C, and CeO₂/C substrates using microwave synthesis, adsorption and impregnation techniques.
2. The electrocatalytic activity of the PtCoNb₂O₅/GR, AuCo₃O₄/C_{IMP}, AuCo₃O₄/C_{IMP+MW}, AuCo₃O₄/C_{MW}, AuCeO₂/C_{Ad}, AuCeO₂/C_{MW} catalysts for oxygen reduction reaction is significantly higher than that of the Pt/GR, Au/C_{Ad} and Au/C_{MW} catalysts.
3. The electrocatalytic activity of AuCeO₂/C_{Ad} and AuCeO₂/C_{MW} catalysts for oxidation of alcohols (methanol, ethanol, ethylene glycol, glycerol) is significantly higher compared to Au/C_{Ad} and Au/C_{MW} catalysts.

- Catalysts formed using metal oxide/carbon and metal oxide/graphene substances in all cases have a higher electrocatalytic activity for reactions in fuel cells and can be used as anode and/or cathode materials in fuel cells.

Novelty and actuality of the work:

The dissertation includes relevant, world-intensive research into the electrocatalytic materials required for the efficient operation of fuel cells. In this study, novel effective substrates of metal oxide/carbon and metal oxide/graphene were used and the methodology of catalysts synthesis was developed. It allowed to form PtCoNb₂O₅/GR and AuMe_xO_y/C (Me_xO_y = CeO₂, Co₃O₄) catalysts with smaller amounts of Au and Pt nanoparticles, but increased activity towards oxidation and reduction reaction, compared with bare Pt/GR, Pt/C, and Au/C catalysts.

The proposed PtCoNb₂O₅/GR, AuCeO₂/C, and AuCo₃O₄/C catalysts have not been widely described in the literature, therefore, the electrocatalytic properties of the mentioned catalysts for the oxidation of alcohols (methanol, ethanol, ethylene glycol and glycerol) and oxygen reduction reactions have been evaluated and described in detail in this work.

The prepared AuCeO₂/C_{MW} catalyst had almost the same electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction as the industrial Pt/C catalyst. In addition, the AuCeO₂/C_{MW} catalyst was used as the anode material in direct ethylene glycol and glycerol fuel cells prototypes. The catalyst showed higher power density values compared to similar catalysts described in the scientific literature. It has been found that the AuCeO₂/C_{MW} catalyst can be successfully used as an anode/cathode material in direct alcohol fuel cells.

2. EXPERIMENTAL

Chemicals. HAuCl₄·3H₂O (99.99%); H₂PtCl₆ (99.95); H₂SO₄ (96%, Chempur); NaOH (99%); CeO₂ (99.9%); carbon powder (99.999%); graphene powder (97%); Polyvinylidene fluoride (PVDF); N-metil-2-pirolidone (NMP) (>99.0%); C₂H₅OH (96%); (CH₂OH)₂ (99%); CH₃OH (99.8%); C₃H₅(OH)₃ (99.5%); C₆H₁₂O₆·H₂O (99.5%,); Ascorbic acid (99%); Co(NO₃)₂·6H₂O (99.999%); β-cyclodextrin (99%); NH₃ (28%); Acetone (99.8%); Nb₂O₅ (99.9%); CoCl₂·6H₂O (98%). All chemicals were of analytical grade. Deionized water with the resistivity of 18 MΩ cm⁻¹ was used to prepare all the solutions.

Fabrication of catalysts. The PtCoNb₂O₅/GR catalyst was prepared by a rapid microwave heating method. Typical preparation consists of the

following steps: 1) at first, dry niobium oxide powder was mixed with graphene, with the mass ratio 1 : 1 and ultrasonicated for 30 min in a 2-propanol solution with further desiccation of the mixture; 2) then, 0.25 ml of 0.096 M H_2PtCl_6 and 0.6 ml 0.4 M CoCl_2 were mixed with 18 ml of ethylene glycol (EG). pH of the reaction mixture was adjusted to 11.7 by dropwise addition of 1 M NaOH solution; 3) 100 mg of niobium oxide/graphene (1) was added to the reaction mixture (2) and sonicated for 20 min. The reaction mixture was heated at a temperature of 170°C for 30 min.

The $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ and $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ catalysts were prepared via three different approaches: (a) impregnation (IMP), (b) impregnation plus microwave irradiation (IMP+MW) and (c) microwave irradiation (MW). For fabrication of the catalysts, two reaction mixtures were used: 1) 0.098 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.00384 g β -cyclodextrin, 18 mL H_2O and 0.1 g carbon powder; 2) 0.022 g HAuCl_4 , 0.098 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.00384 g β -cyclodextrin, 18 mL H_2O and 0.1 g carbon powder. Using the impregnation approach (a) for the fabrication of catalysts, both the reaction mixtures were stirred with a magnetic stirrer at a temperature of 25 °C for 2 h. The pH of the solution was subsequently increased up to 9 by adding concentrated NH_3 with further stirring for 1h. The materials were named $\text{Co}/\text{C}_{\text{IMP}}$ and $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}}$. When the catalysts were prepared by the impregnation plus microwave irradiation approach (b), the procedure was performed under the same conditions as those previously described, but after stirring, the obtained mixtures were placed into a microwave reactor. The reduction of Au and Co_3O_4 nanoparticles was performed at 170°C for 1 h. The materials were named $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$ and $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$. To fabricate the catalysts using the microwave irradiation approach (c), both reaction mixtures at pH 9 were placed directly in the microwave reactor without the impregnation period. The synthesis was carried out at 170 °C for 1 h. The materials were named $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ and $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$.

The preparation procedure of $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ and $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ was as follows: at first CeO_2/C powder was prepared. For this purpose, dry powder of CeO_2 was mixed with carbon powder (mass ratio being 1:1) in a 2-propanol solution by ultrasonication for 30 min with further drying of the mixture. Then, 100 mg of mixed CeO_2/C powder were used as a substrate for deposition of AuNPs. For the deposition of AuNPs the solution ($V = 6$ ml) containing 1.9 mM of HAuCl_4 , 1 M of glycerol, and 14 mM NaOH was prepared. Then, CeO_2/C was added to the solution mentioned above and the obtained reaction mixture was sonicated for 1 h. The prepared mixture was heated at a temperature of 170 °C for 30 s in the microwave reactor. The $\text{Au}/\text{C}_{\text{MW}}$ catalyst

was prepared in the same way using pure carbon powder as a support instead of CeO₂/C.

For the formation of the AuCeO₂/C_{Ad} catalyst, at first, CeO₂/C substrate was prepared as described above and further AuNPs were deposited on the CeO₂/C surface from the Au colloidal solution. The Au colloidal solution was prepared by adding a 1 ml of solution containing 0.1 M glucose and 0.05 M ascorbic acid to the 30 ml of the 0.3 mM HAuCl₄ solution. The solution quickly has got cherry red color indicating reducing of Au³⁺ to Au⁰. Then, for the preparation of the AuCeO₂/C_{Ad} catalyst, 100 mg of the prepared CeO₂/C powder was added to the obtained Au colloidal solution. The mixture was stirred for 1 h until the solution became transparent. The Au/C_{Ad} catalyst was prepared in the same manner by using 100 mg of pure carbon powder instead of CeO₂/C.

After preparation, the synthesized catalysts were washed with ultra-pure water with the resistivity of 18.2 MΩ cm⁻¹, then filtered and dried in a vacuum oven at 80°C for 2 h.

Characterization of the catalysts. The crystallinity of prepared catalysts were observed by XRD method by using an X-ray diffractometer SmartLab (Rigaku) equipped with an X-ray tube with a 9 kW rotating Cu anode. Phase identification was performed using the software package PDXL (Rigaku) and the ICDD powder diffraction data base PDF4+ (2018 release). The surface morphology and composition of the prepared catalysts were characterized using a SEM/FIB workstation Helios Nanolab 650 with an energy dispersive X-ray (EDX) spectrometer INCA Energy 350 X-Max20. The TEM images reveal particle size in the catalysts and were obtained using a transmission electron microscope Tecnai G2 F20 X-TWIN equipped with an EDAX spectrometer with an r-TEM detector. The XPS analysis was performed to obtain the elemental composition of the obtained catalysts. The analysis was carried out using an “ESCALABMKII” spectrometer (VG Scientific, UK) equipped with an Al Kα X-ray radiation source (1486.6 eV) operated at a fixed pass energy of 20 eV. The Au, Pt, Co, Nb and Ce loadings in the catalysts were estimated by means of ICP-OES using an ICP optical emission spectrometer Optima 7000DV (Perkin Elmer).

Electrochemical measurements. The electrochemical measurements were carried out in a standard-three-electrode conventional cell using AUTOLAB electrochemical workstation. The glassy carbon RDE (rotating disk electrode), with a geometric area equal to 0.07 cm², was used as the working electrode, a Pt sheet as a counter electrode and an Ag/AgCl/KCl electrode as a reference.

The CV measurements were carried out in a 0.5 M H₂SO₄ solution for the surface stabilization and for determination of electrochemically active surface area (ESA) of AuNPs and PtNPs in the prepared catalysts, at a scan rate of 50 mV s⁻¹. Long-term cyclic voltammograms (CVs) of the investigated catalysts were recorded in a 1 M alcohol + 0.5 M NaOH solution at a sweep rate of 50 mV s⁻¹. The chronoamperometric curves (CA) for the prepared catalysts were recorded at a constant potential values for 30 min. Chronopotentiometric curves (CP) were recorded at a current density of 2 mAcm⁻² vs. the geometric area of the investigated catalysts for 30 min. The electrode potential is quoted *versus* the silver chloride electrode (Ag/AgCl/KCl_{sat}).

For ORR measurements, an O₂-saturated 0.1 M NaOH or 0.5 M H₂SO₄ solutions were used. Linear sweep voltammetry curves (LSVs) were recorded at a scan rate of 5 mV s⁻¹ and varying the rotation speed from 0 to 2000 rpm. CA for ORR were recorded at a constant potential value in the O₂-saturated 0.1 M NaOH solution for 30 min. The electrode potential is quoted *versus* the reversible hydrogen electrode (RHE).

Electrochemical measurements were carried out at a temperature of 25 °C. All solutions were deaerated with Ar before each measurement. The presented current density values are normalized with respect to the geometric area of the working electrode 0.07 cm².

Fuel cell test experiments. The performance of direct ethylene glycol-hydrogen peroxide fuel cell (DEGHPFC) and direct glycerol-hydrogen peroxide fuel cell (DGHPFC) was evaluated using a Zennium electrochemical workstation (ZAHNER-Elektrok GmbH & Co. KG) at temperature in a range of 25–55 °C. AuCeO₂/C catalyst was employed as the anode. A Pt sheet was used as the cathode. The anodic and cathodic compartments of cell were filled with 100 ml of the corresponding aqueous electrolyte. The anolyte was composed of an alkaline mixture of 1 M of glycerol or ethylene glycol in 4 M NaOH. The catholyte was composed of 5 M H₂O₂ in 1.5 M HCl. The anolyte and catholyte solutions were prepared immediately before the measurements. A Nafion N117 membrane was used to separate the anodic and cathodic compartments of the single direct alkaline fuel cell. The presented current densities are normalized with respect to the geometric area of the anode electrode.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Characterization of catalysts

In this study the Pt/GR, PtCoNb₂O₅/GR, Co₃O₄/C_{IMP+MW}, AuCo₃O₄/C_{IMP}, AuCo₃O₄/C_{MW}, AuCo₃O₄/C_{IMP+MW}, Au/C_{Ad}, AuCeO₂/C_{Ad}, Au/C_{MW}, AuCeO₂/C_{MW} catalysts were prepared using impregnation (IMP) and/or microwave irradiation (MW) or adsorption (ad) methods. Figure 1 shows TEM images of these catalysts. As shown in Fig. 1 (a, b), Pt nanoparticles of about 5 and 1,5 nm. in size were successively deposited onto the surfaces of graphene (a) and Nb₂O₅/graphene (b), respectively.

