



VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
Neorganinės chemijos katedra

Gitana Valeckytė
Chemija
Magistro baigiamasis darbas

**Natrio borhidrido ir hidrazino oksidacijos bei deguonies
redukcijos tyrimas ant AuMn/Ti katalizatoriaus**

Darbo vadovai:
dr. Loreta Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė
prof. habil. dr. Aivaras Kareiva

Vilnius 2022



VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES
INSTITUTE OF CHEMISTRY
Department of Inorganic Chemistry

Gitana Valeckytė

Chemistry
Master thesis

**Investigation of Sodium Borohydride and Hydrazine Oxidation
and Oxygen Reduction on AuMn/Ti Catalyst**

Scientific advisers:
dr. Loreta Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė
prof. habil. dr. Aivaras Kareiva

Vilnius 2022

TURINYS

SUTARTINIAI ŽENKLAI IR JŲ SAMPRATA	4
ĮVADAS.....	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA	6
1.1 Kuro elementai	6
1.1.1 Šarminiai kuro elementai	7
1.1.2 Tiesioginiai hidrazino kuro elementai	8
1.1.3 Tiesioginiai natrio borhidrido kuro elementai.....	9
1.2 Katalizatorių sintezė.....	10
1.2.1 Aukso nanodalelių gavimas	10
1.2.2 Mangano dalelių nusodinimas.....	14
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS	17
2.1 Katalizatorių suformavimas	17
2.1.1 Reagentai, tirpalai ir medžiagos	17
2.1.2 Elektrodo paviršiaus paruošimas.....	17
2.1.3 AuMn/Ti elektrodų formavimas.....	17
2.1.4 Au/Ti elektrodų formavimas	17
2.1.5 Mn/Ti elektrodų formavimas.....	17
2.2 Katalizatorių paviršiaus charakterizavimas.....	18
2.3 Elektrocheminiai matavimai.....	18
3. REZULTATŲ APTARIMAS	19
3.1 AuMn/Ti, Au/Ti ir Mn/Ti katalizatorių formavimas ir charakterizavimas.....	19
3.2 Elektrochemiškai aktyvaus Au paviršiaus ploto nustatymas katalizatoriuose	21
3.3 Deguonies redukcijos tyrimas ant AuMn/Ti, Au/Ti ir Mn/Ti elektrodų	23
3.4 Hidrazino oksidacijos tyrimas ant suformuotų katalizatorių.....	27
3.5 Natrio borhidrido oksidacijos tyrimas ant suformuotų katalizatorių.....	32
IŠVADOS.....	36
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	37
SANTRAUKA.....	39
SUMMARY	40

SUTARTINIAI ŽENKLAI IR JŲ SAMPRATA

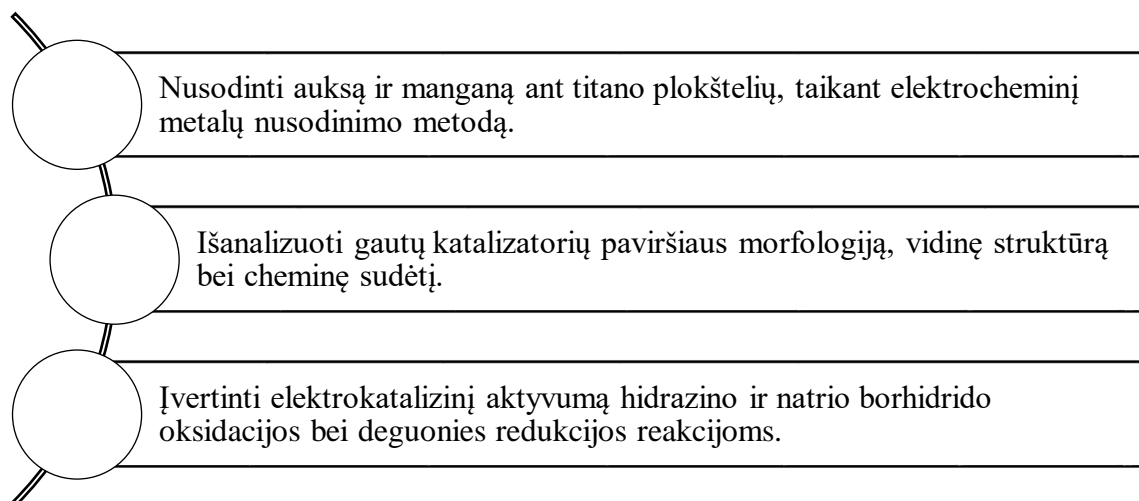
Sutartinis ženklas	Paiškinimas
CA	Chronoamperometrija (angl. Chronoamperometry)
CV	Ciklinė voltamperometrija (angl. Cyclic Voltammetry)
μ	Dalelių įkrova, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
EAPP	Elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas (angl. Electrochemically Active Surface Area)
PAFC	Fosforo rūgšties kuro elementai (angl. Phosphoric Acid Fuel Cells)
KE	Kuro elementas (angl. Fuel Cell)
AFC	Šarminiai kuro elementai (angl. Alkaline Fuel Cells)
PEMFC	Polimerų mainų membranos kuro elementai (angl. Polymer Electrolyte Fuel Cells)
DMFC	Tiesioginiai metanolio kuro elementai (angl. Direct Methanol Fuel Cells)
ICP-OES	Indukciškai susietos plazmos optinės emisijos spektroskopija (angl. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy)
ITO	Iridžio alavo oksidas
MCFC	Išlydyto karbonato kuro elementai (angl. Molten Karbonate Fuel Cells)
SOFC	Kietojo oksido kuro elementai (angl. Solid Oxide Fuel Cells)
LSV	Linijinio skleidimo voltamperometrija (angl. Linear Sweep Voltammetry)
A_m	Masės aktyvumas (angl. Mass Activity), $\text{mA}/\mu\text{g}$
TEM	Peršviečiamoji elektroninė mikroskopija (angl. Transmission Electron Microscope)
XRD	Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (angl. X-ray Diffraction)
XPS	Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija (angl. X-ray Photoelectron Spectroscopy)
Ag/AgCl	Sidabro chloridinis elektrodas užpildytas 3 M KCl sočiuoju tirpalu (angl. Silver/Silver Chloride Elektrode)
A_s	Specifinis aktyvumas (angl. Specific Activity), mA/cm^2
j	Srovės tankis, mA/cm^2
SEM	Skenuojanti elektroninė mikroskopija (angl. Scanning Elektron Microscopy)
FESEM	Skenuojančioji elektroninė mikroskopija su lauko emisijos elektronų šaltiniu (angl. Field Emission Scanning Electron Microscopy)
STEM	Skenuojanti peršviečiamoji elektroninė mikroskopija (angl. Scanning Transmission Electron Microscopy)
GC	Stiklo anglies elektrodas
THKE	Tiesioginis hidrazino kuro elementas (angl. Direct Hydrazine Fuel Cells)
TBKE	Tiesioginis natrio borhidrido kuro elementas (angl. Direct Borohydride Fuel Cells)

ĮVADAS

Kuro elementas (KE) – galvaninis elementas, kuris sugeba kuro cheminę energiją paversti į elektros energiją. Jau praėjo daug metų nuo iškastinio kuro pradžios, todėl matome, kad jo kiekis vis mažėja. Taip pat yra pastebima, kad atsinaujinantys energijos šaltiniai kaip minėti kuro elementai yra gera jų alternatyva. Žemos temperatūros kuro elementai traukia dėmesį dėl savo mažų matmenų, dėl mažesnės aplinkos taršos ir dėl savo veikimo (jiems nereikia aukštos temperatūros, kad veiktų). Jų veikimo principas yra paprastas: ant anodo vyksta kuro oksidacija, o ant katodo – deguonies redukcija. Kaip reduktorius (kuras) dažnai naudojamas: vandenilis, metanolis, etanolis, hidrazinas, skruzdžių rūgštis, angliavandeniai (pvz., gliukozė), angliavandeniliai (pvz., metanas) [1]. Dėl paminėtų savybių yra siekiama gauti tokius katalizatorius, kurie pasižymėtų kuo didesniu elektrokataliziniu aktyvumu naudojamo kuro oksidacijai.

Šiame darbe buvo siekiama suformuoti katalizatorius, naudojant taurųjį metalą Au ir netaurųjį, sunkųjį metalą Mn, bei įvertinti jų galimybes juos panaudoti anodo medžiagomis žemos temperatūros hidrazino ir natrio borhidrido kuro elementuose.

Darbo tikslas – suformuoti Au-Mn katalizatorius ant Ti paviršiaus, juos detalai charakterizuoti ir nustatyti jų elektrokatalizinį aktyvumą hidrazino ir natrio borhidrido oksidacijos bei deguonies redukcijos reakcijoms.



1 pav. Iškelti uždaviniai, kurie padėjo įgyvendinti darbo tikslą.

1. LITERARŪROS APŽVALGA

1.1 Kuro elementai

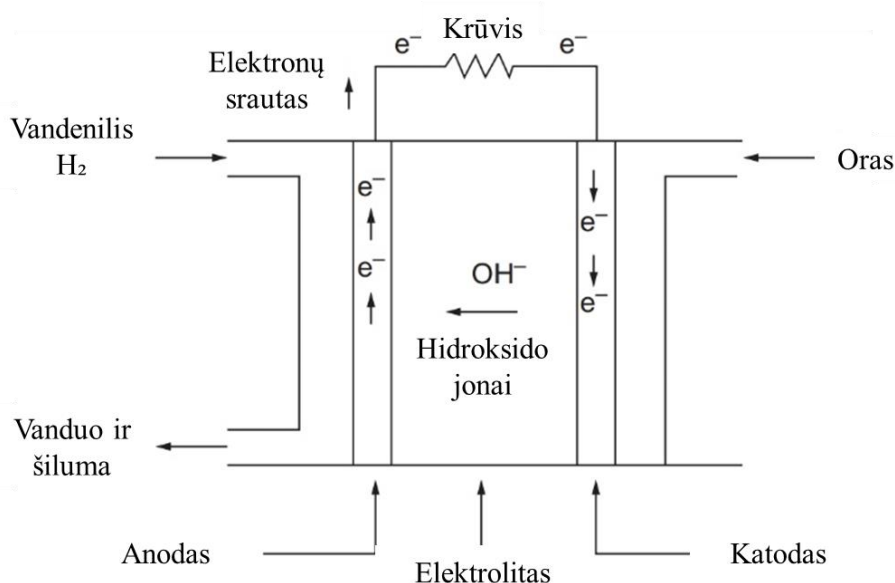
Kuro elementai – ateities elektros šaltinis. Spartus išteklių, tokių kaip nafta, gamtinės dujos ir anglis, nykimas skatina žvelgti plačiau. Žmonės priversti ieškoti būdu kaip minėtus gamtos išteklius pakeisti atsinaujinančiais energijos šaltiniais: saulės, vėjo ir hidroelektrinės. Kitas būdas pakeisti senkančius ir brangius gamtos rezursus yra kurti švarius, efektyvius, energiją išgaunančius įrenginius. Kuro elementas yra elektrocheminis prietaisas, gaminantis elektros energiją cheminės reakcijos būdu, panašus į akumuliatorių. Pagrindinis jo privalumas lyginant su baterijomis yra ilgesnis tarnavimo laikas. Baterijos teikia elektrą iš sukauptos cheminės energijos, todėl jas reikia dažnai įkrauti, o katalizatoriai gali gaminti elektrą tol, kol jiems yra tiekiamas kuras [2]. Jų elektros energijos gavimo procesas yra švarus, tylus ir labai efektyvus, nes kuro elementai veikia, vykstant elektrocheminėms reakcijoms. Be to, kuro elementai yra ekologiškos ir švarios energijos šaltiniai, kadangi energijos proceso produktas yra vanduo ir šiluma. Kaip kuras dažniausiai naudojamos gamtinės dujos, natrio borhidridas, hidrazinas, mažos molekulinės masės organiniai junginiai, pavyzdžiui, metanolis ar etanolis. Todėl kuro elementai yra skirstomi pagal juose naudojamo elektrolito rūšį (2 pav). Tokia klasifikacija nustato elemente vykstančių elektrocheminių reakcijų bei katalizatorių rūšį, temperatūros intervalą, kuriame elementas veikia, reikalingą kurą ir kitus veiksnius [3].