The size of Au and Co₃O₄ nanoparticles was evaluated from the TEM images (Fig. 1 c-f). From the images, it might be assumed that the Au particles grew on the surface of Co₃O₄/C. It has been determined that AuCo₃O₄/C_{IMP} catalyst (Fig. 1 d) prepared using the impregnation procedure contained Au nanoparticles ca. 15 nm in size. The Co₃O₄ nanoparticles resembled clusters and are not separate. Using the microwave irradiation method after impregnation for the preparation of catalysts, Co₃O₄ nanoparticles ca. 20 nm in size for Co₃O₄/C_{IMP+MW} were obtained (Fig. 1 c). AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} contained Co₃O₄ nanoparticles ca. 9 nm and Au ca. 41 nm in size (Fig. 1 d). In that case, when the reaction mixture was directly microwave irradiated, the Co₃O₄ and Au nanoparticles ca. 10 and 43 nm in size, respectively, were obtained for AuCo₃O₄/C_{MW} (Fig. 1 f). When both Au and Co precursors were used to synthesize the catalysts, smaller Co₃O₄ particles were obtained. The use of microwave irradiation together with impregnation afforded Co₃O₄ particles distributed more uniformly and separately on the carbon surface. The obtained larger Au nanoparticles may be due to the agglomeration of several Au crystallites (according to XRD).

In order to evaluate the size and shape of AuNPs in the Au/C_{Ad} and AuCeO₂/C_{Ad} catalysts prepared using adsorption method, TEM analysis was carried out (Fig. 1 g, h). It is clearly seen that spherical AuNPs were also deposited on the surfaces of CeO₂/C (Fig. 1 h) and carbon (Fig. 1 g). A size of AuNPs is ca. 40-50 nm in both prepared catalysts. The TEM images show that AuNPs are well dispersed on the carbon and CeO₂/C surfaces with an average ca. 15 nm in size for the Au/C_{MW} (Fig. 1 i) and 20 nm in size for the AuCeO₂/C_{MW} (Fig. 1 j) catalysts.

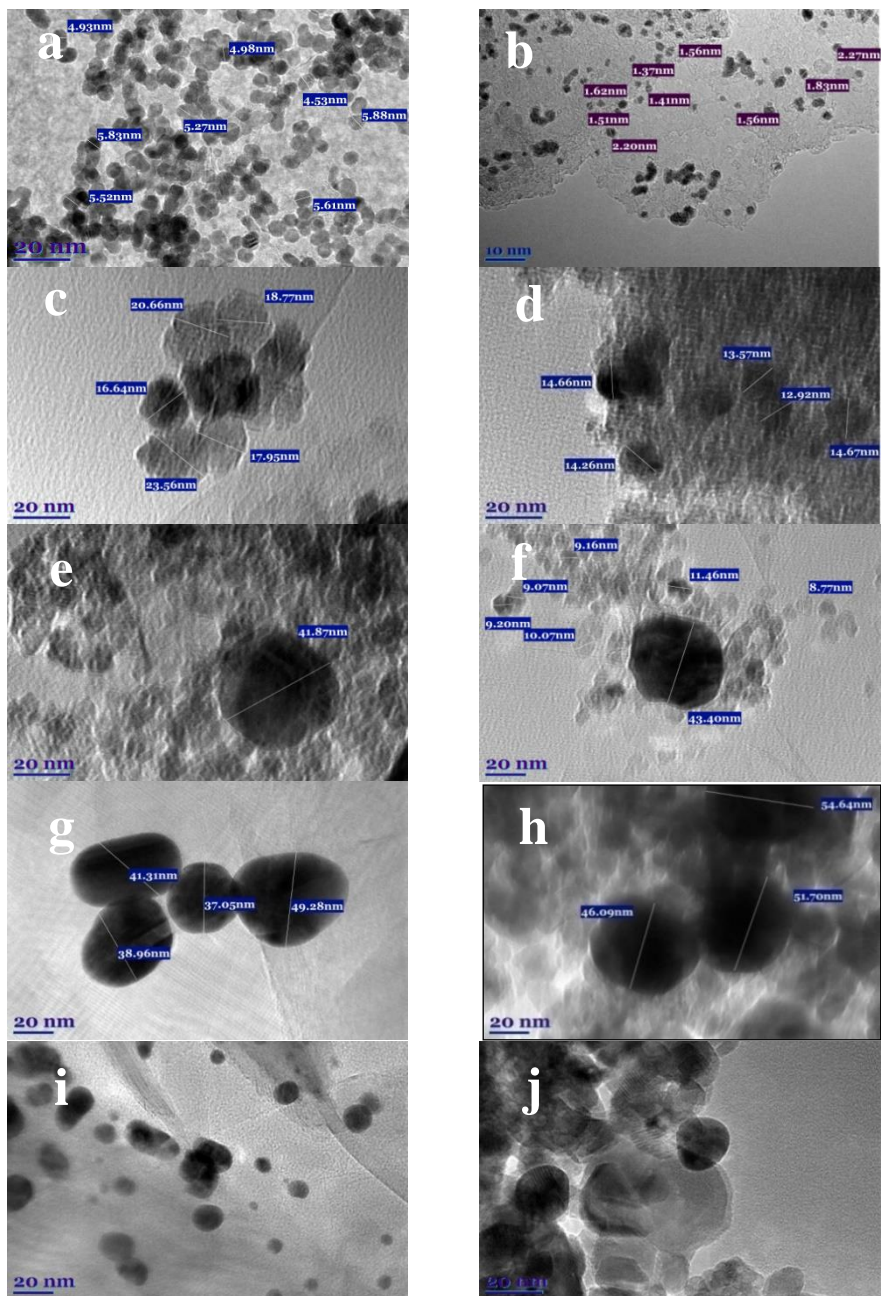


Fig. 1. TEM images of the Pt/GR (a), PtCoNb₂O₅/GR (b), Co₃O₄/C_{IMP+MW} (c), AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} (d), AuCo₃O₄/C_{IMP} (e), AuCo₃O₄/C_{MW} (f), Au/C_{Ad} (g), AuCeO₂/C_{Ad} (h), Au/C_{MW} (i), and AuCeO₂/C_{MW} (j) catalysts.

XRD patterns are shown in Fig. 2. X-ray diffractograms of the studied PtCoNb₂O₅/GR and Pt/GR catalysts show peaks corresponding to Pt (PDF 4-802) for Pt/GR catalyst with a small Pt crystallites of ca. 4–5 nm in size. In the case of the PtCoNb₂O₅/GR catalyst the crystallites of Pt are very small (ca. 1–2 nm according to TEM, so they were not detected by XRD (Fig. 2 b). Niobium(V) oxide is predominant in a orthorhombic (PDF 27-1003) and a monoclinic (PDF 37-1468) form with particles of ca. 9 nm in size. Fig. 2 c presents the XRD patterns of the synthesized Co/C_{IMP} (pattern 1), Co₃O₄/C_{IMP+MW} (pattern 2) and Co₃O₄/C_{MW} (pattern 3) catalysts. The characteristic peaks corresponding to Co₃O₄ (ICDD # 00-042-1467) were recorded for the catalysts prepared using the impregnation combined with the microwave irradiation and direct microwave approaches (Fig. 2 c, patterns 2, 3). The size of the Co₃O₄ nanocrystallites were ca. 30 nm in size for both the Co₃O₄/C_{IMP+MW} and Co₃O₄/C_{MW} catalysts. The XRD pattern for Co/C_{IMP} prepared by the impregnation approach did not show peaks corresponding to Co₃O₄ (Fig. 2 c, pattern 1). The presence of several low intensity diffraction peaks at 2 θ = 11.79, 23.70 and 34.88° were assigned to Co₃(C₄O₄)₂(OH)₂ (ICDD # 04-020-4355) (Co/C_{IMP}). It is likely, that the mild conditions without heating or microwave irradiation did not allow the formation of crystallized CoO_x or Co(OH)O_x particles. Therefore, amorphous particles could not be detected by XRD. Fig. 2 d presents the patterns of the AuCo₃O₄/C_{IMP}, AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} and AuCo₃O₄/C_{MW} samples. The patterns of all AuCo₃O₄/C catalysts prepared by different approaches (Fig. 2d) showed peaks corresponding to Au (ICDD # 00-004-7840) and Co₃O₄. According to the XRD data, the structure of all AuCo₃O₄/C catalysts was quite similar. It was found that the AuCo₃O₄/C_{IMP}, AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} and AuCo₃O₄/C_{MW} catalysts were composed of smaller Co₃O₄ crystallites ca. 8–9 nm in size, almost 4-fold smaller compared to the Co₃O₄/C_{IMP+MW} and Co₃O₄/C_{MW} catalysts. The estimated size of the Au crystallites in the AuCo₃O₄/C_{IMP}, AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} and AuCo₃O₄/C_{MW} catalysts was ca. 10 nm.

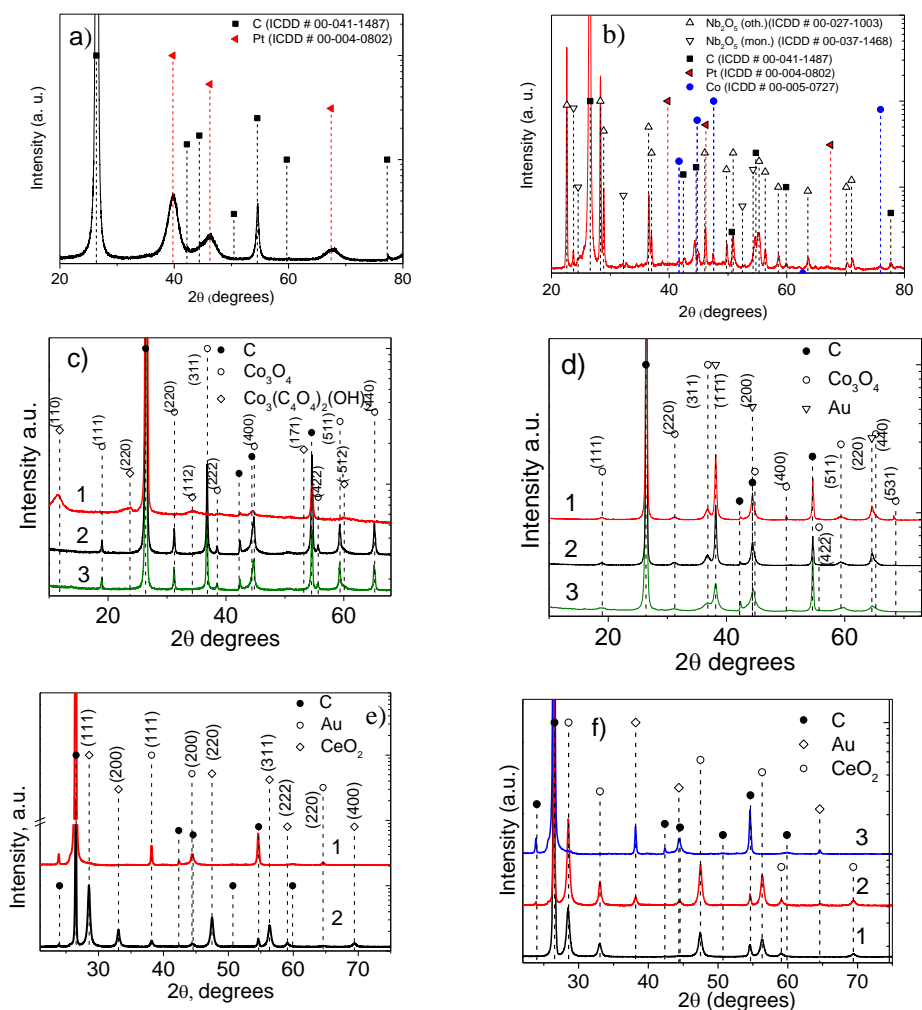


Fig. 2. XRD patterns of a) Pt/GR; b) PtCoNb₂O₅/GR; c) Co/C_{IMP} (pattern 1), Co₃O₄/C_{IMP+MW} (pattern 2), Co₃O₄/C_{MW} (pattern 3); d) AuCo₃O₄/C_{IMP} (pattern 1), AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} (pattern 2), AuCo₃O₄/C_{MW} (pattern 3); e) Au/C_{Ad} (pattern 1) and AuCeO₂/C_{Ad} (pattern 2); f) CeO₂/C (pattern 1), AuCeO₂/C_{MW} (pattern 2) and Au/C_{MW}(pattern 3) catalysts.

Fig. 2 e presents the XRD profiles of the Au/C_{Ad} (pattern 1) and AuCeO₂/C_{Ad} (pattern 2) catalysts. As evident, the diffraction peaks at $2\theta = 38.18, 44.39$ and 64.58° were assigned to the (111), (200), and (220) crystallographic planes of cubic Au phase (ICDD #00-004-0784) for both Au/C_{Ad} and AuCeO₂/C_{Ad} catalysts (Fig. 2 e, pattern 1, 2). The characteristic diffraction peaks obtained at $2\theta = 28.58, 33.12, 47.54$ and 56.41° were assigned to the (111), (200), (220) and (311) crystallographic planes of cubic CeO₂ phase (ICDD # 00-034-0394) for AuCeO₂/C_{Ad} catalyst (Fig. 2, pattern

2). The size of the Au crystallites with an average size of 9.8 ± 0.5 nm (Fig. 2, pattern 1) for Au/C_{Ad} and ca. 4.5 ± 0.4 nm for AuCeO₂/C_{Ad} (Fig. 2, pattern 2) were calculated as well as the CeO₂ crystallites ca. 16.2 ± 0.6 nm in size were estimated in the AuCeO₂/C_{Ad} catalyst. It is seen, that the size of Au crystallites in the AuCeO₂/C_{Ad} catalyst was approximately 2-fold smaller than those in the pure Au/C_{Ad} catalyst.

The same tendency was observed for the Au/C_{MW} (Fig. 2 f, pattern 3) and AuCeO₂/C_{MW} (Fig. 2 f, pattern 2) catalysts. The size of Au crystallites was equal to 9.3 ± 0.6 nm for Au/C_{MW} (Fig. 2, pattern 3) and 3.6 ± 0.4 for AuCeO₂/C_{MW} (Fig. 2, pattern 2). The CeO₂ crystallites approximately 16.0 ± 0.2 nm in size were obtained in the CeO₂/C and AuCeO₂/C_{MW} catalysts (Fig. 2, pattern 1, 2).

Differences between particles sizes as measured by XRD and TEM are related to the specificity of the method; this is because XRD measures the size of separate crystallites, whereas TEM measures the particle size, which may consist of several crystallites. In this case, AuNPs can be assumed consist of several Au crystallites.

It should be mentioned, that there were no changes in the lattice parameters observed in the case of all Au supported catalysts. Therefore, it can be assumed that solid solutions did not form in the synthesized AuCeO₂/C or AuCo₃O₄/C catalysts.

The loadings of Pt and Au in the fabricated catalysts were determined by ICP-OES and are summarized in Table 1.

Table 1. The Au and Pt loadings and ESAs of the prepared catalysts

Catalyst	Pt loading, $\mu\text{g cm}^{-2}$	Au loading, $\mu\text{g cm}^{-2}$	ESA, cm^2
Pt/GR	86	-	1.4
PtCoNb ₂ O ₅ /GR	171	-	3.8
AuCo ₃ O ₄ /C _{IMP}	-	184	0.21
AuCo ₃ O ₄ /C _{MW}	-	231	0.008
AuCo ₃ O ₄ /C _{IMP+MW}	-	214	0.13
Au/C _{Ad}	-	56	0.018
AuCeO ₂ /C _{Ad}	-	81	0.006
Au/C _{MW}	-	78	0.19
AuCeO ₂ /C _{MW}	-	71	0.05

The electrochemically active surface area (ESA) of the catalyst is one of the important parameters to determine electrocatalytic properties of the investigated catalysts. ESA values of Pt and Au in the synthesized catalysts

were determined from the cyclic voltammograms recorded in an argon deaerated 0.5 M H₂SO₄ solution at a sweep rate of 50 mV s⁻¹ and further calculation of integrated charge of the hydrogen adsorption region (Q_H) for platinum and integrating the area of the peak associated with the reduction of AuO for gold in the cyclic voltammograms. The ESAs data are summarized in Table 1.

3.2. Electrochemical characterization

3.2.1. Investigation of oxygen reduction on Pt/GR and PtCoNb₂O₅/GR catalysts

To evaluate the ORR activity of PtCoNb₂O₅/GR and Pt/GR, LSV measurements were carried out in alkaline and acidic media in O₂ – saturated 0.1 M NaOH and 0.5M H₂SO₄ solutions. For the LSV measurements the potential was scanned from ca. 1.0 V in the cathodic direction to 0.1 V vs. RHE in acidic media and from ca. 1.0 V to 0.4 V in alkaline media at a scan rate of 5 mV s⁻¹, varying rotation speed from 0 to 2000 rpm. It is seen that in both alkaline and acidic media the ORR polarization curves have typical view, as well as increase of ORR current densities with increasing of rotating rate (Fig. 3). It is seen that the onset of the ORR and the half-wave potential were significantly shifted to more positive potentials in the case of the PtCoNb₂O₅/GR electrode, indicating its higher catalytic activity for the reduction of oxygen, compared to that of Pt/GR (Fig. 3). The better ORR performance of PtCoNb₂O₅/GR could be attributed to the synergetic action between present metals in the catalyst composition.

After LSV measurements at rotating speed from 400 to 2000 rpm, Koutecky-Levich plots were obtained at potential from 0.4 to 0.8 V vs. RHE. The number of electrons transferred (n) was calculated and it was varied from 3.5 to 4.2, indicating the 4 e⁻ transfer reaction and direct reduction of O₂ to H₂O on the surfaces of the Pt/GR and PtCoNb₂O₅/GR catalysts.

Figure 4 presents comparison of the ORR polarization curves of the Pt/GR and PtCoNb₂O₅/GR catalysts recorded in O₂ – saturated 0.5 M H₂SO₄ (Fig. 4 a) and in O₂ – saturated 0.1 M NaOH (Fig. 5 b) solutions at 1600 rpm. It is clearly seen that PtCoNb₂O₅/GR catalyst shows more positive onset potentials, as well as higher ORR current density in the mixed-kinetic-diffusion region (Fig. 4, a, b) in both acidic and alkaline media as compared with that at Pt/GR. Figure 4 c and 4 b shows mass and specific activity of investigated catalysts. As seen from the data obtained at a potential value of 0.8 V vs. RHE the Pt-mass activity is ca. 5.0 and 1.6 times higher at

PtCoNb₂O₅/GR in acidic and alkaline solutions, respectively, than that at Pt/GR (Fig. 4 c, d). Oxygen reduction current densities normalized by the electrochemically active surface areas recorded at 0.8 V are ca. 4.0 and 1.3 times higher at the PtCoNb₂O₅/GR catalyst in acidic and alkaline solutions, respectively, than those at Pt/GR (Fig. 4 d).

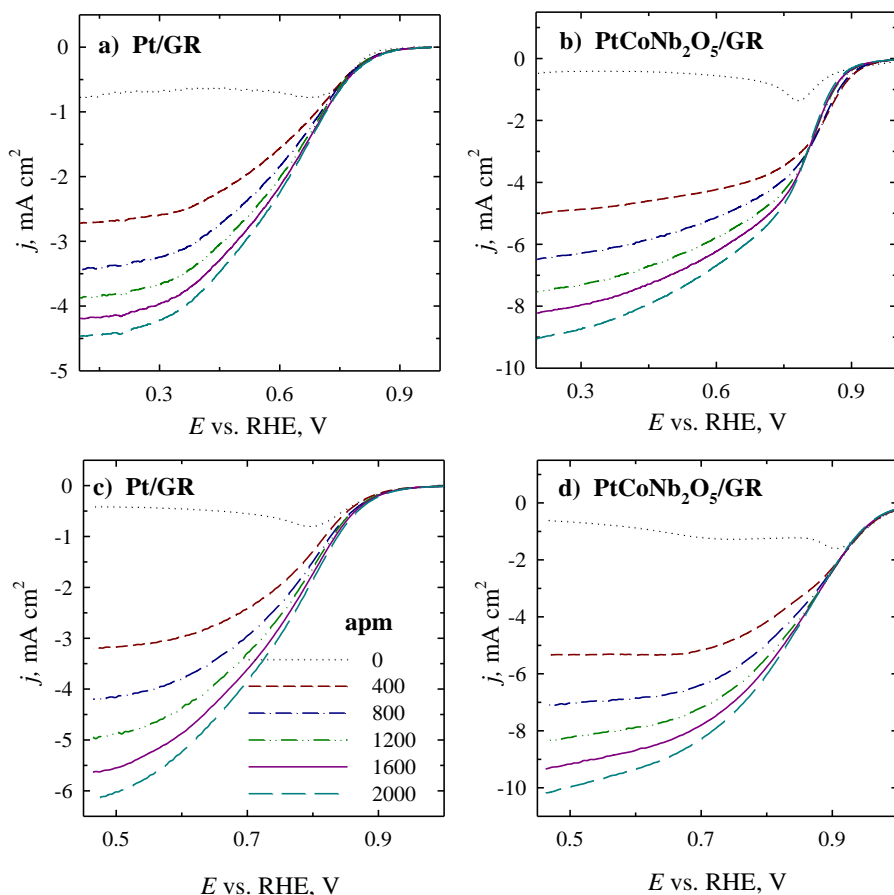


Fig. 3. Linear sweep voltammetry scans for Pt/GR and PtCoNb₂O₅/GR recorded at 5 mV s⁻¹ in O₂-saturated 0.5 M H₂SO₄ solution (a, b) and O₂-saturated 0.1 M NaOH solution (c, d).

When comparing the influence of solution media to activity of PtCoNb₂O₅/GR and Pt/GR catalysts towards ORR, it is clearly seen that the higher current densities, specific current density and mass activity at 0.8 V are ca. 2 and 5 times higher, respectively, in O₂ – saturated 0.1 M NaOH solution than those in acidic media.

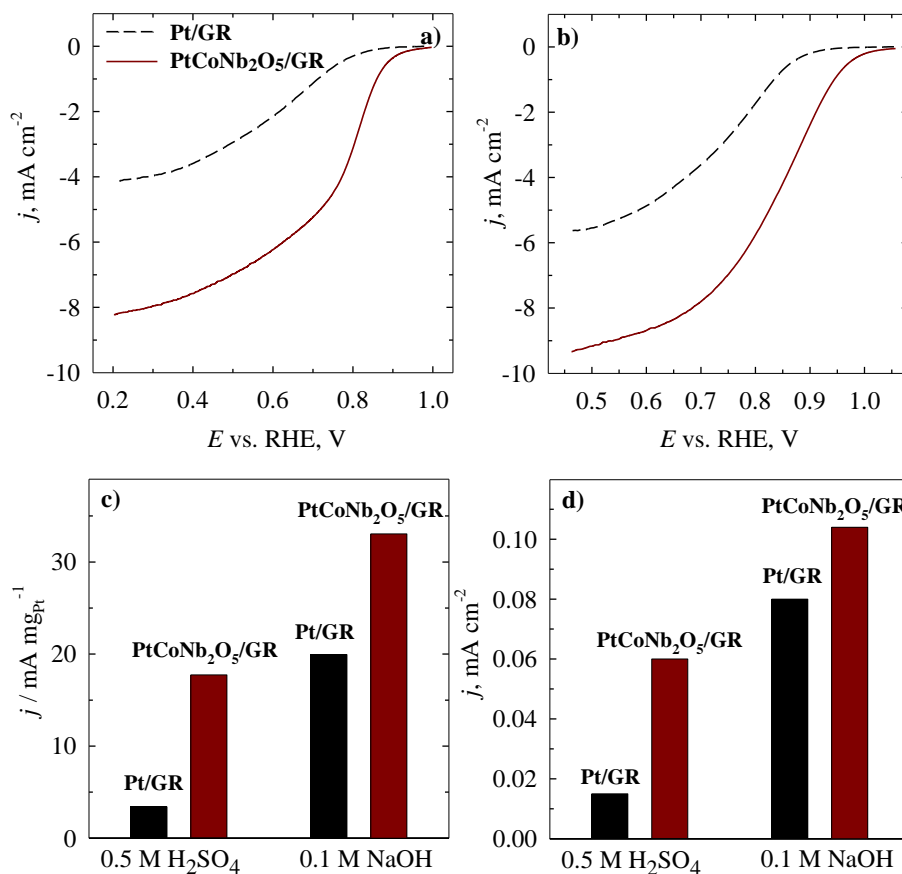


Fig. 4. Comparison of LSV curves at 1600 rpm recorded in O₂-saturated 0.5 M H₂SO₄ solution (a) and O₂-saturated 0.1 M NaOH solution (b); mass (c) and specific (d) activities at 0.8 V for the Pt/GR and PtCoNb₂O₅/GR catalysts

3.2.2. Investigation of oxygen reduction of AuCo₃O₄/C catalysts

The electrocatalytic oxygen reduction performance of all investigated catalysts was firstly investigated by comparing the ORR performance of the samples in O₂ and Ar saturated 0.1 M NaOH solution by cyclic voltammetry (Fig. 5). It is seen that all catalysts showed definite reduction peaks in the O₂ saturated solution and no apparent reduction peaks in the Ar saturated electrolyte (Fig. 5a-f). Co₃O₄/C_{MW} and Co₃O₄/C_{IMP} exhibit very poor ORR activity (Fig. 5e, f), so due to low activity they were not further investigated. The more positive ORR peak potential and higher peak current density exhibit Co₃O₄/C_{IMP+MW} catalyst (Fig. 5c) and AuCo₃O₄/C catalysts (Fig. 5a-c). The most positive oxygen reduction potential together with larger peak current density was observed for AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} compared to other investigated

catalysts. These results demonstrate that Co_3O_4 and Au have synergistic effect on enhancing ORR catalytic activity.