Kuro elementai	Šarminiai kuro elementai (AFC)
	Polimerų mainų membranos kuro elementai (PEMFC)
	Tiesioginiai metanolio kuro elementai (DMFC)
	Fosforo rūgšties kuro elementai (PAFC)
	Išlydyto karbonato kuro elementai (MCFC)
	Kietojo oksido kuro elementai (SOFC)

2 pav. Kuro elementų klasifikacija.

1.1.1 Šarminiai kuro elementai

Šarminiai kuro elementai (AFC) pradėti naudoti visai neseniai. Pirmą kartą šie kuro elementai buvo aprašyti 1902 m. viename iš JAV patentų, tačiau realiai pademonstruoti buvo kiek vėliau. 1950 m. Francis T. Baconas pirmą kartą pademonstravo veikiantį AFC Anglijoje. Nuo 1960 metų ši sistema sėkmingai naudojama kosmoso programose [4]. AFC naudoja skystą kalio hidroksido (KOH) tirpalą kaip elektrolitą, kuris yra laidus jonams tarp dviejų elektrodų: anodo ir katodo. Pagrindinėje AFC struktūroje, kaip parodyta 3 pav., anodo pusėje, kur yra vandenilis, vyksta oksidacijos reakcija. Jos metu vandenilis virsta teigiamai įkrautu jonu ir neigiamai įkrautu elektronu. Neigiamai įkrauti elektronai keliauja per išorinę grandinę, kuri generuoja elektrą ir susijungia su deguonies atomais, kurie yra katodo pusėje. Šarminio elektrolito paskirtis praleisti link anodo susidariusį hidroksido joną (OH^-). Šios reakcijos metu vandenilio jonai ir hidroksidas susijungia, gamindami vandenį. Galutinis reakcijos produktas bus vanduo, šiluma ir elektra.



3 pav. Šarminių kuro elementų veikimo schema [5].

Taigi, kokios reakcijos vyksta schematiškai: ant anodo OH^- jonai reaguoja su vandeniliu, išskirdami energiją ir elektronus bei sukurdami vandenį:



Ant katodo deguonis reaguoja su elektronais, prėjusiais išorine elektros grandine iš anodo, ir vandeniu – iš elektrolito, suformuodamas naujus OH^- jonus:



Kad šios reakcijos vyktų nenutrūkstamai, hidroksido jonai turi laisvai praeiti pro elektrolito tirpalą ir taip pat turi būti elektros grandinė, skirta elektronams judėti iš anodo į katodą.

Nors ir atrodo, kad viskas vyksta gana paprastai, šarminiai kuro elementai turi ir pranašumų, ir trūkumų lyginant su kitais kuro elementų tipais (4 pav.) [5].

AFC privalumai

- Žema darbo temperatūra (50-200 °C);
- Greito paleidimo diapazonas (< 0,1 val.);
- Didelis efektyvumas (50-70 %);
- Mažas katalizatoriaus poreikis, mažinantis turinio sąnaudas;
- Paprasta struktūra;
- Mažas svoris ir tūris;

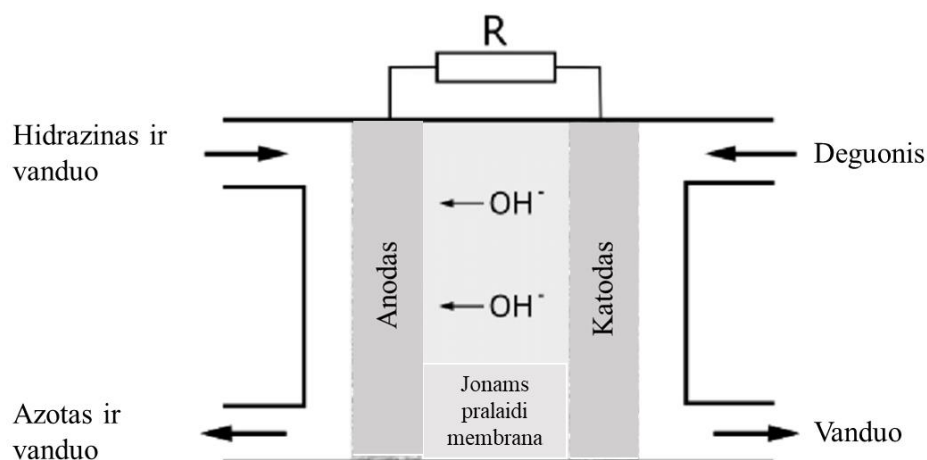
AFC trūkumai

- Trumpas eksploatavimo laikas, nes naudojamas skystas kalio hidroksido tirpalas kaip elektrolitas, kuris yra labai ėsdinantis, todėl ardo jo dalis;
- Po valymo turi būti tiekiamas deguonis, nes labai netoleruoja anglies dioksido;
- Didelė komercinių programų ir srovių kaina;

4 pav. AFC privalumai bei trūkumai.

1.1.2 Tiesioginiai hidrazino kuro elementai

Tiesioginiai hidrazino kuro elementai (THKE) yra priskiriami žemos temperatūros skystų kuro elementų klasei. Jų veikimo schema pavaizduota 5 paveikslėlyje [6].



5 pav. Tiesioginių hidrazino kuro elementų veikimo schema [6].

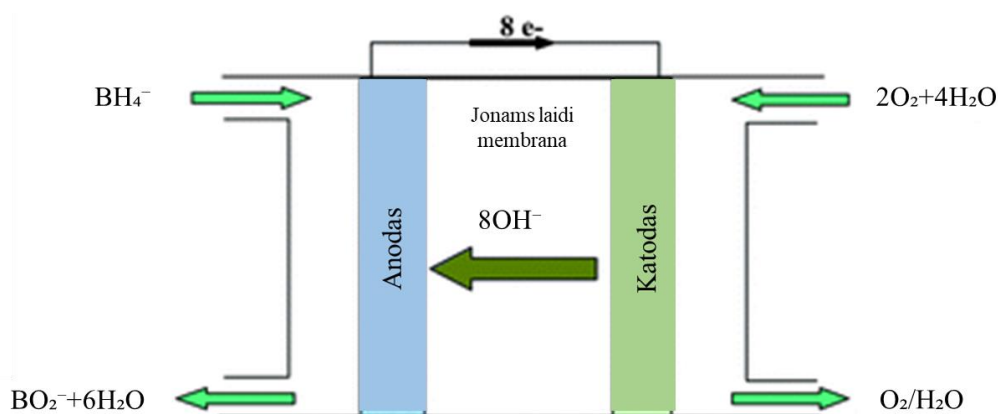
THKE veikia, vykstant hidrazino oksidacijai ant anodo šarminėje terpėje (3 lygtis) ir deguonies redukcijai ant katodo (4 lygtis). Suminis hidrazino oksidacijos procesas aprašomas 5 lygtimi [7]:



Nors hidrazinas pasižymi toksiškumu, jis turi daug gerų savybių, dėl kurių yra naudojamas kaip kuras tiesioginio padavimo skysto kuro elementuose. Vienos iš jų yra didelis energijos tankis, maža kaina, patogus saugojimas (galima laikyti paprastose bei lengvose talpyklose) ir paprastas transportavimas [8]. Šios savybės lemia tai, kad hidrazinas yra skystas kuras. Hidrazino oksidacijos metu neišsiskiria CO₂, kuris didina bendrą dujų kiekį ir sukelia šiltnamio efektą, o išsiskiria tik aplinkai nekenkiantys azotas ir vanduo, nes hidrazino sudėtyje nėra anglies atomų, kurie suformuotų tokius elementus ar junginius, galinčius apnuodyti elektrokatalizatorius (pvz., CO ir produktai, susidarę C₂ molekulių oksidacijos metu) [9]. Taip pat teorinė THKE įtampa yra 1,56 V ir yra daug didesnė nei vandenilio (1,24 V) ar metanolio (1,19 V) kuro elementų [10, 11].

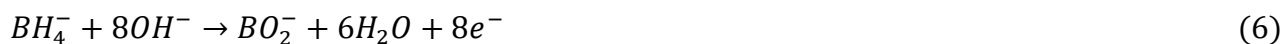
1.1.3 Tiesioginiai natrio borhidrido kuro elementai

Tiesioginiai natrio borhidrido kuro elementai (TBKE) yra priskiriami prie šarminių kuro elementų tipų, kuriame kaip kuras yra naudojamas šarminis natrio borhidrido tirpalas. Jų veikimo schema pavaizduota 6 paveikslėlyje [12].



6 pav. Tiesioginių natrio borhidrido kuro elementų veikimo schema [12].

TBKE veikia, ant anodo vykstant borhidrido jonų oksidacijai iki metaborato ir vandens. Reakcija vyksta stipriai šarminiame tirpale (pH > 12), generuojant 8 elektronus (6 lygtis). Taip pat vyksta ir deguonies elektrocheminė redukcija ant katodo, prisijungiant 8 elektronus (7 lygtis). Suminis natrio borhidrido oksidacijos procesas aprašomas 8 lygtimi [13]:



Teorinė TBKE įtampa yra apie 1,64 V, t.y. apie 0,08 V didesnė nei naudojant hidrazino kuro elementų sistemą. Taip pat ji yra didesnė ir už metanolio, skruzdžių rūgšties ar vandenilio kuro elementų tipų celės įtampas, kurios atitinkamai yra 1,19 V, 1,45 V ir 1,24 V [10, 11].

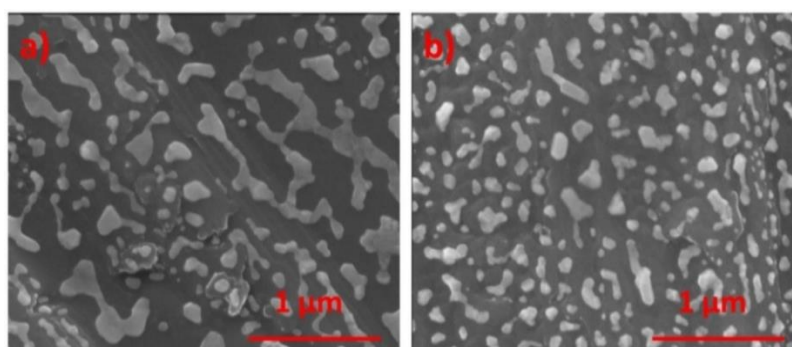
Natrio borhidridas kaip kuras yra nesproguš, nedega, todėl yra gana saugus. Kadangi priskiriamas šarminiams kuro elementams, veikia žemoje temperatūroje, yra ekonomišką bei ilgąamžis. Natrio borhidrido oksidacijos metu neišsiskiria CO, kuris gali apnuodyti katalizatorius, nes kaip ir hidrazino, taip ir natrio borhidrido sudėtyje nėra anglies atomų. Be to, yra lengvai transportuojamas [14].