The performance of the electrocatalytic oxygen reduction of prepared $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$, $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}}$, $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$, and $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$ catalysts were investigated by linear sweep voltammetry in an O_2 – saturated 0.1 M NaOH solution at different rotating speed. The onset potential for each catalyst estimated from measurements data was equal to 0.83, 0.83, 0.88 and 0.85 V for the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP-MW}}$, $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}}$, $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$, and $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ catalysts, respectively.

Figure 6a presents a comparison of electrocatalytic activity of the investigated catalysts with each other and commercial Pt/C for the ORR in an O_2 – saturated 0.1 M NaOH solution at a rotation speed of 2500 rpm. The LSV scan of the commercial Pt/C catalyst that has the Pt loading of 0.071 mg Pt cm^{-2} was recorded in the same manner. The estimated onset potential for Pt/C was equal to 0.95 V. As seen from the results in Fig. 6a, the $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$ catalyst demonstrated the closest onset potential to that of commercial Pt/C compared to the other as-prepared catalysts. Also, the $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$ catalyst prepared by combining two different preparation approaches – impregnation combined with microwave irradiation - exhibited the highest ORR activity from the all three $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ catalysts.

The durability of the prepared $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ and $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ catalysts was evaluated by chronoamperometric measurements at a potential value of 0.55 V for 1900s (Fig. 6 b). Fig. 6 b' presents the normalized ORR current densities (%) for each catalyst after 200s. As is evident from Fig. 6 b' the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP-MW}}$ and $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$ catalysts can maintain 95.0 and 96.8 %, respectively, of the initial current density under continuous operation for 1900 s under a constant voltage of 0.55 V. In contrast, the $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}}$, $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ and commercial Pt/C catalysts maintained 84.2, 86.6 and 80.2 %, respectively, of their initial signals. This indicates that the as-synthesized catalysts demonstrated significantly higher stability than commercial Pt/C during the ORR process in alkaline medium.

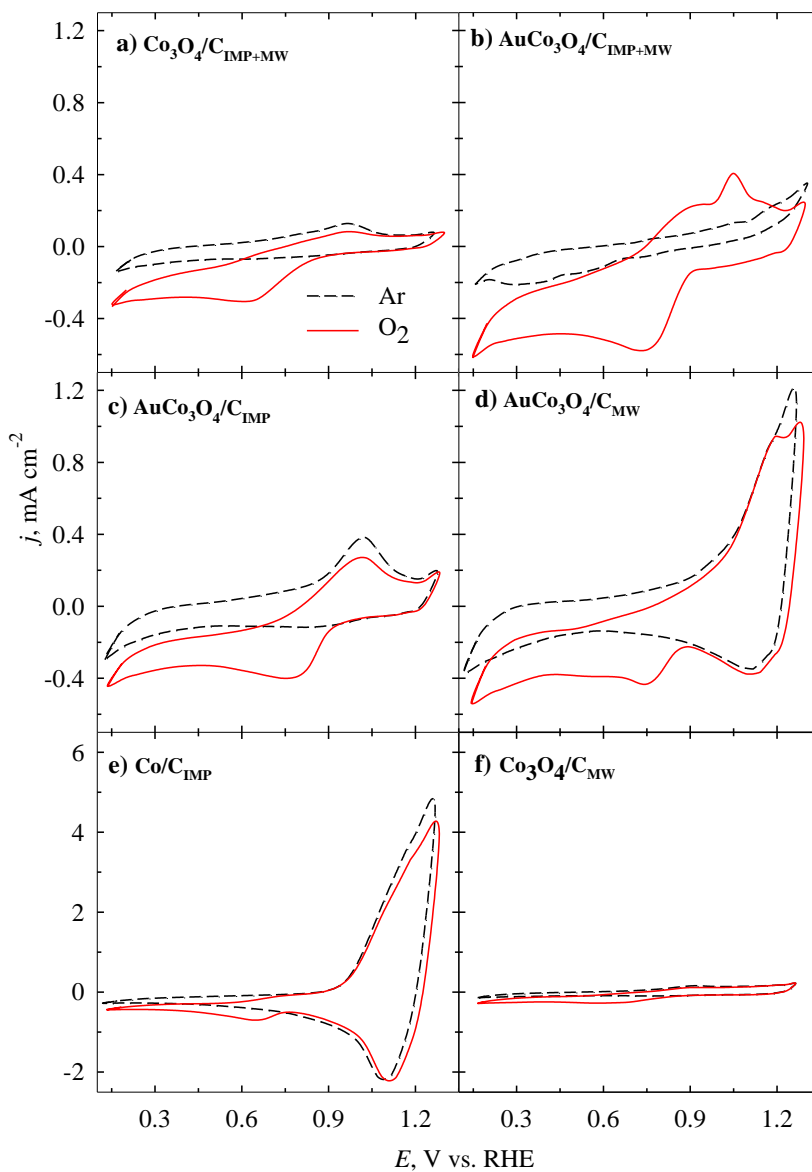


Fig. 5. CVs of the investigated catalysts recorded in an Ar or O₂ – saturated 0.1 M NaOH solution with a scan rate of 5 mV s⁻¹.

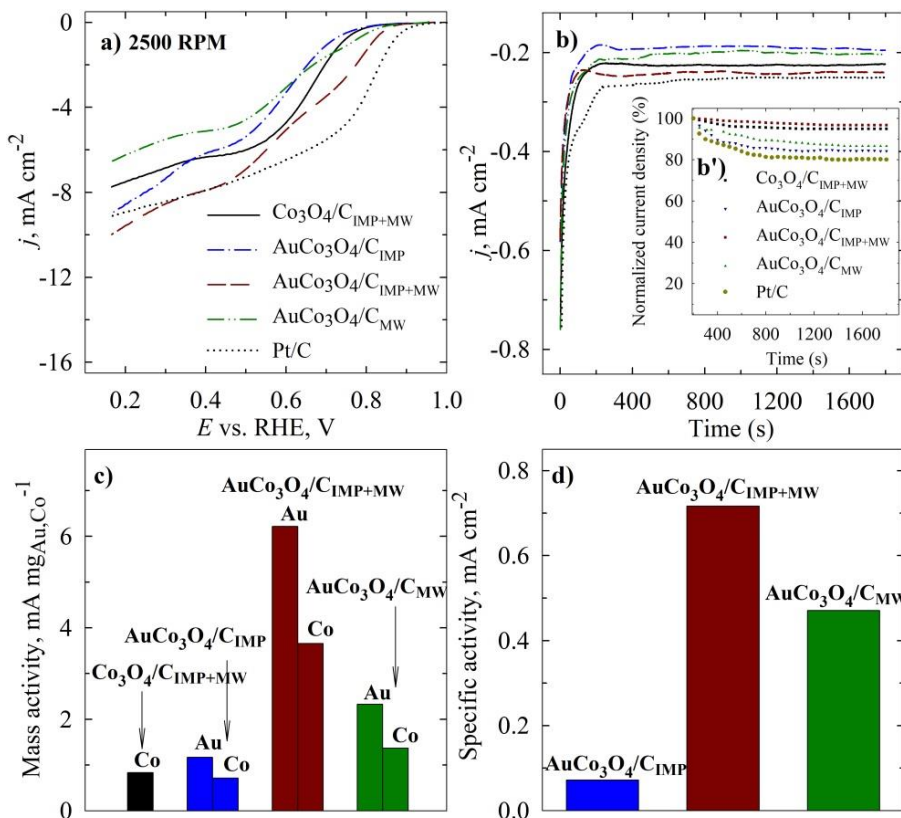


Fig. 6. Comparison of LSV curves recorded on the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$, all three $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ and Pt/C catalysts in an O_2 – saturated 0.1 M NaOH solution at 2500 rpm (a); Chronoamperometric curves recorded on the same catalysts at 0.55 V vs. RHE in an O_2 – saturated 0.1 M NaOH solution (b); Chronoamperometric responses (percentage of current density retained vs. operation time) of all the catalysts (inset b’); LSV oxygen reduction current densities at 0.8 V vs. RHE normalized by Au and Co loadings for the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$ and all $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ catalysts (c) and by ESAs of Au for the $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}$ catalysts.

The electrocatalytic activity of the as-prepared catalysts for the ORR were also expressed by mass and specific activities of the catalysts at a potential value of 0.8 V at a rotation speed of 2500 rpm and are given in Fig. 6 (c, d). Reviewing the results, it was noticed that the mass activity calculated by the Au loading is 3-5 times higher for the $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP+MW}}$ catalyst compared with those of the $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{IMP}}$ and $\text{AuCo}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{MW}}$ catalysts. The mass activity normalized by the Co loading remained the highest for the same

AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} catalyst (Fig. 6 b). The oxygen reduction current densities normalized by the EAS values of Au were ca. 1.5 and 10 times higher at AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} compared to those of the AuCo₃O₄/C_{IMP} and AuCo₃O₄/C_{MW} catalysts, respectively (Fig. 6 c).

After the LSV measurements at a rotation speed from 1200 to 2500 rpm, the Koutecky-Levich plots were obtained at potentials from 0.4 to 0.6 V vs. RHE. For the Co₃O₄/C_{IMP+MW} and AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} catalysts prepared using impregnation with a further microwave irradiation procedure the calculated number of electrons transferred (*n*) was near to 4, indicating the 4 e⁻ transfer reaction and direct reduction of O₂ to H₂O on the surfaces of the investigated catalysts. When only the impregnation or microwave irradiation approaches were used to prepare of AuCo₃O₄/C_{IMP} and AuCo₃O₄/C_{MW}, the calculated number of electrons transferred (*n*) varied from 2.51 at higher potentials to 3.51 at lower potentials, indicating that the O₂ reduction reaction occurs as a mixed 2e⁻ and 4e⁻ process and the reduction of O₂ produces both HO²⁻ and OH⁻.

Of all investigated catalysts, the highest activity for the ORR was exhibited by the AuCo₃O₄/C_{IMP+MW} catalyst.

3.2.3. Investigation of oxygen reduction and ethylene glycol oxidation on Au/C_{Ad} and AuCeO₂/C_{Ad} catalysts

The electrocatalytic activity of the AuCeO₂/C_{Ad} and Au/C_{Ad} catalysts were examined in a 1 M (CH₂OH)₂ + 0.5 M NaOH. Stabilized positive potential-going scans (10th cycle of scan) of AuCeO₂/C_{Ad} and Au/C_{Ad} are presented in Fig. 7. It was found that the onset potential for the oxidation of ethylene glycol on the AuCeO₂/C_{Ad} catalyst starts at ca. -0.2 V. Moreover, this value is more negative compared to that of the Au/C_{Ad} catalyst, which is ca. -0.1 V.

The electrochemical stability of as-prepared catalysts for the oxidation of ethylene glycol was investigated using CA (Fig. 8). The potential was firstly held at open circuit for 10 s, then set to 0.5 V for 1900 s in a 1 M (CH₂OH)₂ + 0.5 M NaOH solution at 25 °C. As seen in Fig. 8 a, a current density decay was observed at first 5 min. Then it gradually stabilizes and reaches the current density values ca. 5 and 13 mA cm⁻² for Au/C_{Ad} and AuCeO₂/C_{Ad}, respectively. As evident, the AuCeO₂/C_{Ad} catalyst shows higher current density at the end of experiment as compared to that at Au/C_{Ad} (Fig. 8 a). The mass and specific activity values were calculated from the current densities obtained at the end of the experimental period (*t* = 1900 s) and are given in Fig. 8 b and c. It is evident that mass (Fig. 8 b) and specific (Fig. 8 c) activity values of the AuCeO₂/C_{Ad} catalyst are ca. 2 and 8 times higher as compared

to those for Au/C_{Ad}, respectively. These data confirm the results obtained by CV.

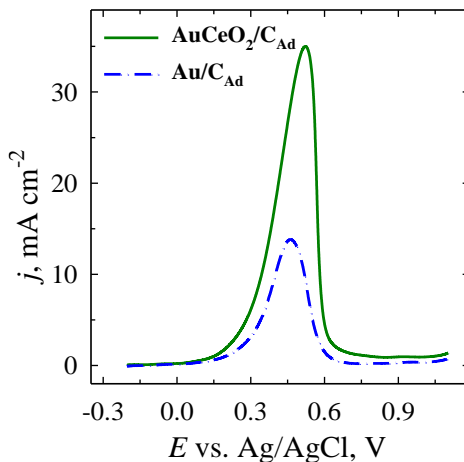


Fig. 7. Stabilized positive potential-going scans of the Au/C_{Ad} (a) and AuCeO₂/C_{Ad} catalysts recorded in a 1 M (CH₂OH)₂ + 0.5 M NaOH solution at scan rate of 50 mV s⁻¹; 25°C.

The as-prepared Au/C_{Ad} and AuCeO₂/C_{Ad} catalysts were also investigated towards the oxygen reduction reaction. The ORR polarization curves recorded on the investigated catalysts in the O₂-saturated 0.1 M NaOH solution. The electrode potential was scanned in the cathodic direction from 1.0 V to 0.2 V at a scan rate of 5 mV s⁻¹. The rotation speed was varied from 400 to 2000 rpm. The Koutecky-Levich plots were obtained from the RDE data on oxygen reduction at potentials from 0.2 up to 0.5 V for both catalysts. The calculated number of electrons transferred (*n*) on both Au/C_{Ad} and AuCeO₂/C_{Ad} catalysts was obtained ca. 2.5. This indicates that the both AuCeO₂/C_{Ad} and Au/C_{Ad} catalysts favor a 2-electron transfer reaction path and O₂ is reduced to HO₂⁻ and OH⁻.

Figure 9 a compares LSV scans of AuCeO₂/C_{Ad}, Au/C_{Ad} and the commercial Pt/C catalyst at a rotation speed of 1600 rpm. The determined onset potential for Pt/C was equal to 0.95 V. It is clearly seen that AuCeO₂/C_{Ad} onset potential should be more positive compared to the Pt/C catalyst. Nevertheless, LSVs display that the AuCeO₂/C_{Ad} demonstrated higher current density in the mixed-kinetic-diffusion region if compare with that at the Au/C_{Ad} catalyst. It can be assumed that the CeO₂ supported AuNPs catalyst shows an enhanced electrocatalytic activity towards the oxygen reduction reaction. The ORR current densities were also normalized by the

electrochemically active surface areas of AuNPs and Au loadings for both catalysts at a potential value of 0.75 V at a rotation speed of 1600 rpm (Fig. 9 b). As seen from the data obtained, the mass and specific activity are 1.5 and 6 times higher, respectively, at the AuCeO₂/C_{Ad} catalyst compared with that at Au/C_{Ad} (Fig. 9 b). The data received confirm the synergetic action between present metal and metal oxide in the catalyst composition. The durability of the prepared Au/C_{Ad} and AuCeO₂/C_{Ad} catalysts was evaluated by CA measurements at a potential value of 0.5 V (vs. RHE) for 1900s (Fig. 9 c). In fig. 9 c' presents it is seen that Au/C_{Ad}, AuCeO₂/C_{Ad} and commercial Pt/C catalysts maintained 82.2, 78.5 and 80.1 %, respectively, of their initial signals. This manifests that the as-synthesized catalysts demonstrated similar stability to commercial Pt/C during the ORR process in an alkaline medium.

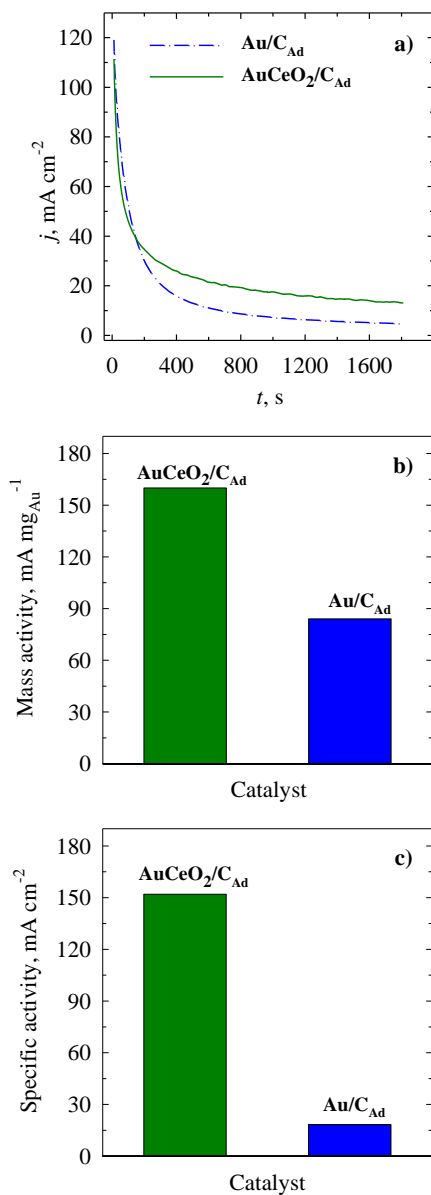


Fig. 8. CA data for AuCeO₂/C_{Ad} and Au/C_{Ad} studied in 1 M (CH₂OH)₂ + 0.5 M NaOH at 0.5 V vs Ag/AgCl for 1900 s. Bar columns of ethylene glycol oxidation current densities obtained at the end of experimental period and normalized by the Au loading (b) and electrochemically active surface areas of AuNPs (c) for each catalyst.

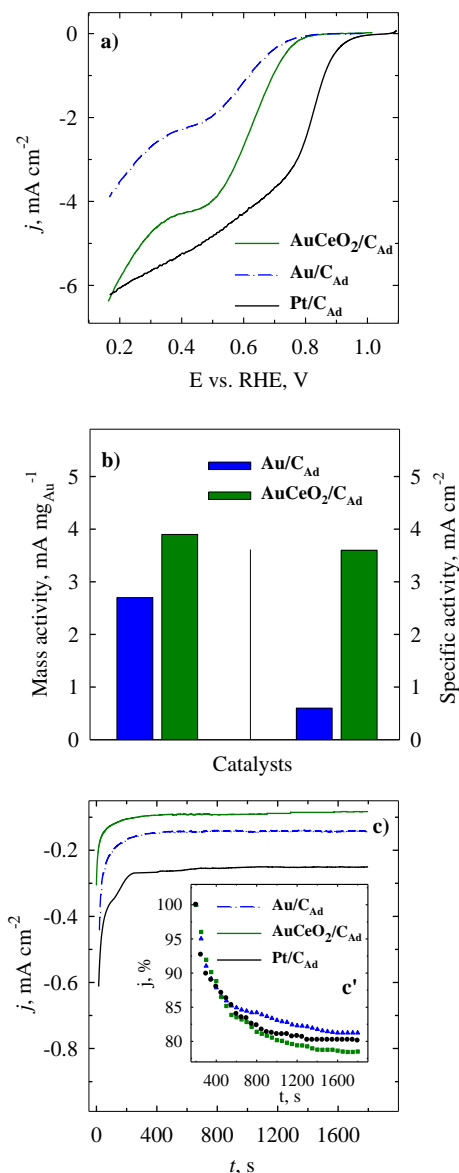


Fig. 9. Comparison of LSVs of the Au/C_{Ad}, AuCeO₂/C_{Ad} and commercial Pt/C catalysts recorded in an O₂-saturated 0.1 M NaOH solution at 1600 rpm (a). Bar columns of the ORR mass and specific activities for Au/C_{Ad} and AuCeO₂/C_{Ad} calculated from LSVs at 0.75 V (b). CA data of Au/C_{Ad}, AuCeO₂/C and Pt/C recorded in a O₂-saturated 0.1 M NaOH solution at 0.5 V vs RHE (c). Inset c' represents chronoamperometric responses (percentage of current density retained vs operation time) of all the catalysts.

3.2.4. Investigation of oxygen reduction and alcohol (methanol, ethanol, ethylene glycol, glycerol) oxidation on Au/C_{MW} and AuCeO₂/C_{MW}

The electrocatalytic activity of the AuCeO₂/C_{MW} and Au/C_{MW} catalysts were examined for the oxidation of alcohols in an alkaline medium by cyclic voltammetry. Long-term CVs of the investigated catalysts recorded in a 1 M alcohol + 0.5 M NaOH solutions at a sweep rate of 50 mV s⁻¹. Figure 10 compares the stabilized positive potential-going scans (Fig. 10 a–d), mass activity (Fig. 10 e–h), and specific activity (Fig. 10 j–m) of the investigated AuCeO₂/C_{MW} and Au/C_{MW} catalysts. The data in Fig. 10 a–d show, that the oxidation process of all investigated alcohols on the AuCeO₂/C_{MW} catalyst began at more negative potential values than the Au/C_{MW} catalyst. AuCeO₂/C_{MW} showed 3.2, 1.9, 2.6, and 2.7 times higher current density in the methanol, ethanol, ethylene glycol, and glycerol solutions, respectively, compared to Au/C_{MW}. Additionally, the positive potential-going scans of CeO₂/C_{MW} obtained in the same conditions were added in the graphs of Fig. 6 a–d to compare electrocatalytic activity between CeO₂/C_{MW} substrate, pure Au/C_{MW}, and AuCeO₂/C_{MW} catalysts. Evidently, CeO₂/C_{MW} did not display electrocatalytic activity in any of the investigated alcohols. These results highlighted the presence of strong synergistic effects between CeO₂ and Au, which promotes the catalytic efficiency of AuCeO₂/C_{MW}.

Mass activities for the oxidation of alcohols are 2 – 3 times higher at the AuCeO₂/C_{MW} catalyst compared with that of the Au/C_{MW} catalyst (Fig. 6 e–h). Specific activity are 7 – 10 times higher at the AuCeO₂/C_{MW} catalyst compared with that of the Au/C_{MW} catalyst (Fig. 6 j–m). The data in Fig. 6 clearly shows that current density, mass, and specific activities increased in the order of investigated alcohols: methanol < ethanol < ethylene glycol < glycerol. The highest electrocatalytic activity of the AuCeO₂/C_{MW} and Au/C_{MW} catalysts was obtained for the oxidation of glycerol.