1.2 Katalizatorių sintezė

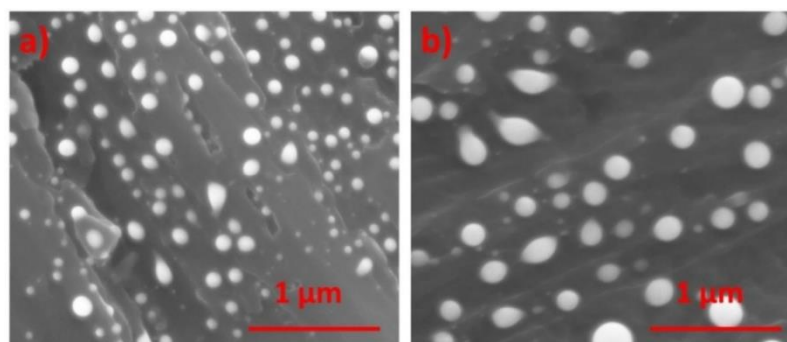
Nuo to laiko, kai atsirado pirmieji katalizatoriai, daug kas yra pasikeitę. Kuro elementuose anodo/katodo madžiagomis buvo naudojami įvairūs metalai. Katalizatoriai buvo gaunami, nusodinant dangą iš įvairių metalų druskų tirpalų: Au [15-21], Mn [22-26], Co [27, 28], Fe [29, 30], Ce [31, 32] ir kt, pasitelkus tuos pačius arba vis kitokius metodus. Taip pat ir elektrodai gaminami iš įvairių metalų: Ti [19, 20, 21, 26, 27], Cu [33, 34], Al [17, 35], Ir [17, 36], C [37, 38, 39] ir kt. Darbo metu buvo siekiama nusodinti Au ir Mn daleles, todėl toliau aptarsiu šių dalelių nusodinimo būdus, tačiau naudojant kaip pagrindą ne tik Ti, bet ir kitus elementus.

1.2.1 Aukso nanodalelių gavimas

Pasauliui vystantis, yra pastebima be galo daug nanodalelių nusodinimo būdų, dalelių struktūrų ir naudojamų tam tikslui tirpalų bei sąlygų. Mokslinėje literatūroje galima surasti daug naudingos informacijos apie katalizatoriams pritaikytų aukso nanodalelių gavimą. Pavyzdžiui, mokslininkų grupė iš Lenkijos aukso plėveles (iki 20 nm storio) formavo ant titano, naudojant įpurškimą, Q150TS sistemą, turinčią kvarco kristalų storio monitorių. Vidutinis dalelių nusodinimo greitis buvo apie 13 nm/min ir procesas atliekamas kambario temperatūroje argono atmosferoje. Tokią gautą dangą reikėjo sustiprinti. Buvo naudojami du būdai: terminis drėkinimas krosnyje ir drėkinimas impulsiniu lazeriu. Pirmuoju būdu Au danga buvo atkaitinta mufelinėje krosnyje apie 500 °C temperatūroje, aplinkos atmosferoje, 5-90 minučių (7 pav.). Antruoju būdu buvo naudojamas Nd:YAG lazeris, kuris veikia, esant 266 nm bangos ilgiui ir 6 us impulso pločiui (8 pav.). Vienai tokiai danga buvo taikomi iki 20 impulsų, kai energijos srautas buvo nuo 60 iki 180 mJ/cm². Procesas atliekamas vakuuminėje krosnyje, kad būtų išvengtas mėginio užteršimas [15].

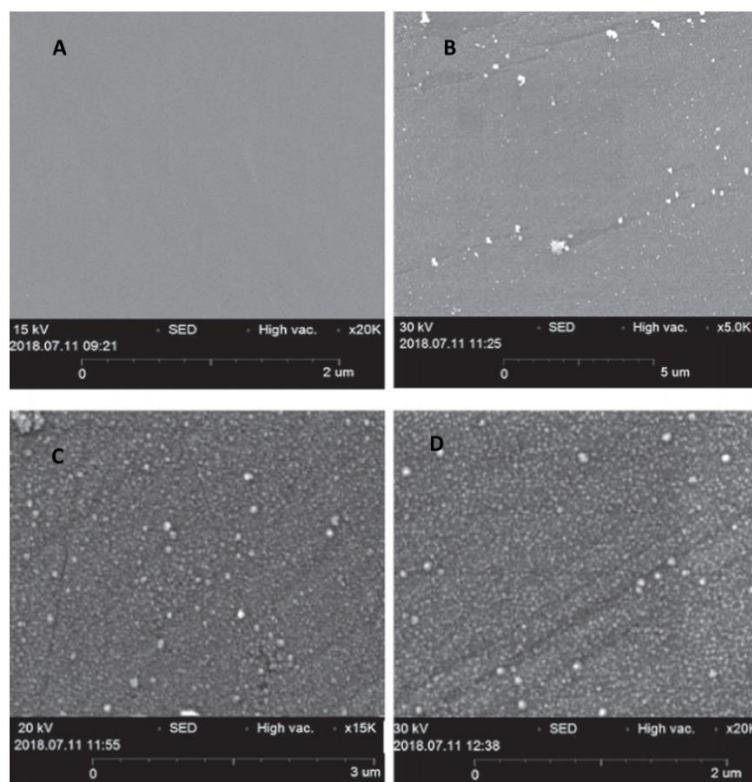


7 pav. Au dangos SEM vaizdai po terminio drėkinimo krosnyje: a) 10 min; b) 30 min.



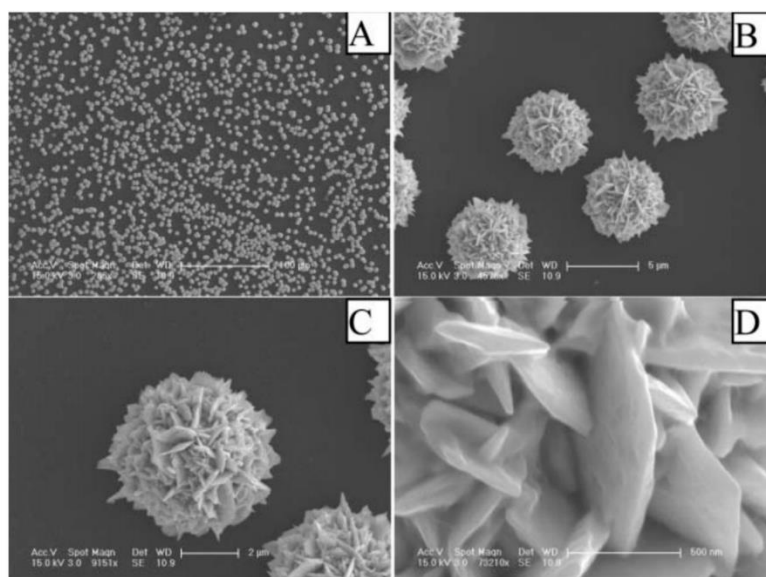
8 pav. Au dangos SEM vaizdai po drėkinimo impulsiniu lazeriu: a) 5 nm storio, b) 10 nm storio Au plėvelė.

Irano mokslininkai aukso daleles nusodino ant stiklo anglies (GC) elektrodų. Elektrodai buvo panardinami į 0,5 mM HAuCl₄ tirpalą. Au dalelės buvo nusodinamos elektrolizės būdu, panaudojant pastovų potencialą nuo -0,7 iki 0,3 V, esant įvairiems laikams nuo 10 iki 1800 s (9 pav.) [16].



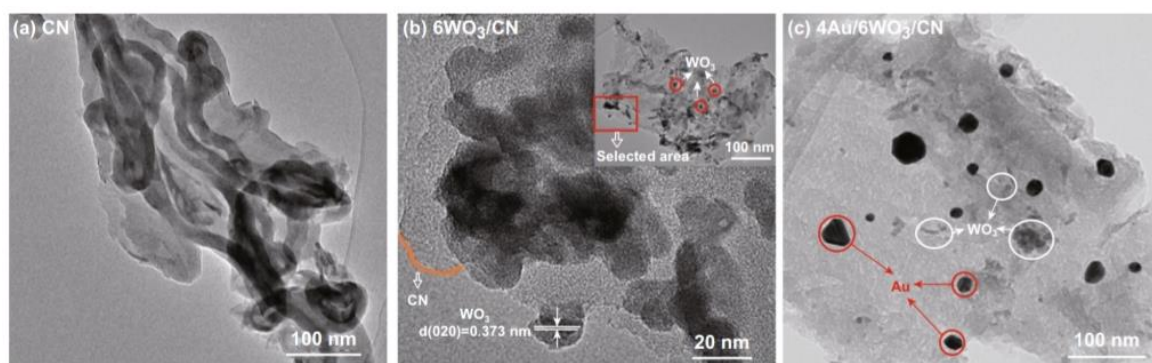
9 pav. SEM vaizdai: a) GC elektrodas; b), c) ir d) AuNP/GC elektrodai su skirtingomis skiriamosiomis gebomis (atitinkamai 5, 15, 20 K).

Tais pačiais metais, tik Italijoje buvo nusodintas gėlių formos Au. Metalo mikrostruktūros nusodinamos ant iridžio alavo oksido (ITO). Elektronusodinimas atliekamas 24,3 mM HAuCl₄ tirpale, esant 0,5 V, 30 min, naudojant Ag/AgCl palyginamąjį elektrodą (10 pav.) [17].



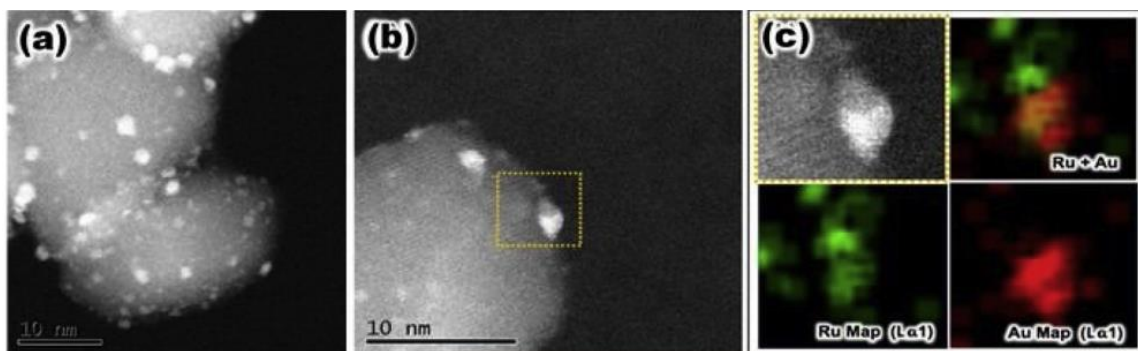
10 pav. Au mikrostruktūros ant ITO SEM vaizdai, esant skirtingiems didinimams: a) 100 μm, b) 5 μm, c) 2 μm, d) 500 nm.

Kinijos tyrėjų grupė sukūrė fotokatalizines savybėmis pasižyminčius agregatus. Fotonusodrinimo metodu buvo paruoštas Au/WO₃/CN heterojungtys. Buvo siekiama ant paviršiaus nusodinti skirtingų masių santykius Au nanodalelių (t.y. 1, 2, 3, 4, 5 %). Į kiekvieną mėginį buvo disperguota 1 g sudėtinių miltelių, 80 ml metanolio ir reikiamas Au tirpalo kiekis (naudotas HAuCl₄·4H₂O tirpalas). Mišinys uždengiamas ir 30 min prapučiamas azoto dujomis. Po to maišoma ir švitinama UV šviesoje (λ=200-400 nm) su 300 W Xe lempa 2 val. (11 pav.) [18].



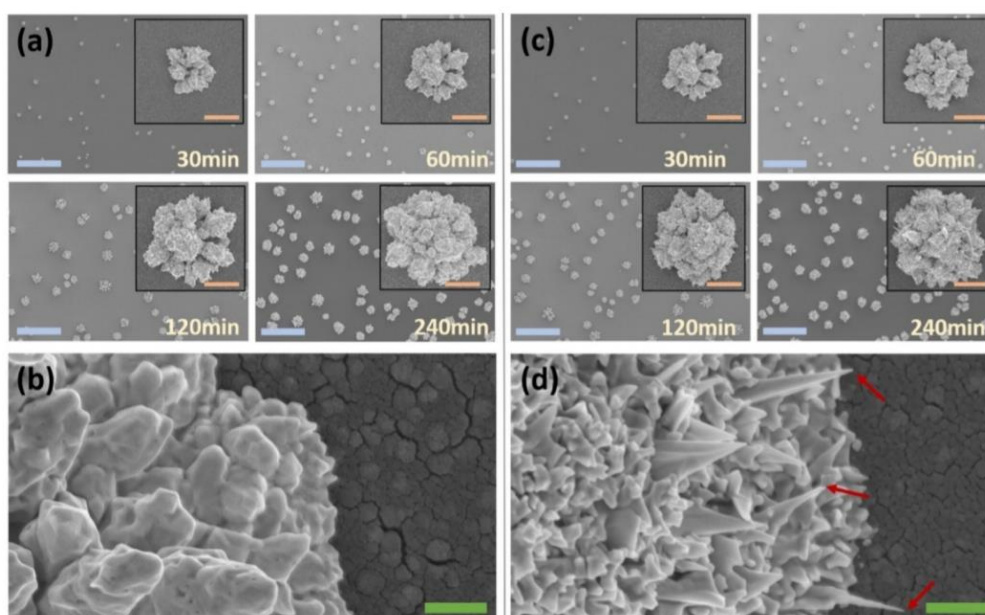
11 pav. a) CN TEM vaizdas, b) HRTEM vaizdas su įdėtu 6WO₃/CN kompozito TEM vaizdu, c) 4Au/6WO₃/CN kompozito TEM vaizdas.