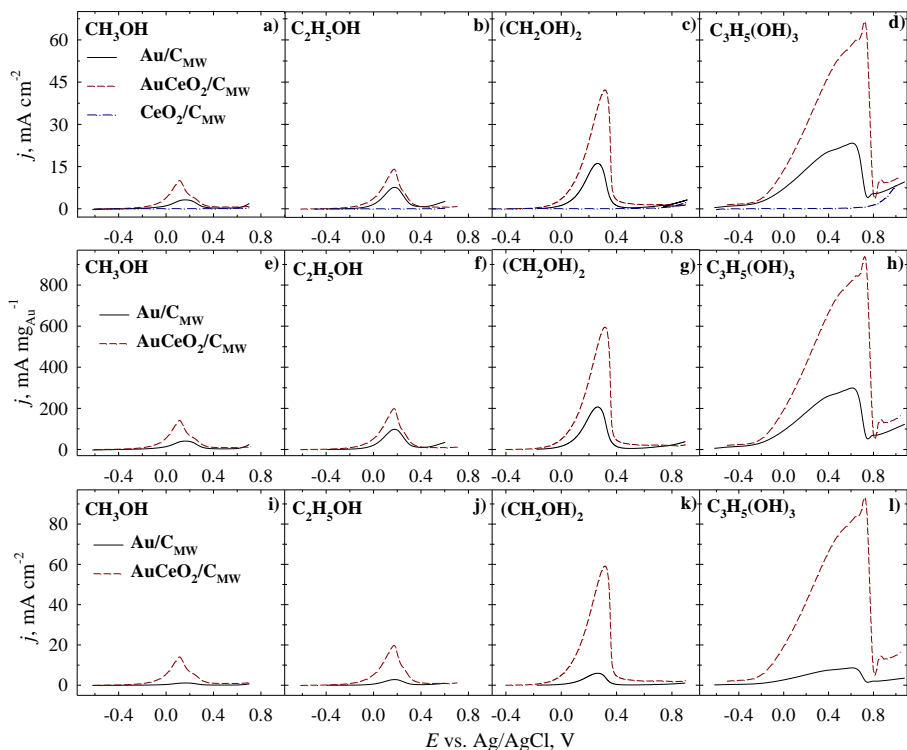


Fig. 10. Positive-potential going scans (a–d), mass activity (e–h), and specific activity (j–m) of the AuCeO₂/C_{MW} and Au/C_{MW} catalysts recorded in a 1 M alcohol + 0.5 M NaOH solutions at a scan rate of 50 mV s⁻¹.

The electrochemical durability of the AuCeO₂/C_{MW} and Au/C_{MW} catalysts was investigated using chronoamperometry (Fig. 11 a–d). As seen in Fig. 7, within the first 5 min the current density for the oxidation of alcohols on the investigated catalysts slightly decreased and reached the steady state. At the end of the experimental period, the current density of the alcohol oxidation was approximately two times larger on the AuCeO₂/C_{MW} catalyst than that on the Au/C_{MW} catalyst in all solutions of the investigated alcohols. Therefore, the current density on the AuCeO₂/C_{MW} catalyst diminished more slowly. These results indicated that the AuCeO₂/C_{MW} catalyst has a more durable, higher catalytic activity than Au/C_{MW} for the oxidation of the investigated alcohols. The inset of Fig. 11 d' shows that the AuCeO₂/C_{MW} catalyst exhibits higher electrochemical durability in the ethylene glycol and glycerol solutions compared with methanol and ethanol. Also, AuCeO₂/C_{MW} catalyst exhibits higher electrochemical durability in the ethylene glycol and glycerol solutions compared with methanol and ethanol.

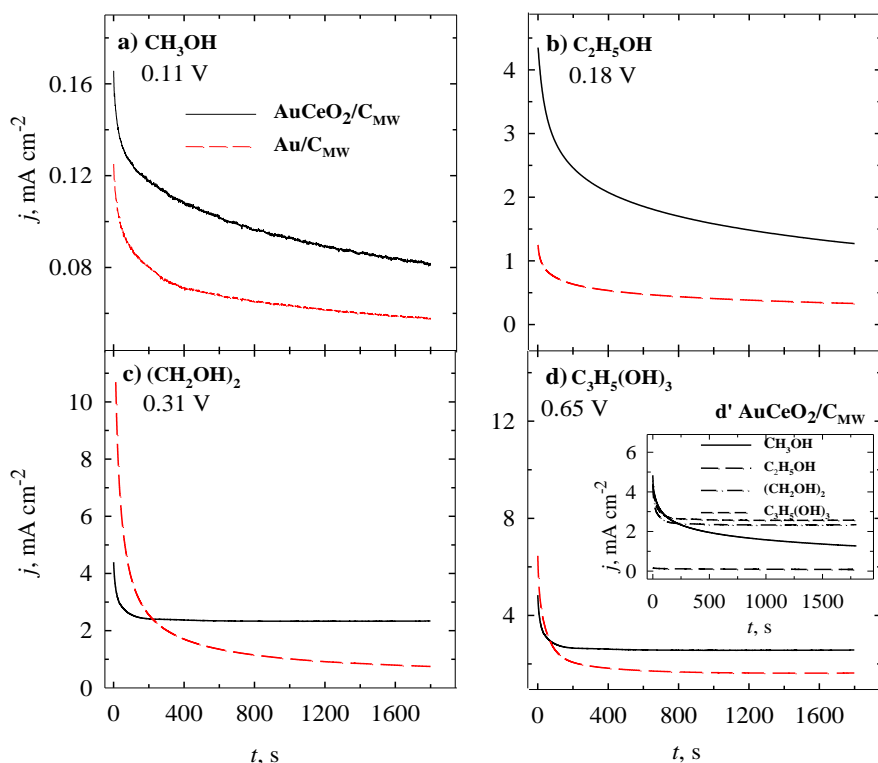


Fig. 11. Chronoamperometric data of the investigated catalysts studied in a 1 M alcohols + 0.5 M NaOH solution at the potential value of the peak of anodic current density. The inset d' presents a comparison of the electrochemical durability of the AuCeO₂/C_{MW} catalyst in the methanol, ethanol, ethylene glycol and glycerol solutions.

Figure 12 displays CP curves recorded for the investigated catalysts in the methanol, ethanol, ethylene glycol, and glycerol solutions operating at 2 mA cm⁻² for 1900 s.

The increase in polarization potentials with the polarization time indicates the poisoning of the electrode surface. The increase in the polarization potentials for ethylene glycol and glycerol oxidation (Fig. 12 c, d) on the AuCeO₂/C_{MW} and Au/C_{MW} electrodes was more gradual when compared with that for methanol and ethanol oxidation (Fig. 12 a, b).

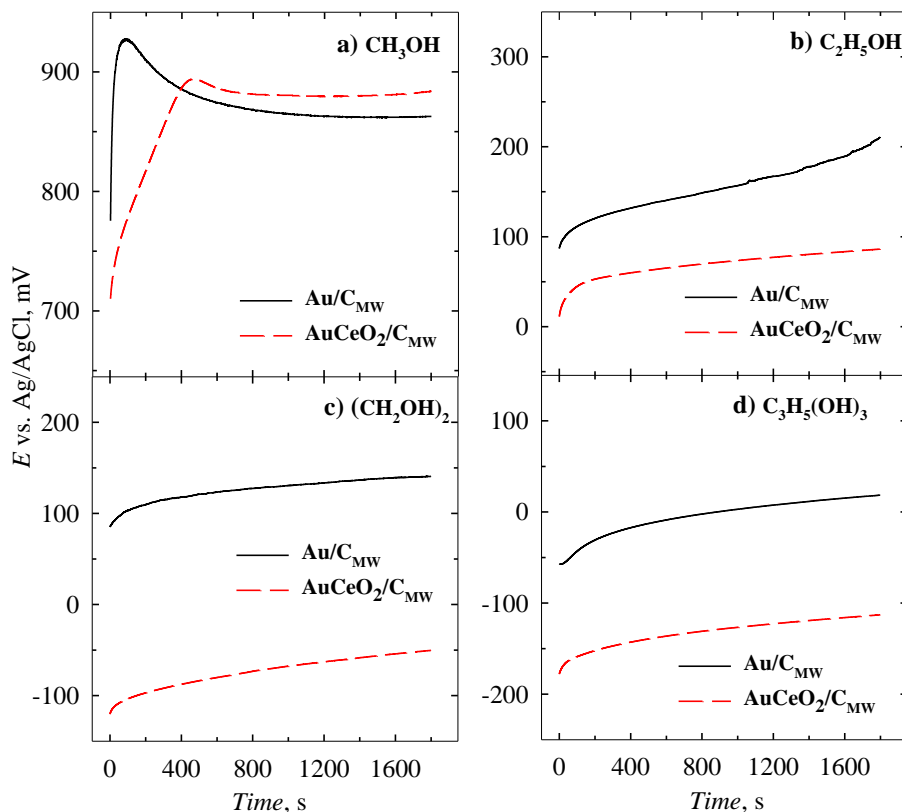


Fig. 12. Chronopotentiometric data of the investigated catalysts studied in a 1 M alcohols + 0.5 M NaOH solution.

Since the $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ catalyst showed the highest electrocatalytic activity toward ethylene glycol and glycerol, electrocatalytic activity in the ethylene glycol and glycerol solutions was further examined. The dependence of the kinetics of the $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ catalyst on the scan rate and concentration of the ethylene glycol, glycerol, and NaOH was investigated. Detailed results are presented in the thesis.

The performance of ethylene glycol and glycerol fuel cells was evaluated using the $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ catalyst for the anode material. The fuel cell polarization curves and the corresponding power densities against the current density at temperatures in a range of 25–55 °C are given in Fig. 13. The fuel cell maintained an open circuit voltage ca. 0.9 V (Fig. 12). The electrochemical parameters of DEGHPFC and DGHPFC using the $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ catalyst as the anode are listed in Table 2. As seen from the results, power density peak values increased with the temperature in both DAFCs. The power density peak obtained by the DGHPFC at 25 °C (13.87

mW cm⁻²) is approximately two times greater than that obtained by the DEGHPFC (6.70 mW cm⁻²) (Table 2)

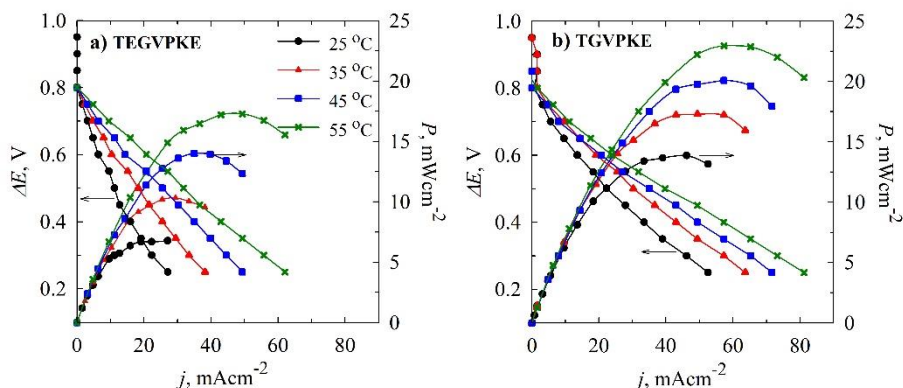


Fig. 13. Cell polarization and power density curves obtained with the employed AuCeO₂/C_{MW} catalyst as the anode at different temperatures for the DEGHPFC (a) and DGHPFC (b) using the anolyte of 1 M (CH₂OH)₂ or C₃H₅(OH)₃ in 4 M NaOH and catholyte of 5 M H₂O₂ in 1.5 M HCl.

Table 2. Electrochemical parameters for DEGHPFC and DGHPFC at different temperatures using the AuCeO₂/C_{MW} catalyst as the anode.

T °C	Peak power density, mW cm ⁻²	Current density at peak power density, mA cm ⁻²	Open circuit voltage at peak power density, V
Ethylene glycol – Hydrogen peroxide fuel cell			
25	6.70	22.29	0.30
35	10.32	29.45	0.35
45	14.03	35.02	0.40
55	17.30	49.35	0.35
Glycerol – Hydrogen peroxide fuel cell			
25	13.87	46.16	0.30
35	17.29	49.35	0.35
45	20.08	57.31	0.35
55	22.96	57.31	0.40

Finally, the activity towards ORR was examined on CeO₂/C_{MW}, Au/C_{MW}, and AuCeO₂/C_{MW} catalysts (Fig. 14). Figure 14 a compares LSV scans of CeO₂/C_{MW}, Au/C_{MW}, and AuCeO₂/C_{MW} and the commercial Pt/C catalyst at a rotation speed of 1600 rpm. It is clearly seen that AuCeO₂/C_{MW} onset potential is very similar to the Pt/C catalyst. It has to be mentioned that Au/C_{MW} and

AuCeO₂/C_{MW} formed using microwaves exhibits higher electrocatalytic activity towards ORR, with the onset potential 0.96 V, compared it with previous investigated AuCeO₂/C_{Ad} and AuCO₃O₄/C catalysts, where oxygen reduction started at 0.8 V and 0.88 V, respectively. The ORR current densities were also normalized by the electrochemically active surface areas of AuNPs and Au loadings for both catalysts at a potential value of 0.8 V at a rotation speed of 1600 rpm (Fig. 13 b). As seen from the data obtained, the mass and specific activity is 3.5 and 12 times higher, respectively, at the AuCeO₂/C_{MW} catalyst compared with that at Au/C_{MW} (Fig. 13 b).