Amerikoje buvo paruoštas monometalinis Au/TiO₂ (3 masės % Au), pagrįstas nusodrinimo metodu. Dar kitaip vadinamas nusodrinimu su karbamide (DPU). 1 g titano buvo pridėtas į 37 ml vandeninio HAuCl₄ (4,2·10⁻³ M) ir 0,42 M karbamide tirpalo. Suspensija kaitinama iki 80 °C temperatūros per karšto vandens cirkuliaciją dvigubų sienelių reaktoriuje ir nuolat maišoma 16 val. be šviesos. Po to centrifuguojama, plaunama vandeniu ir vėl centrifuguojama 4 kartus. Išgauta kietą medžiaga džiovinama vakuumu 80 °C temperatūroje 2 val. Pagal tą pačią procedūrą buvo paruošti Ru/TiO₂ (1,6 masės % Ru) bei AuRu/TiO₂ (0,4 masės % abiejų elementų) katalizatoriai (12 pav.) [19].



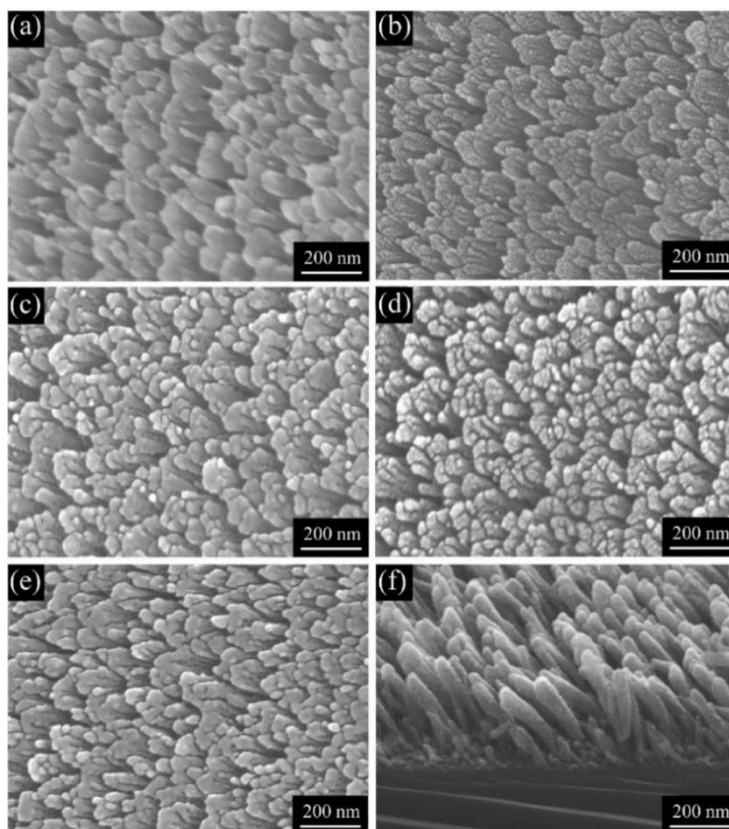
12 pav. Katalizatorių Au/TiO₂, Ru/TiO₂ ir AuRu/TiO₂, aktyvuotų 300 °C temperatūroje, STEM vaizdai, a) bendras HAADF-STEM vaizdas; b) ir c) „Janus“ tipo bimetalinės dalelės HAADF-STEM vaizdas ir EDS kartografavimas.

Au daleles siekia gauti ir Europoje. Aukso klasteriai buvo auginami ant TiO₂ plonų plėvelių modifikuotu nusodinimo metodu. Pirmiausia paruoštos TiO₂ plonos plėvelės buvo panardinamos į kvarcinę kiuvetę, užpildytą 6,5 ml vandeninio AuCl₄ ($0,8 \cdot 10^{-3}$ M) tirpalo ir 50 μl nejoninės paviršiaus aktyviosios medžiagos (Triton X-100). Tada kiuvetė veikiama mažo intensyvumo UV šviesa ($4,5 \text{ mW/cm}^2$, $\lambda=365 \text{ nm}$) nuo 30 iki 240 min (13 pav.) [20].



13 pav. Au struktūrų SEM vaizdai, paruošti naudojant vieno etapo fotokatalizinį nusodinimą: a) skirtingais nusodinimo laikotarpiais ir b) vienas Au klasteris, esant didesniai padidėjimui. Au SEM vaizdai, paruošti naudojant dviejų pakopų fotokatalizinį nusodinimą: c) skirtingais nusodinimo laikais ir d) vienas Au klasteris, esant didesniai padidėjimui. (Mėlynos, oranžinės ir žalios skalės juostos atitinka atitinkamai 50 μm, 3 μm ir 400 nm).

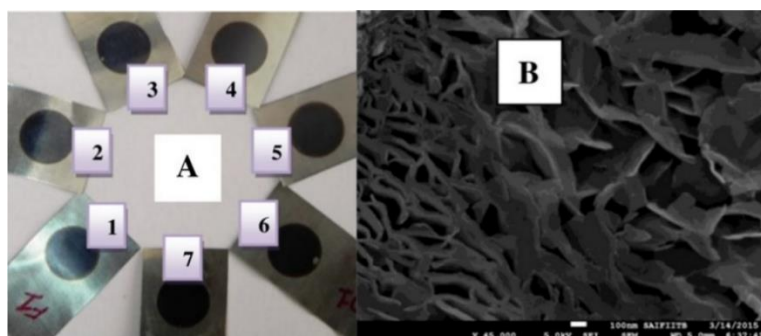
Taip pat Azijoje, Kinijoje, buvo formuojamas Au/TiO₂ katalizatorius. Au nanodalelės ant TiO₂ buvo nusodinamos, naudojant jonų purškimo įrenginį. Dengimas atliekamas nuo 30 iki 240 s (14 pav.) [21].



14 pav. Mėginių SEM vaizdai: a) TiO_2 ; b), c), d) e) Au/TiO_2 atitinkamai purškiant 30, 150, 180, 210 s. f) Au/TiO_2 šoninis vaizdas, purškiant 180 s.

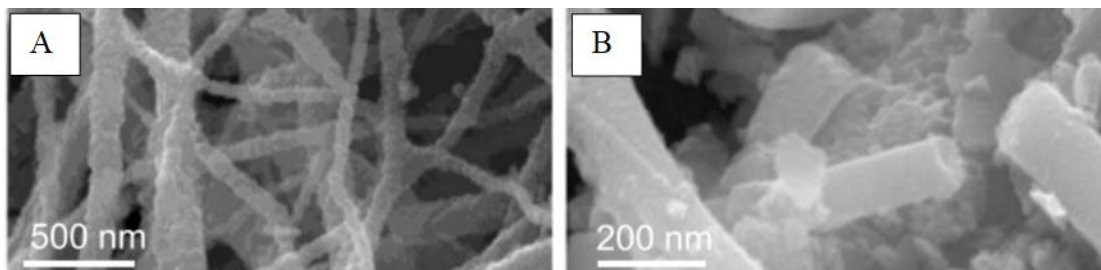
1.2.2 Mangano dalelių nusodinimas

Sunkieji metalai, nors ir kenksmingi, tačiau yra gana pigūs ir gali iki kelių kartų padidinti katalizinį aktyvumą. Dėl šių priežasčių, vis tobulėja mokslas ir mokslininkai ieško būdų, kaip galima gauti bei panaudoti mangano daleles. Pavyzdžiui, Indijos tyrėjai Mn daleles nusodino elektrochemiškai iš 10 mM KMnO_4 tirpalo, esant 0 V. Procesas buvo vykdomas ant nerūdijančio plieno paviršiaus, kambario temperatūroje, azoto atmosferoje, maišant (2500 aps/min). Nusodintų plėvelių storis buvo kontroliuojamas, keičiant nusodinimo laiką: 300 s, 500 s, 1000 s, 1500 s, 2000 s, 2500 s, 3000 s, 3500 s, 4000 s (15 pav.) [22].



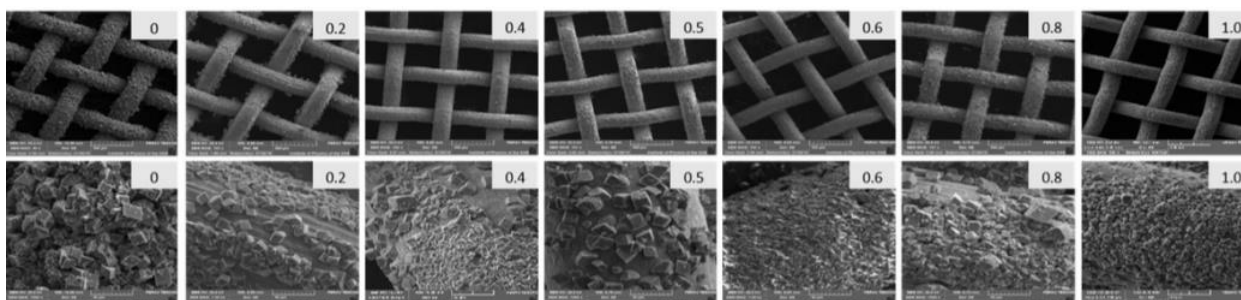
15 pav. a) Elektrocheminiu būdu nusodintų Mn plėvelių nuotrauka, esant skirtingiems laikams: 1) 300 s, 2) 500 s, 3) 1000 s, 4) 1500 s, 5) 2000 s, 6) 2500 s, 7) 3500 s. b) Mn SEM vaizdas, elektrochemiškai nusodintų 1500 s.

Taip pat iš Indijos kilę mokslininkai prisidėjo, kad būtų gautos Mn dalelės, tik kiek kitaip. 50 mg TiO₂ nanopluoštas buvo disperguotas šviežiai paruoštame 50 ml 0,1 M KMnO₄ tirpale ir perkeltas į 100 ml teflonu padengtą nerūdijančio plieno padėklą, kuris vėliau buvo laikomas 150 °C temperatūroje 5 val. Po hidroterminės reakcijos mėginys natūraliai atšaldomas iki kambario temperatūros, nuplaunamas ir džiovinamas (16 pav.) [23].



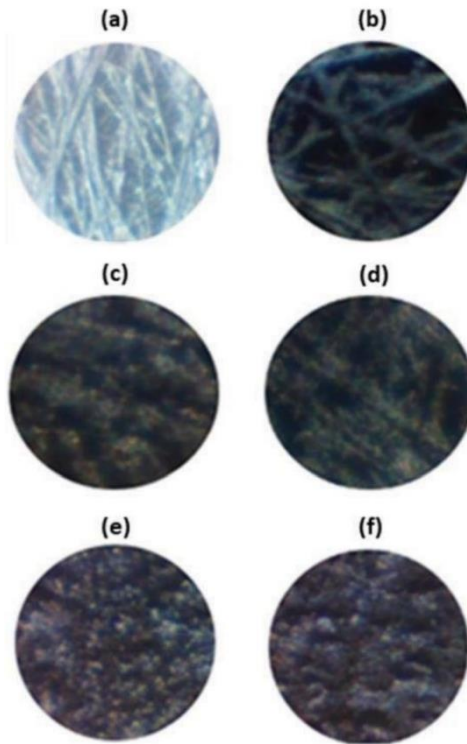
16 pav. FESEM vaizdai: a) TiO₂ nanopluoštai, b) Mn/TiO₂ nanopluoštai.

Europoje, Čekijoje, buvo vykdomas skirtingų molinių santykių Mn-Co nusodinimas ant nerūdijančio plieno tinklelių. Tokie tinkleliai buvo merkami į 75 ml vandeninį tirpalą, kuriame yra Co ir Mn nitratų (bendra Co + Mn koncentracija 0,1 M) ir 0,5 M karbamido. nusodinimas atliekamas hidroterminėmis sąlygomis 140 °C temperatūroje 120 val., naudojant sandarius 100 ml teflonu padengtus nerūdijančio plieno padėklus. Po padengimo tinkleliai nuplaunami distiliuotu vandeniu, išdžiovinami 60 °C temperatūroje ir 4 val. kaitinami 500 °C temperatūroje (17 pav.) [24].



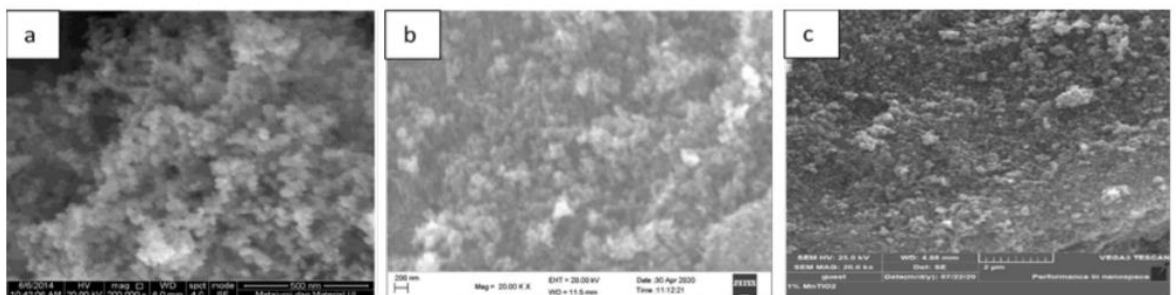
17 pav. SEM vaizdai katalizatorių su įvairiu Co/(Co+Mn) moliniu santykiu, nusodintų ant nerūdijančio plieno tinklelio (viršutinė dalis: padidinimas 100x, skalė 500 μm; apatinė dalis: padidinimas 5000x, skalė 50 μm).

Alžyre Mn dalelės buvo nusodinamos galvanostatu ant anglies substrato, 0,25 M KMnO₄ + 0,5 M H₂SO₄ tirpale. Procesas vyko 80 °C temperatūroje, esant elektrodo potencialo vertei 1 V. Buvo keičiamas nusodinimo laikas: 10, 20, 60, 300, 600, 1200 s (18 pav.) [25].



18 pav. Susintetintų mangano ant anglies substrato elektrodų, esant skirtingam nusodinimo laikui: a) 10 s, b) 20 s, c) 60 s, d) 300 s, e) 600 s, f) 1200 s, vaizdai, gauti optiniu mikroskopu (300 padidinimas).

Indonezijos mokslininkų grupė Mn/TiO₂ katalizatorius sintetino impregnavimo būdu. Iš pradžių buvo paruoštas mangano acetato tirpalas, ištirpinant 0,0446 g (1 % Mn) mangano acetato tetrahidrato kristalo 50 ml distiliuoto vandens. Tada į tirpalą buvo pridėta 1 g TiO₂. Jis buvo apdorotas ultragarsu 1 val. 60 °C temperatūroje. Tada katalizatorius džiovinamas 110 °C temperatūroje. Po to kaitinamas 350 °C temperatūros krosnyje 4 val. Taip pat šie tyrėjai susintetino Ag/TiO₂ katalizatorių, tik kiek kitaip (19 pav.) [26].



19 pav. Katalizatorių SEM vaizdai: a) TiO₂, b) 1 % Ag/TiO₂, c) 1 % Mn/TiO₂.

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1 Katalizatorių formavimas

2.1.1 Reagentai, tirpalai ir medžiagos

Šiame darbe buvo naudojamos šios medžiagos:

- Titano plokštelės (0,5 mm storio ir 99,7 % grynumo);
- Natrio hidroksidas NaOH (M=40,00 g/mol, koncentracija 99 %);
- Druskos rūgštis HCl (M=36,46 g/mol, $\rho=1,1655$ g/cm³, koncentracija 35 – 38 %);
- Sieros rūgštis H₂SO₄ (M=98,1 g/mol, koncentracija 95 %);
- Azoto rūgštis HNO₃ (M=63,01 g/mol, koncentracija 95 %);
- Hidrazinas N₂H₄·2H₂O (M=32,05 g/mol, $\rho=1,029$ g/cm³, koncentracija 50 – 60 %);
- Natrio borhidridas NaBH₄ (M=37,83 g/mol, $\rho=1,07$ g/cm³);
- Chloro aurato rūgšties tirpalas H₂AuCl₄ (M=339,79 g/mol, c=0,050782 M);
- Kalio permanganatas KMnO₄ (M=158,03 g/mol);
- Acetonas C₂H₆O (M=58,08 g/mol, $\rho=784$ kg/m³).

Tirpalų ruošimui buvo naudotas triskart distiliuotas vanduo bei švarūs reagentai.

2.1.2 Elektrodo paviršiaus paruošimas

Elektrodai buvo iškerpami iš titano plokštelės (1 cm x 1 cm). Jie buvo laikomi acetone, o prieš naudojant praplaunami dejonizuotu vandeniu ir išdžiovinami oro srove.

2.1.3 AuMn/Ti elektrodų formavimas

Au ir Mn dalelių nusodinimui buvo naudojamas elektrocheminis metodas. Buvo užrašomos ciklinės voltamperogramos ant Ti elektrodų 2 mM H₂AuCl₄, 10 mM KMnO₄ ir 40 mM H₂SO₄ 25 °C temperatūros tirpale, esant skleidimo greičiui 2 mV/s, potencialų intervale nuo -0,55 iki 0,95 V, užrašant 2 ciklus. Po to elektrodai buvo nuplaunami dejonizuotu vandeniu ir išdžiovinami oro srove.

2.1.4 Au/Ti elektrodų formavimas

Au nanodalelių nusodinimui buvo naudojamas elektrocheminis metodas. Buvo užrašomos ciklinės voltamperogramos ant Ti elektrodų 2 mM H₂AuCl₄ ir 40 mM H₂SO₄ 25 °C temperatūros tirpale, esant skleidimo greičiui 2 mV/s, potencialų intervale nuo -0,55 iki 0,95 V, užrašant 2 ciklus. Vėliau gauti elektrodai buvo kruopščiai nuplaunami dejonizuotu vandeniu ir išdžiovinami oro srove.

2.1.5 Mn/Ti elektrodų formavimas

Mn dalelės buvo nusodinamos elektrocheminiu metodu. Buvo užrašomos ciklinės voltamperogramos ant Ti elektrodų 10 mM KMnO₄ ir 40 mM H₂SO₄ 25 °C temperatūros tirpale, esant skleidimo greičiui 2 mV/s, potencialų intervale nuo -0,55 iki 0,95 V, užrašant 2 ciklus. Po to elektrodai buvo nuplaunami dejonizuotu vandeniu ir išdžiovinami oro srove.

2.2 Katalizatorių paviršiaus charakterizavimas

Katalizatorių paviršiaus morfologija, sudėtis ir struktūra buvo tiriama, naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą Helios NanoLab 650 (Oxford Instruments) bei skenuojantį elektroninį mikroskopą Hitachi 4000TMPlus (Hitachi) ir rentgeno spindulių energijos dispersinę analizę. Katalizatorių fazinė analizė tirta, naudojant rentgeno spindulių difraktometrą Phaser 2 (Bruker, Vokietija). Rentgenogramos užrašytos 2θ - 10-80 laipsnių intervale, kai matavimų žingsnis 0,5 laipsnio, detektoriaus judėjimo greitis 1 laipsn./min. Elementinė sudėtis ir cheminė elementų būseną katalizatorių paviršiuje tirta rentgeno spindulių fotoelektronine spektroskopija. XPS spektrai buvo užrašomi, naudojant rentgeno spindulių fotoelektronų spektrometrą AXIS Supra+ (Kratos Analytical, Jungtinė Karalystė, 2019).

Au ir Mn įkrova tiriamuose AuMn/Ti, Au/Ti ir Mn/Ti katalizatoriuose buvo nustatoma indukciškai susietos plazmos optinės emisijos spektroskopija (ICP-OES), naudojant optinės emisijos spektrometrą Optima 7000DV (Perkin Elmer). Bangos ilgiai: Mn 257,610 nm, Au 267,595 nm.

2.3 Elektrocheminiai matavimai

Elektrocheminiai matavimai buvo atliekami, naudojant potenciostatą Autolab PGSTAT100 (Metrohm) su programine įranga Nova (1.6.013). Darbiniu elektrodu buvo naudojami AuMn/Ti, Au/Ti ir Mn/Ti elektrodai, kurių geometrinis plotas 2 cm². Pagalbiniu elektrodu naudota Pt skarda (1,0 x 2,0 cm), palyginamuoju – Ag/AgCl/KCl elektrodas. Tyrimams naudota trijų elektrodų, deaeracijai pritaikyta elektrocheminė celė, kurios darbinis tūris apie 100 ml.

Buvo atlikti trijų pagamintų katalizatorių ciklinės voltamperometrijos matavimai 1 M NaOH tirpale, 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale bei 0,05 M N₂H₄ + 1 M NaOH tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 10 mV/s greičiu, užrašant 5 ciklus. Taip pat užrašomos ciklinės voltamperogramos 0,5 M H₂SO₄ tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą skirtingais greičiais (50 ir 100 mV/s) ir užrašant skirtingą ciklų skaičių (atitinkamai 10 ir 30 ciklų). Siekiant įvertinti katalizatorių aktyvumą deguonies redukcijos reakcijai, buvo užrašomos ciklinės voltamperogramos deguonimi prisotintame 1 M NaOH tirpale, esant skirtingiems elektrodo potencialo skleidimo greičiams (5, 10, 20, 50, 100, 200, 400 ir 600 mV/s). Chronoamperometrijos matavimai buvo atlikti 0,05 M N₂H₄ + 1 M NaOH bei 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpaluose, esant pastoviai elektrodo potencialo vertei atitinkamai prie 0,4 V ar -0,2 V, o trukmei 30 min.

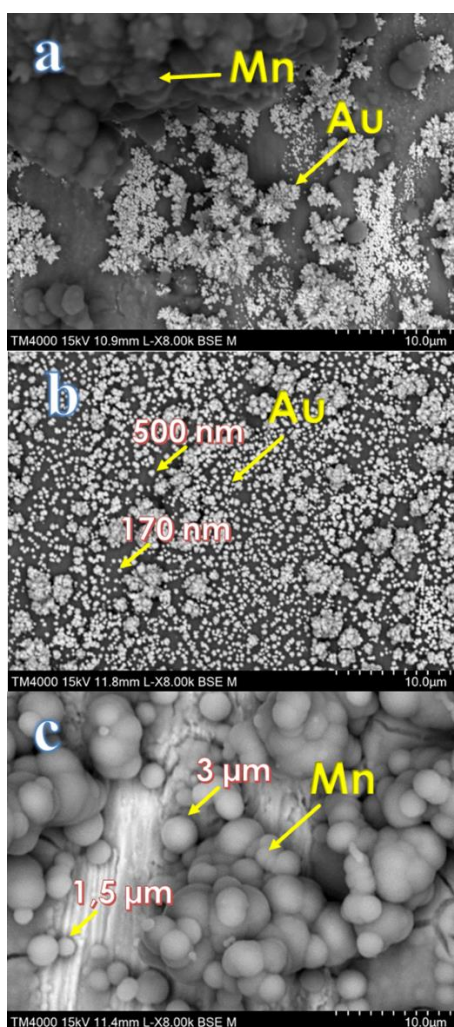
Visi tirpalai prieš elektrocheminius matavimus buvo deaeruojami argonu (Ar). Gauti rezultatai buvo apdorojami, naudojant Excel ir SigmaPlot programinę įrangą.