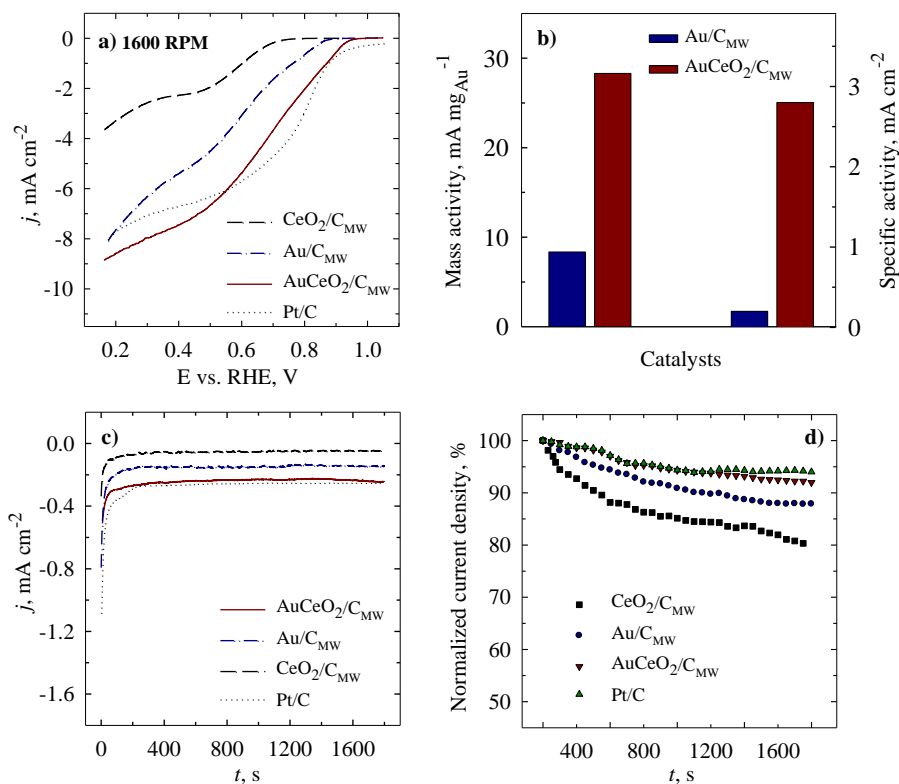


Fig. 14. Comparison of LSV curves recorded on the CeO₂/C_{MW}, Au/C_{MW}, AuCeO₂/C_{MW} and Pt/C catalysts in an O₂ – saturated 0.1 M NaOH solution at 1600 rpm (a); LSV oxygen reduction current densities at 0.8 V vs. RHE normalized by Au loadings and ESAs for the Au/C_{MW} and AuCeO₂/C_{MW} (b); Chronoamperometric curves recorded on the same catalysts at 0.55 V vs. RHE in an O₂ – saturated 0.1 M NaOH solution (c); Chronoamperometric responses (percentage of current density retained vs. operation time) of all the catalysts (d).

The data received confirms the synergetic action between present metal and metal oxide in the catalyst composition. The durability of the prepared Au/C_{MW} and AuCeO₂/C_{MW} catalysts was evaluated by CA measurements at a potential value of 0.55 V (vs. RHE) for 1900s (Fig. 13 c). In fig. 13 d presents it is seen that CeO₂/C_{MW}, Au/C_{MW}, AuCeO₂/C_{MW}, and commercial Pt/C catalysts maintained 80, 87, 92 and 94 %, respectively, of their initial signals. This manifests that the as-synthesized AuCeO₂/C_{MW} catalyst demonstrated similar stability even to commercial Pt/C during the ORR process in an alkaline medium.

CONCLUSIONS

1. PtCoNb₂O₅/GR, AuCo₃O₄/C_{IMP}, AuCo₃O₄/C_{IMP+MW}, AuCo₃O₄/C_{MW}, AuCeO₂/C_{Ad} and AuCeO₂/C_{MW} catalysts were synthesized by using microwave irradiation, adsorption, and impregnation approaches. The calculated amount of noble metal, by using ICP-OES analysis, were equal: 86 μg Pt cm⁻² for PtCoNb₂O₅/GR and Pt/GR catalysts, from 184 to 231 μg Au cm⁻² for AuCo₃O₄/catalysts, 56 and 81 μg Au cm⁻² for Au/C_{Ad} and AuCeO₂/C_{Ad}, and 78 and 71 μg Au cm⁻² for Au/C_{MW} and AuCeO₂/C_{MW} catalysts.
2. The size of Pt and Au particles in the catalysts was calculated by using TEM analysis. It has been found that the use of metal oxides for the production of catalysts results in the formation of smaller precious metal particles compared to pure metal catalysts. The data of XRD and XPS studies correlate with each other and confirm the presence of metal oxides and precious metals in the catalysts. At the same time, SEM analysis confirms the formation of Pt and Au particles on the metal oxide/ carbon-graphene and carbon or graphene surfaces.
3. It has been found that in all cases of all investigated catalysts metal oxide catalysts exhibited higher electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction as well as up to several times higher mass and specific activities compared to pure metal catalysts. The most positive ORR onset potential value of 1.0 V in the alkaline medium exhibited Pt supported PtCoNb₂O₅/GR catalyst. AuCeO₂/C_{MW} catalyst with a ORR onset potential value of 0.96 V showed the highest activity in Au supported catalysts. These two catalysts were equivalent to a commercial Pt/C catalyst with an ORR initiation value of 0.95V.
4. The studied AuCeO₂/C catalysts were found to have higher electrocatalytic activity for the oxidation reaction of alcohols compared to Au/C catalysts. It has been investigated that the oxidation of ethylene glycol using the AuCeO₂/C_{Ad} catalyst starts at about 0.1 V lower potential value than with the Au/C_{Ad} catalyst. It has been found that the AuCeO₂/C_{MW} catalyst showed the highest activity for the oxidation of glycerol and its activity in alcohol solutions decreased in the following order: glycerol > ethylene glycol > ethanol > methanol. In all alcoholic solutions, both AuCeO₂/C catalysts have up to several times higher mass and specific activities compared to the Au/C catalysts.

5. The $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$ catalyst was used as an anode material in DEGHPFC and DGHPFC fuel cell prototypes. The power density value achieved by DGHPFC (13.87 mW cm^{-2}) was found to be about 2 times higher than that of DEGHPFC (6.70 mW cm^{-2}). The power density values obtained in this experiment were higher than those described in the literature.
6. Summarizing the data obtained, we can conclude that the higher electrocatalytic activity of the metal oxide supported catalysts is determined by the synergistic effect between the metal oxide and the noble metal present in the catalyst. Assessing the activity of all the catalysts synthesized and reviewed in this work, we believe that the most widely used and least costly catalyst would be the $\text{AuCeO}_2/\text{C}_{\text{MW}}$, which could be used as a promising electrocatalytic material in fuel cells.

GYVENIMO APRAŠYMAS

Vardas: Raminta

Pavardė: Stagniūnaitė

Gimimo data: 1990-09-26

Gimimo vieta: Marijampolė, Lietuva

El. paštas: raminta.stagniunaite@ftmc.lt

Išsilavinimas:

- 1997 – 2009 m. Vilniaus Šolomo Aleichemo ORT gimnazija
2010 – 2014 m. Lietuvos edukologijos universitetas, Gamtos, matematikos ir technologijų fakultetas, chemijos bakalauro laipsnis ir mokytojo kvalifikacija
2014 – 2016 m. Vilniaus universitetas, Chemijos ir geomosklų fakultetas, chemijos magistro laipsnis
2017 – 2022 m. Fizinių ir technologijos mokslų centras, Katalizės skyrius, chemijos krypties doktorantūros studijos

Profesinė veikla:

- Nuo 2020 m. Inžinierė
Fizinių ir technologijos mokslų centras, Katalizės skyrius
Nuo 2019 m. Chemijos mokytoja
Vilniaus Šolomo Aleichemo ORT gimnazija
2018 – 2020 m. Jaunesnioji mokslo darbuotoja
Fizinių ir technologijos mokslų centras, Katalizės skyrius
2017– 2018 m. Inžinierė
Fizinių ir technologijos mokslų centras, Katalizės skyrius
2012 – 2013 m. Vyr. laborantė
Lietuvos edukologijos universitetas, Gamtos, matematikos ir technologijų fakultetas

CURRICULUM VITAE

First name: Raminta

Surname: Stagniūnaitė

Date of Birth: 1990-09-26

Place of birth: Marijampolė, Lithuania

E-mail: raminta.stagniunaite@ftmc.lt

Education:

- | | |
|-------------|---|
| 1997 – 2009 | Vilnius Sholom Aleichem ORT high school |
| 2010 – 2014 | Lithuanian University of Educational Sciences, Faculty of Nature, Mathematics and Technology, chemistry bachelor degree and teacher's qualification |
| 2014 – 2016 | Vilnius University, Faculty of Chemistry, chemistry master degree |
| 2017 – 2022 | Center for Physical Sciences and Technology, Department of Catalysis, chemistry PhD studies |

Scientific work experience:

- | | |
|-------------|--|
| From 2020 | Engineer
Center for Physical Sciences and Technology,
Department of Catalysis |
| From 2019 | Chemistry teacher
Vilnius Sholom Aleichem ORT high school |
| 2018 – 2020 | Junior researcher
Center for Physical Sciences and Technology,
Department of Catalysis |
| 2017– 2018 | Engineer
Center for Physical Sciences and Technology,
Department of Catalysis |
| 2012 – 2013 | Senior laboratory technician
Lithuanian University of Educational Sciences, Faculty of Nature, Mathematics and Technology |

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

Publikacijos disertacijos tema

1. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, A. Balčiūnaitė, A. Drabavičius, V. Pakštas, V. Jasulaitienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, „*An electrocatalytic activity of AuCeO₂/Carbon catalyst in fuel cell reactions: oxidation of borohydride and reduction of oxygen*”, Catalysts, 11 (2021) 342, Q2, IF 4.146, <https://doi.org/10.3390/catal11030342>.
2. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, A. Balčiūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, „*Microwave-assisted synthesis of AuCeO₂/C catalyst and its application for oxidation of alcohols in an alkaline medium*”, New J. Chem., 44 (2020) 18308-18318, Q2, IF 3.288, <https://doi.org/10.1039/D0NJ03219K>.
3. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, D. Upskuvienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, V. Pakštas, A. Drabavičius, M. Andrulevičius, E. Norkus „*Electrocatalytic activity of AuCeO₂/C towards ethylene glycol oxidation and oxygen reduction reactions*”, Chemija, 31, N 2 (2020) 57-68, Q4, IF 0.394, <https://doi.org/10.6001/chemija.v31i2.4217>.
4. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, V. Pakštas, V. Jasulaitienė, B. Léger, J. Rousseau, A. Ponchel, E. Monflier, E. Norkus, „*Co₃O₄/C and Au supported Co₃O₄/C nanocomposites – peculiarities of fabrication and application towards oxygen reduction reaction*”, Mat. Chem. Phys., 241 (2020) 122332, Q2, IF 2.78, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122332>.
5. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, V. Pakštas, E. Norkus, „*PtCoNb₂O₅/graphene as electrocatalyst towards oxygen reduction reaction in alkaline and acidic media*”, Chemija, 29, N 1 (2018) 41-48, Q4, IF 0.394, <https://doi.org/10.6001/chemija.v29i1.3642>.

Kitos publikacijos

1. A. Nacys, T. Kilmonis, V. Kepenienė, A. Balčiūnaitė, R. Stagniūnaitė, D. Upskuvienė, J. Jablonskienė, J. Vaičiūnienė, M. Skapas, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, „*One-pot microwave-assisted synthesis of graphene-supported PtCoM (M = Mn, Ru, Mo) catalysts for low-temperature fuel cells*”, Catalysts, 11 (2021), 1431. Q2, IF 4.146, <https://doi.org/10.3390/catal11121431>.

2. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, Z. Sukackienė, A. Balčiūnaitė, G. Niaura, A. Drabavičius, M. Andrulevičius, I. Kruusenberg, K. Kaare, A. Volperts, G. Dobele, A. Zurins, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*N-doped carbon material modified with cobalt nanoparticles as catalyst for oxygen reduction*”. *Chemija* 30, N 2 (2019) 60-68. Q4, IF 0.547, <https://doi.org/10.6001/chemija.v30i2.3995>.
3. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, I. Stalnionienė, E. Norkus, “*Graphene and niobium(V) oxide/graphene supported platinum-cobalt catalysts as cathode material for oxygen reductions*”, *Chemija* 23, N 3 (2015) 165-169. Q4, IF 0.547 <http://www.lmaleidykla.lt/publ/02357216/2015/3/165%E2%80%9393169.pdf>.
4. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, E. Norkus, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė. “*Graphene and niobium(V) oxide/graphene supported platinum-cobalt catalysts as cathode material for fuel cells*”. Tarptautinė Lietuvos chemikų draugijos konferencija "CHEMIJA IR CHEMINĖ TECHNOLOGIJA 2015", skirta Prof. Vito Daukšo 80-tosioms gimimo metinėms paminėti, Vilnius, Lietuva (2015) 271-274. ISBN 978-609-459-461-8.
5. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, „*Investigation of the PtCo/graphene and PtCoRu/graphene catalysts for oxygen reduction reaction*“. *ECS Transactions* 69(17) (2015) 634-650. [10.1149/06917.0643ecst](https://doi.org/10.1149/06917.0643ecst).
6. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, I. Stalnionienė, E. Norkus. “*Influence of temperature on electroless copper deposition from formaldehyde-containing solutions using 2-hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylic acid as Cu(II) ligand*“. *ECS Transactions* 64(30) (2015) 25-34.

Konferencijos pranešimų tezės disertacijos tema

1. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, A. Balčiūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, “*AuCeO₂/C – sintezė, charakterizavimas ir taikymas alkoholių oksidacijos ir deguonies redukcijos reakcijoms*“, *FizTech2020*, Vilnius, Lietuva (2020) (žodinis pranešimas).
2. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, B. Léger, J. Rousseau, A. Ponchel, E. Monflier, E. Norkus, „*AuCo₃O₄/C – different fabrication methods and application for fuel cell reactions*”, *The Electrochemical Society Meeting "Pacific rim meeting on electrochemical and solid state science" PRiME2020*, I01E-2388 (online), Honolulu, JAV, (2020) (žodinis pranešimas).

3. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, „*Co₃O₄/CeO₂/C as electrocatalyst for ethylene glycol oxidation reaction*”, The Electrochemical Society Meeting "Pacific rim meeting on electrochemical and solid state science" PRiME2020, I01E-2351 (online), Honolulu, JAV, (2020)
4. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, J. Vaičiūnienė, A. Drabavičius, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, „*AuCeO₂/C as electrocatalyst towards ethylene glycol oxidation and oxygen reduction reaction*”, 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry: Belgrade (2020)(online).
5. V. Kepenienė, G. Laurinavičius, R. Stagniūnaitė, J. Vaičiūnienė, V. Pakštas, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, „*Comparison of electrocatalytic properties of AuCo₃O₄/C and PtCo₃O₄/C catalysts towards alcohols oxidation reaction*”, 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry: Belgrade (2020)(online).
6. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, Z. Sukackienė, J. Vaičiūnienė, A. Naujokaitis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, „*Application of microscopy and spectrometry for the characterization of various materials: powders, films, foams and further their investigation toward alcohols oxidation reaction*“. 6th International Congress on Microscopy and Spectroscopy (INTERM). Oludeniz, Turkey (2019), ID:216 (kviestinis pranešimas)
7. V. Kepeniene, R. Stagniūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, J. Vaičiūnienė, E. Norkus, „*Electrocatalytic materials – synthesis, characterization and their application for fuel cells reactions*“. 3rd Edition of International Congress on Catalysis and Chemical Science (Catalysis 2019), Singapore 2019 (žodinis pranešimas)
8. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, J. Vaičiūnienė, V. Pakštas, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, „*Co₃O₄/C katalizatorių sintezė ir taikymas katodinei kuro elementų reakcijai*”, FizTech2019, Vilnius, Lietuva (2019). (žodinis pranešimas)
9. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, A. Drabavičius, L. Tamašauskaitė Tamašiūnaitė, E. Norkus. „*Sintezės metodo įtaka AuCeO₂/C katalizatoriaus aktyvumui etilenglikolio oksidacijos ir deguonies redukcijos reakcijoms*”, 9-oji Jaunesniųjų mokslininkų konferencija, Vilnius, Lietuva (2019). (žodinis pranešimas)
10. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, J. Vaičiūnienė, V. Pakštas, L. Tamašauskaitė Tamašiūnaitė, E. Norkus. „*Įvairios sudėties katalizatorių sintezė ir taikymas kuro elemente vykstančioms reakcijoms*“, FizTech2018, Vilnius, Lietuva (2018). (žodinis pranešimas)

11. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, D. Upskuvienė, V. Pakštas, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. „*Metal based electrocatalysts on CeO₂/carbon, Nb₂O₅/carbon and carbon : synthesis, characterization and investigation of their electrocatalytic activities for both anodic and cathodic fuel cell reactions*“, 2nd Edition of Global Conference on Catalysis, Chemical Engineering & Technology (CAT2018), Rome, Italy (2018) (kviestinis žodinis pranešimas).
12. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. „*Comparison of carbon based cobalt catalysts for oxygen reduction reaction using β-cyclodextrine and morpholineborane as reducing agents*“, ANM 2018 11th International Conference on Advances Nano Materials, Aveiro, Portugal, 2018, ID485. (žodinis pranešimas)
13. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, V. Pakštas, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. „*Carbon based platinum free catalysts for oxygen reduction reaction*“, 3rd International Multifunctional Smart Coating and Surfaces Summer School, Aveiro, Portugal (2018). (Geriausias standinis pranešimas)
14. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, D. Upskuvienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. „*Carbon based metal and metal oxide supported nanocomposites: fabrication, characterization, application*“, 8th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition (APMAS2018), Oludeniz, Turkey (2018), ID: 658 (žodinis pranešimas).
15. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. „*Carbon based cobalt catalysts for oxygen reduction reaction*“, 22nd ISE Topical meetin of the International Society of Electrochemistry: Tokyo, Japan (2018), ID:170399 (žodinis pranešimas).
16. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, D. Upskuvienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. „*Investigation of AuCeO₂/C as electrocatalyst for alkaline fuel cells*“, 22nd ISE Topical meetin of the International Society of Electrochemistry: Tokyo, Japan (2018), ID:170410 (žodinis pranešimas).
17. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, V. Pakštas, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. „*Oxygen reduction reaction catalyzed by metal oxide/graphene-supported platinum-cobalt catalysts*“, 4th International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering (ICCESEN-2017), Antalya, Turkey (2017), ID: 386. (žodinis pranešimas)
18. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, V. Pakštas, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, R. Vaitkus, E. Norkus. „*Electrocatalytic activity of carbon supported Au-Co₃O₄ catalysts*“, 4th International Conference on

Computational and Experimental Science and Engineering (ICCESEN-2017), Antalya, Turkey (2017), ID: 137.

19. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Selskis, E. Norkus. “*Comparison of electrocatalytic activity of the Pt and PtCo catalysts deposited on the CeO₂/graphene and Nb₂O₅/graphene surfaces towards ethanol oxidation and oxygen reduction reaction*”. VI Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries (Hyceltec2017), Porto, Portugal (2017) ID: 13443. (žodinis pranešimas)

Konferencijos pranešimų tezės ne disertacijos tema

1. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, Z. Sukackienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, “*N-doped carbon materials modified with cobalt nanoparticles as catalysts for oxygen reduction reaction*”, The Electrochemical Society Meeting "Pacific rim meeting on electrochemical and solid state science" PRiME2020, I01E-2395, (online), Honolulu, JAV, (2020). (žodinis pranešimas).
2. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė Tamašiūnaitė, E. Norkus, “*Investigation of Pd-containing Co₃O₄/C catalysts for oxygen reduction reaction*”, The Electrochemical Society Meeting "Pacific rim meeting on electrochemical and solid state science" PRiME2020, I01E-2353, (online), Honolulu, JAV, (2020).
3. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, Z. Sukackienė, A. Selskis, L. Tamašauskaitė Tamašiūnaitė, E. Norkus. „*Ni foam metalization and investigation of their electrocatalytic activity toward alcohols oxidation reaction*“, Chemija ir cheminė technologija, Vilnius, Lietuva (2019).
4. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, Z. Sukackienė, G. Niaura, A. Drabavičius, M. Andrulavičius, I. Kruusenberg, K. Kaare, A. Volperts, G. Dobeles and A. Zurins „*Wood-based carbon materials modified with cobalt nanoparticles as catalysts for oxygen reduction and hydrogen oxidation*”, ECS and SMEQ Joint International Meeting (AiMES 2018), Cancun, Mexico (2018) I01E-1560.
5. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Naujokaitis, E. Norkus, „*Cerium/oxide/graphene supported Pt and Pt-Co electrocatalysts for methanol oxidation and oxygen reduction reactions*“ Tarptautinė Lietuvos chemikų draugijos konferencija "CHEMIJA IR CHEMINĖ TECHNOLOGIJA 2016", skirta 210-osioms pirmosios elektrolizės teorijos metinėms pažymėti, Vilnius, Lietuva, (2016). P43, p. 97. ISBN 978-609-95511-3-5.

6. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Naujokaitis, E. Norkus. “*Comparison of electrocatalytic properties of PtCoCeO₂/Graphene and PtCoNb₂O₅/Graphene catalysts towards methanol oxidation*”. Tarptautinė Lietuvos chemikų draugijos konferencija "CHEMIJA IR CHEMINĖ TECHNOLOGIJA 2016", skirta 210-osioms pirmosios elektrolizės teorijos metinėms pažymėti, Vilnius, Lietuva, (2016). P45, p. 99. ISBN 978-609-95511-3-5.
7. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, E. Norkus, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė. “*Graphene and niobium(V) oxide/graphene supported platinum-cobalt catalysts as cathode material for fuel cells*”. Tarptautinė Lietuvos chemikų draugijos konferencija "CHEMIJA IR CHEMINĖ TECHNOLOGIJA 2015", skirta Prof. Vito Daukšo 80-tosioms gimimo metinėms paminėti, Vilnius, Lietuva, (2015). PP90, p. 271. ISBN 978-609-459-461-8.
8. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, „*Investigation of the PtCo/graphene and PtCoRu/graphene catalysts for oxygen reduction reaction*“ „228th ECS Meeting“: Phoenix, Arizona (2015) I05-1404.
9. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, I. Stalnionienė, E. Norkus. “*Influence of temperature on electroless copper deposition from formaldehyde-containing solutions using 2-hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylic acid as Cu(II) ligand*“. 226th ECS and SMEQ Joint International Meeting: Cancun, Mexico (2014) D2-882.

PADĖKA

Nuoširdžiai dėkoju savo darbo vadovei dr. Virginijai Kepenienei už skirtą laiką, vertingus patarimus ir visapusišką pagalbą atliekant tyrimus bei rengiant disertaciją.

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

Dėkoju dr. Aldonai Balčiūnaitei už atliktus kuro elementų testavimo eksperimentus.

Dėkoju dr. Algirdui Selskiui ir dr. Audriui Drabavičiui už atliktus paviršiaus morfologijos tyrimus SEM ir TEM metodais.

Dėkoju dr. Vitalijai Jasulaitienei už atliktus XPS tyrimus.

Dėkoju dr. Vidui Pakštui už atliktus XRD tyrimus.

Dėkoju dr. Dainai Upskuvienei už Au nanodalelių nusodinimo adsorbcijos būdu metodiką.

Dėkoju Lietuvos mokslų tarybai už doktorantūros studijų metu skirtas stipendijas ir paramą akademinėms išvykoms.

Esu labai dėkinga visiems kolegoms ir šeimos nariams už palaikymą ir pagalbą visus studijų metus.

UŽRAŠAMS

UŽRAŠAMS

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt
bookshop.vu.lt, journals.vu.lt
Tiražas 18 egz.