3. REZULTATŲ APTARIMAS

3.1 AuMn/Ti, Au/Ti ir Mn/Ti katalizatorių formulavimas ir charakterizavimas

Šio darbo metu buvo formuojami katalizatoriai, pagrindu naudojant titaną ir nusodinant jo paviršiuje aukso ir mangano daleles, taikant elektrocheminį metalų nusodinimo metodą. Siekiant nusodinti Au, Mn bei Au ir Mn daleles kartu ant Ti elektrodo, buvo užrašomos ciklinės voltamperogramos elektrodo potencialų intervale nuo -0,55 iki 0,95 V, atitinkamai, 0,002 M H₂AuCl₄ ir 0,04 M H₂SO₄, 0,01 M KMnO₄ ir 0,04 M H₂SO₄, 0,002 M H₂AuCl₄, 0,01 M KMnO₄ ir 0,04 M H₂SO₄ 25 °C temperatūros tirpaluose, esant skleidimo greičiui 2 mV/s. Buvo užrašomi 2 ciklai. Gauti katalizatoriai buvo pažymėti atitinkamai Au/Ti, Mn/Ti ir AuMn/Ti.

Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM) yra puikus metodas, norint nustatyti suformuotų katalizatorių paviršiaus morfologiją: dalelių dydžius, formas ir struktūras. 20 paveiksle pateikta suformuotų katalizatorių skenuojančios mikroskopijos vaizdai. Nusodintų Au dalelių dydis AuMn/Ti bei Au/Ti katalizatoriuose yra nuo ~170 iki 500 nm. Mn dalelės AuMn/Ti ir Mn/Ti katalizatoriuose yra ~1,5 – 3,0 μm dydžio. Kaip matyti iš 20 pav. b-c pateiktų duomenų, Au dalelės yra smulkesnės už Mn daleles, esant tam pačiam didinimui. Taip pat yra matyti, kad visos dalelės yra rutulio formos.



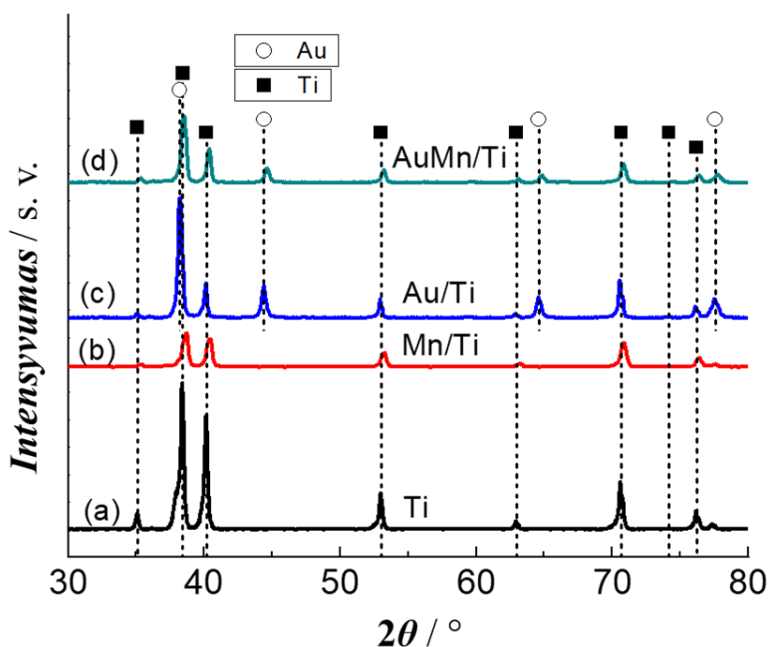
20 pav. AuMn/Ti (a), Au/Ti (b) ir Mn/Ti (c) katalizatorių paviršiaus SEM vaizdai, esant 10 μm didinimui.

Suformuotų katalizatorių sudėtis buvo tirta, naudojant indukciškai susietos plazmos optinės emisijos spektroskopiją (ICP-OES). Nustatytos Au ir Mn įkrovos tiriamuose AuMn/Ti, Au/Ti bei Mn/Ti katalizatoriuose pateiktos 1 lentelėje. Iš gautų duomenų matyti, kad AuMn/Ti katalizatoriuje Mn nusodinta mažiau negu Au, tačiau Mn/Ti katalizatoriuje yra daugiau Mn dalelių negu Au Au/Ti katalizatoriuje. Nustatyta, kad Au įkrova Au/Ti katalizatoriuje yra 180,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, Mn įkrova Mn/Ti katalizatoriuje yra 195,2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, o Au ir Mn įkrovos AuMn/Ti katalizatoriuje yra atitinkamai 75,4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ir 47,36 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

1 lentelė. Nusodintų Au ir Mn įkrova suformuotuose AuMn/Ti, Au/Ti ir Mn/Ti katalizatoriuose, nustatyta ICP-OES metodu.

Nr.	Katalizatorius	Įkrova, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$			Molinis Mn : Au santykis
		Au	Mn	Au + Mn	
1	AuMn/Ti	75,4	47,36	122,76	1 : 2
2	Au/Ti	180,5	-	180,5	-
3	Mn/Ti	-	195,25	195,25	-

Taip pat suformuotų katalizatorių struktūra buvo tirta rentgeno spidulių difrakcijos metodu. 21 pav. pateiktos rentgenogramos, užrašytos ant Ti (a), Mn/Ti (b), Au/Ti (c) ir AuMn/Ti (d) katalizatorių.



21 pav. Rentgenogramos: Ti (a), Mn/Ti (b), Au/Ti (c) ir AuMn/Ti (d).

Ti rentgenogramoje matyti aiškios XRD smailės, atitinkančios Ti paviršių (COD 9008517). Aiškiai išreikštų smailių padėtis/pozicija, esant 38,39° ir 40,17°, atitinka Ti(002) ir Ti(100) heksagoninės kristalinės gardelės struktūrą. Pateiktose Au/Ti ir AuMn/Ti rentgenogramose taip pat matomos aiškios Ti smailės bei Au(111), Au(200), Au(220) ir Au(311) smailės, esant atitinkamai 38,27°, 44,48°, 64,72° ir 77,76° (COD 1100138). Reikia pažymėti, kad Au(111) smailės persikloja su Ti(002) smailėmis.

Taip pat Au/Ti, Mn/Ti ir AuMn/Ti katalizatoriai buvo tiriami rentgeno spindulių fotoelektronine spektroskopija. Apibendrinti rezultatai pateikti 2 lentelėje.

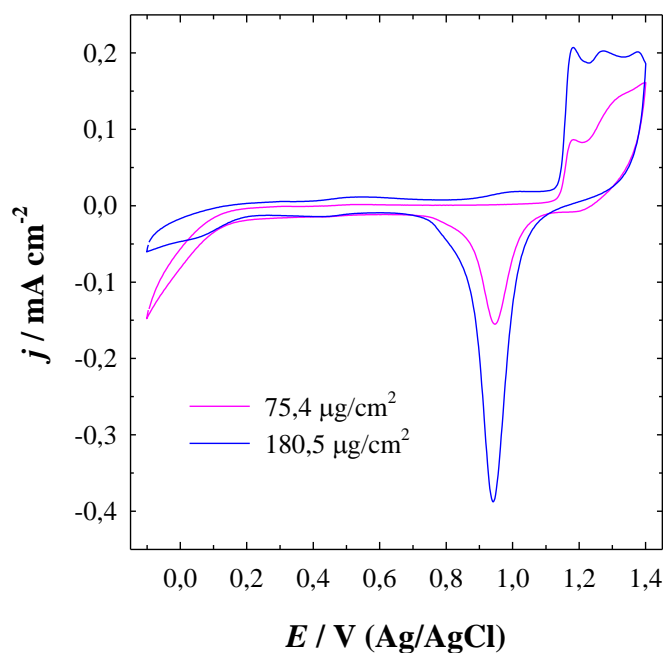
2 lentelė. Katalizatorių, tirtų rentgeno spindulių fotoelektronine spektroskopija, rezultatai.

Katalizatorius	Elementas					
	Au 4f _{7/2}		Mn 2p		O 1s	
	E _b , eV	at, %	E _b , eV	at, %	E _b , eV	at, %
AuMn/Ti	83,34	6,99	640,49	22,85	529,50	26,38
	83,99	88,34	641,88	51,03	530,57	59,20
	84,73	4,67	643,04	14,27	531,90	14,42
	-	-	643,74	11,85	-	-
Au/Ti	83,48	5,58	-	-	530,38	26,84
	84,03	85,15	-	-	531,88	56,72
	84,54	9,27	-	-	532,57	16,44
Mn/Ti	-	-	640,58	22,43	529,56	70,43
	-	-	641,90	44,45	530,91	20,21
	-	-	643,09	24,48	531,63	9,35
	-	-	644,43	8,64	-	-

Kaip matyti iš gautų duomenų, nusodintų dangų paviršiuje randamas Au, Mn ir O₂. Nustatyta, kad nusodintas Au yra metalinis abiejuose Au/Ti ir AuMn/Ti katalizatoriuose. Jo ryšio energija (E_b) yra apie 84 eV [40]. Mn 2p_{3/2} XPS spektruose, užrašytuose ant Mn/Ti ir AuMn/Ti katalizatorių, išryškėja keturios ryšio energijų smailės, esant ~640,5, ~641,9, ~643,0 ir ~643,7±0,7 eV (2 lentelė), kurios atitinka Mn(II), Mn(III/IV), Mn(VI/VII) junginių buvimą [40]. O 1s spektruose buvo stebimos trys ryšio energijos smailės, esant ~529,50, ~530,54 ir ~531,51 eV. Ryšio energijos 539,50-530,57 eV yra priskiriamos deguonies buvimui O²⁻ būsenoje, t.y. patvirtina mangano oksidų susidarymą.

3.2 Elektrochemiškai aktyvaus Au paviršiaus ploto nustatymas katalizatoriuose

AuMn/Ti ir Au/Ti katalizatorių elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas (EAPP) buvo nustatomas iš ciklinių voltamperogramų, užrašytų 0,5 M H₂SO₄ tirpale [16, 41], skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV/s greičiu elektrodo potencialo verčių intervale nuo -0,1 iki 1,4 V (22 pav.).



22 pav. Ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant AuMn/Ti (rožinė linija) ir Au/Ti (mėlyna linija) katalizatorių 0,5 M H₂SO₄ tirpale, esant skleidimo greičiui 50 mV/s, T=25 °C.

EAPP buvo apskaičiuotas pagal 9 ir 10 lygtis [42]:

$$EAPP (cm^2) = \frac{Q}{Q_{[Au]}} \quad (9)$$

$$EAPP (m^2/g) = \frac{Q}{10 \cdot Q_{[Au]} \cdot \mu} \quad (10)$$

kur Q yra Au oksido redukcijos krūvis, išmatuotas ant tiriamų katalizatorių, mC; Q_[Au] – Au oksido monosluoksniu susidarymo arba jo redukcijos krūvis (kada vienas deguonies atomas tenka vienam aukso atomui), lygus 0,386 mC/cm²; μ – Au įkrova katalizatoriuje (mg).

Elektrochemiškai aktyvaus paviršiaus ploto parametrai pateikti 3 lentelėje. Kaip matyti iš pateiktos lentelės, suformuotų katalizatorių aktyvus paviršiaus plotas siekia nuo 1,87 iki 4,48 cm². AuMn/Ti katalizatoriaus geometrinis plotas yra 1,06 karto didesnis už to paties katalizatoriaus apskaičiuotą EAPP, o Au/Ti katalizatoriaus atveju yra atvirkščiai. EAPP yra 2,24 karto didesnis už Au/Ti katalizatoriaus geometrinį plotą. Abiejų katalizatorių geometrinis plotas yra lygus 2 cm². Minėtų katalizatorių elektrocheminis aktyvus paviršiaus plotas sutampa, kai yra perskaičiuojamas pagal aukso įkrovą ir yra lygus 1,24 m²/g.

3 lentelė. AuMn/Ti bei Au/Ti katalizatorių elektrochemiškai aktyvūs paviršiaus plotai, nustatyti pagal CV, užrašytas 0,5 M H₂SO₄ 25 °C temperatūros tirpale, kai skleidimo greitis 50 mV/s.

Katalizatorius	EAPP, cm ²	EAPP, m ² /g	Geometrinis plotas, cm ²	EAPP/geometrinio ploto
AuMn/Ti	1,87	1,24	2	0,94
Au/Ti	4,48	1,24	2	2,24

3.3 Deguonies redukcijos tyrimas ant AuMn/Ti, Au/Ti ir Mn/Ti elektrodų

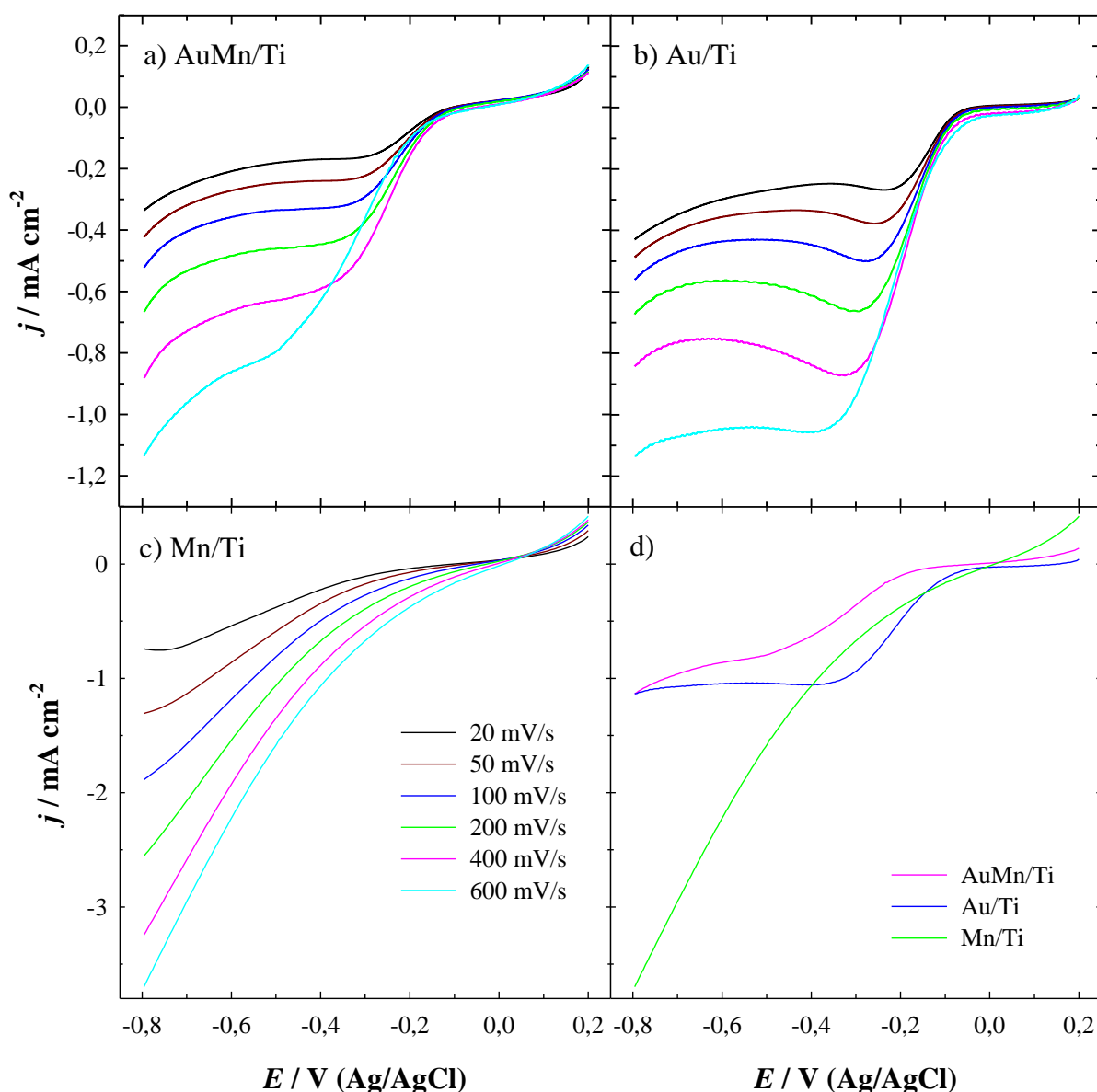
AuMn/Ti, Au/Ti ir Mn/Ti katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas deguonies redukcijai buvo vertinamas, taikant linijinio skleidimo voltamperometrijos metodą (LSV). 23 pav. yra matomos linijinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos ant darbinių elektrodų AuMn/Ti (a), Au/Ti (b) bei Mn/Ti (c) katalizatorių 1 M NaOH tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą skirtingais greičiais: 20, 50, 100, 200, 400 ir 600 mV/s, potencialų intervale nuo -0,8 iki 0,2 V. Kaip matyti iš pateiktų linijinio skleidimo voltamperogramų, deguonies redukcija ant visų tiriamų katalizatorių vyksta skirtingai. Gautų kreivių vaizdai atsikartoja ir moksliniuose straipsniuose [43]. Deguonies redukcijos pradžios potencialo vertės, išmatuotos ant Au/Ti, AuMn/Ti ir Mn/Ti katalizatorių, esant 20 mV/s elektrodo potencialo skleidimo greičiui, yra atitinkamai apie -0,080, -0,130 ir -0,103 V (23 pav. a-c). Skleidžiant elektrodo potencialą į neigiamesnių verčių pusę, srovės tankio vertės ant AuMn/Ti ir Au/Ti katalizatorių didėja, kol pasiekiamos ribinės srovės tankio vertės (23 pav. a, b). Be to, didinant skleidimo greitį, srovės tankio vertės didėja (23 pav. a, b). Mn/Ti katalizatoriaus atveju taip pat stebimas srovės tankio verčių didėjimas, didėjant elektrodo potencialo skleidimo greičiui, tačiau priešingai nei Au/Ti ir AuMn/Ti katalizatorių atveju, deguonies redukcijos ribinės srovės yra nepasiekiamos (23 pav. c).

23 pav. d) dalyje yra matomos tų pačių trijų katalizatorių linijinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos 1 M NaOH tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 600 mV/s greičiu. Deguonies redukcijos srovės tankio vertės, esant -0,8 V, ant AuMn/Ti ir Au/Ti katalizatorių sutampa ir yra lygios -1,13 mA/cm², bet Mn/Ti katalizatoriaus srovės tankio vertė yra 3 kartus didesnė ir yra lygi -3,69 mA/cm².

Stengiantis labiau įrodyti tiriamų katalizatorių aktyvumą deguonies redukcijos reakcijai, srovės tankio vertės buvo perskaičiuotos pagal nusodinto Au bei Mn įkrovas kiekvienam katalizatoriui atskirai. Šis specifinis dydis yra vadinamas katalizatoriaus masės aktyvumu (A_m), kuris naudojamas nusakyti, kiek srovės tankio vienetų tenka nusodinto metalo kiekiui (mA/μg_{Me}). Jis apskaičiuojamas pagal 11 lygtį [44]:

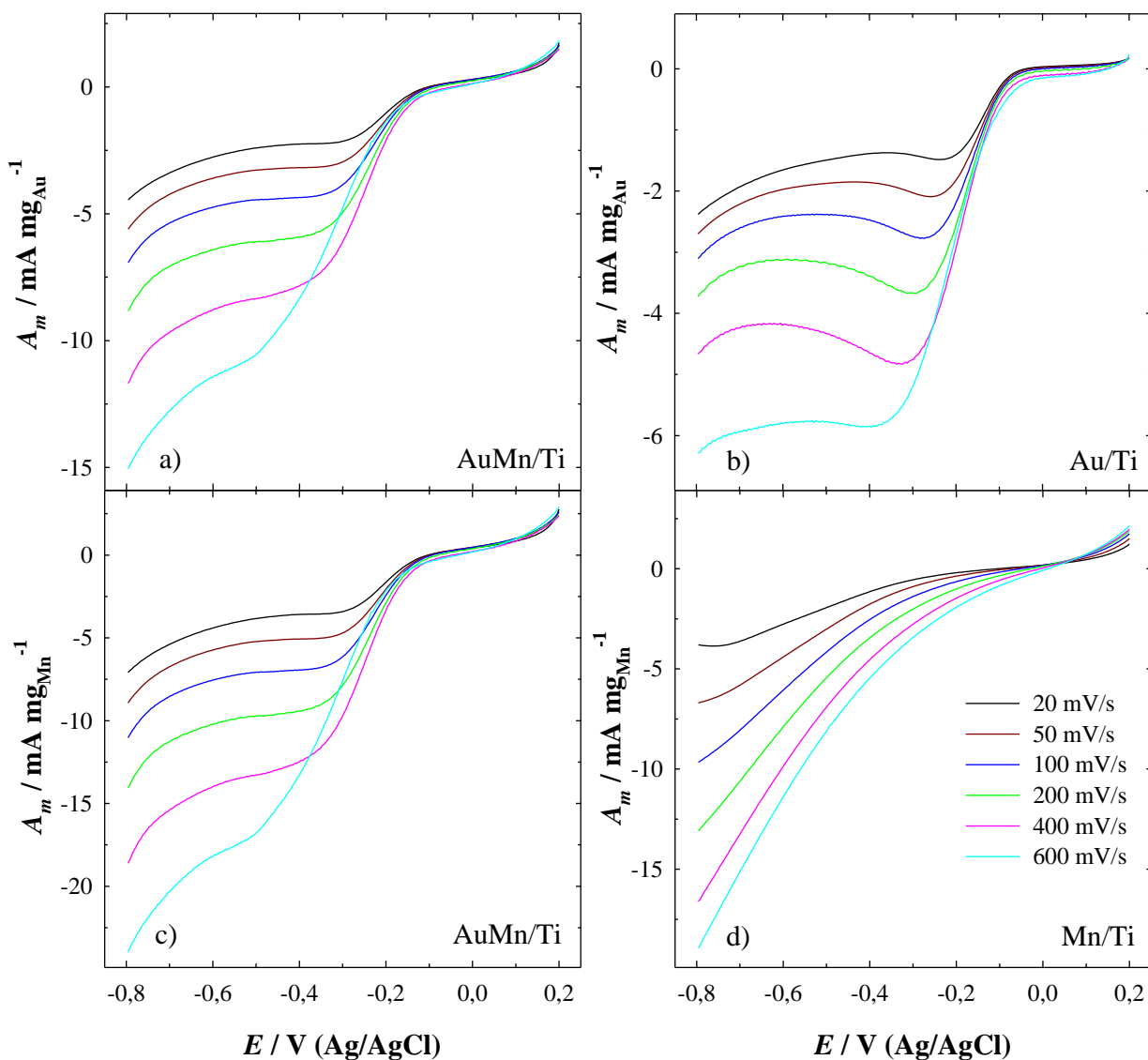
$$A_m = \frac{j}{\mu} \quad (11)$$

kur j – išmatuotas srovės tankis (mA/cm²); μ – Au ar Mn įkrova (μg/cm²).



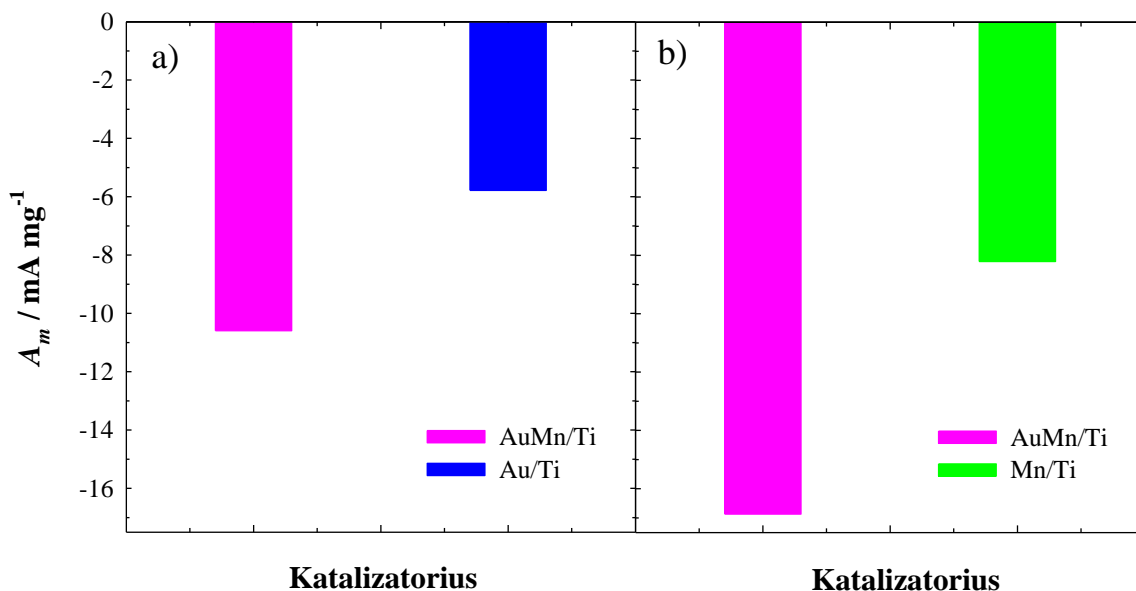
23 pav. AuMn/Ti (a, d), Au/Ti (b, d) ir Mn/Ti (c, d) katalizatorių linijinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos O_2 prisotintame 1 M NaOH tirpale, esant skirtingiems potencialo skleidimo greičiams nuo 20 iki 600 mV/s , o d) dalyje atidėtos tų pačių katalizatorių srovės tankio verčių priklausomybės nuo elektrodo potencialo, esant skleidimo greičiui 600 mV/s , $T=25^\circ\text{C}$.

24 pav. pateiktos AuMn/Ti, Au/Ti ir Mn/Ti katalizatorių linijinio skleidimo voltamperogramos, normalizuotos pagal nusodinto aukso ar mangano įkrovą. AuMn/Ti katalizatoriaus masės aktyvumas, apskaičiuotas pagal Au įkrovą, matavimų pabaigoje, kai yra pasiekiamos ribinės srovės tankio vertės, atsižvelgiant į skirtingą skleidimo greitį, yra nuo -4,8 iki -15,1 mA/mg_{Au} , o Au/Ti katalizatoriaus nuo -2,3 iki -6,3 mA/mg_{Au} . Tačiau AuMn/Ti katalizatoriaus masės aktyvumas, apskaičiuotas pagal Mn įkrovą, matavimų pabaigoje yra nuo -7,5 iki -25 mA/mg_{Mn} , o Mn/Ti katalizatoriaus nuo -3,5 iki -20 mA/mg_{Mn} . Galima daryti išvadą, kad kombinuojant Au ir Mn daleles kartu ant vieno Ti elektrodo, galima suformuoti katalizatorius, pasižyminčius padidintu elektrokataliziniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai.



24 pav. AuMn/Ti (a, c), Au/Ti (b) ir Mn/Ti (d) katalizatorių linijinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos 1 M NaOH tirpale, esant skirtingiems skleidimo greičiams nuo 20 iki 600 mV/s ir normalizuotos pagal nusodinto Au (a, b) bei Mn (c, d) įkrovas, T=25 °C.

25 pav. pateiktos srovės tankio verčių stulpelinės diagramos, kuriose yra pavaizduotos srovės tankio vertės, normalizuotos pagal nusodinto aukso ar mangano įkrovas, išmatuotos ant tų pačių katalizatorių, esant skleidimo greičiui 600 mV/s ir elektrodo potencialui -0,5 V. Normalizavus srovės tankio vertes pagal nusodinto Au kiekį katalizatoriuose 25 pav. a) matyti, kad geriausiu masės aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai su -10,8 mA/mg_{Au}, esant -0,5 V, pasižymi AuMn/Ti katalizatorius, kuriame nusodinto Au įkrova yra 75,4 μg/cm². Jis pranoksta Au/Ti katalizatorių, kurio masės aktyvumas siekia apie -6 mA/mg_{Au}, kai to paties katalizatoriaus Au įkrova yra žymiai didesnė už AuMn/Ti katalizatoriaus ir yra lygi 180,5 μg/cm². Taip pat šis kombinuotas katalizatorius pasižymi tokiu pat dideliu masės aktyvumu (-17 mA/mg_{Mn}) ir pagal nusodinto Mn įkrova, kuri yra lygi 47,36 μg/cm² (25 pav. b). Šios vertės perkopia Mn/Ti katalizatoriaus masės aktyvumo vertes, kurios yra lygios -8 mA/mg_{Mn}, kai paties katalizatoriaus mangano dalelių įkrova yra 195,25 μg/cm².



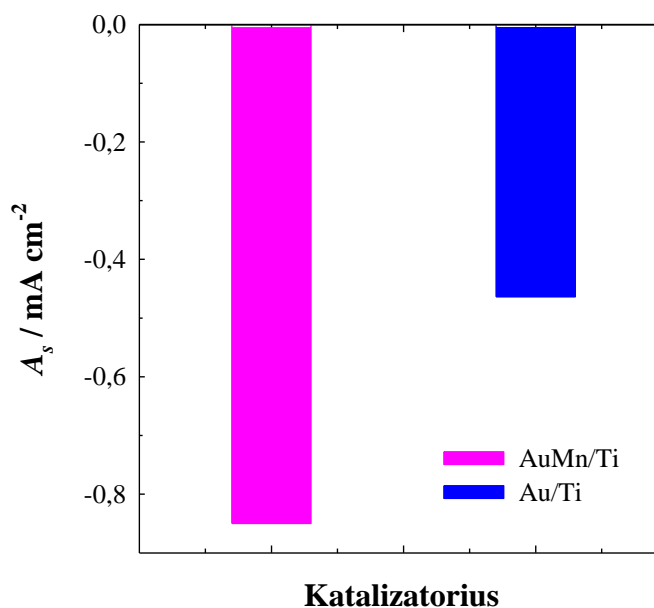
25 pav. Stulpelinėse diagramose pateiktos srovės tankio vertės (-0,5 V), išmatuotos ant AuMn/Ti (*rožinis stulpelis*), Au/Ti (*mėlynas stulpelis*) ir Mn/Ti (*žalias stulpelis*) katalizatorių, esant skleidimo greičiui 600 mV/s, ir normalizuotos pagal nusodinto Au (a) ar Mn (b) įkrovas, T=25 °C.

Be to, išmatuotos srovės vertės buvo perskaičiuotos pagal elektrochemiškai aktyvų Au paviršiaus plotą AuMn/Ti bei Au/Ti katalizatoriui. Šis dydis yra vadinamas specifiniu aktyvumu (A_s) ir yra apskaičiuojamas pagal 12 lygtį:

$$A_s = \frac{I}{EAPP} \quad (12)$$

kai I – srovė (mA); EAPP – elektrochemiškai aktyvus Au paviršiaus plotas (cm^2).

26 pav. pateiktos srovės verčių stulpelinės diagramos, kuriose yra pavaizduotos srovės vertės, normalizuotos pagal elektrochemiškai aktyvų Au paviršiaus plotą, išmatuotos ant AuMn/Ti bei Au/Ti katalizatorių, esant skleidimo greičiui 600 mV/s ir elektrodo potencialui -0,5 V. Iš paveikslėlio matyti, kad geriausiu specifiniu aktyvumu, lygiu -0,85 mA/cm², deguonies redukcijai pasižymi AuMn/Ti katalizatorius. Au/Ti katalizatoriaus specifinis aktyvumas yra apie 2 kartus mažesnis už AuMn/Ti katalizatoriaus rezultatą ir lygus -0,464 mA/cm². Taigi, AuMn/Ti katalizatorius pasižymi ženkliau elektrokataliziniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai šarminėje terpėje lyginant su minėtais katalizatoriais.



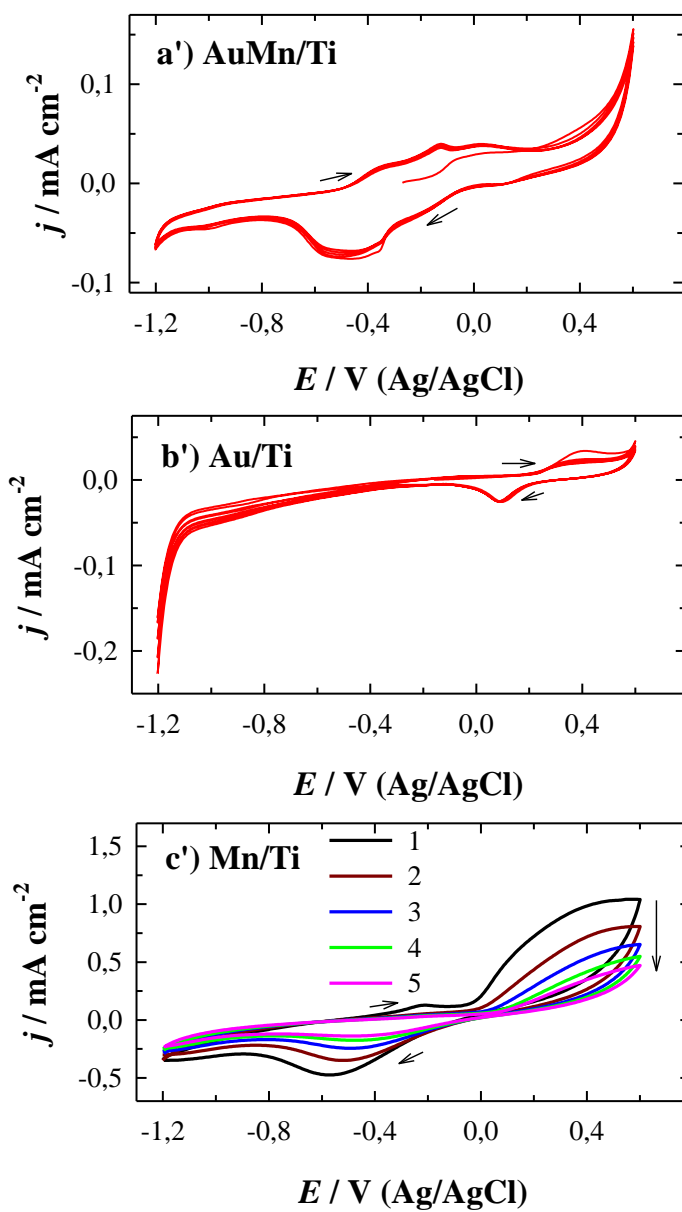
26 pav. Stulpelinėse diagramose pateiktos srovės tankio vertės (-0,5 V), išmatuotos ant AuMn/Ti (*rožinis stulpelis*) ir Au/Ti (*mėlynas stulpelis*) katalizatorių, esant skleidimo greičiui 600 mV/s, ir normalizuotos pagal elektrochemiškai aktyvų Au paviršiaus plotą, T=25 °C.

3.4 Hidrazino oksidacijos tyrimas ant suformuotų katalizatorių

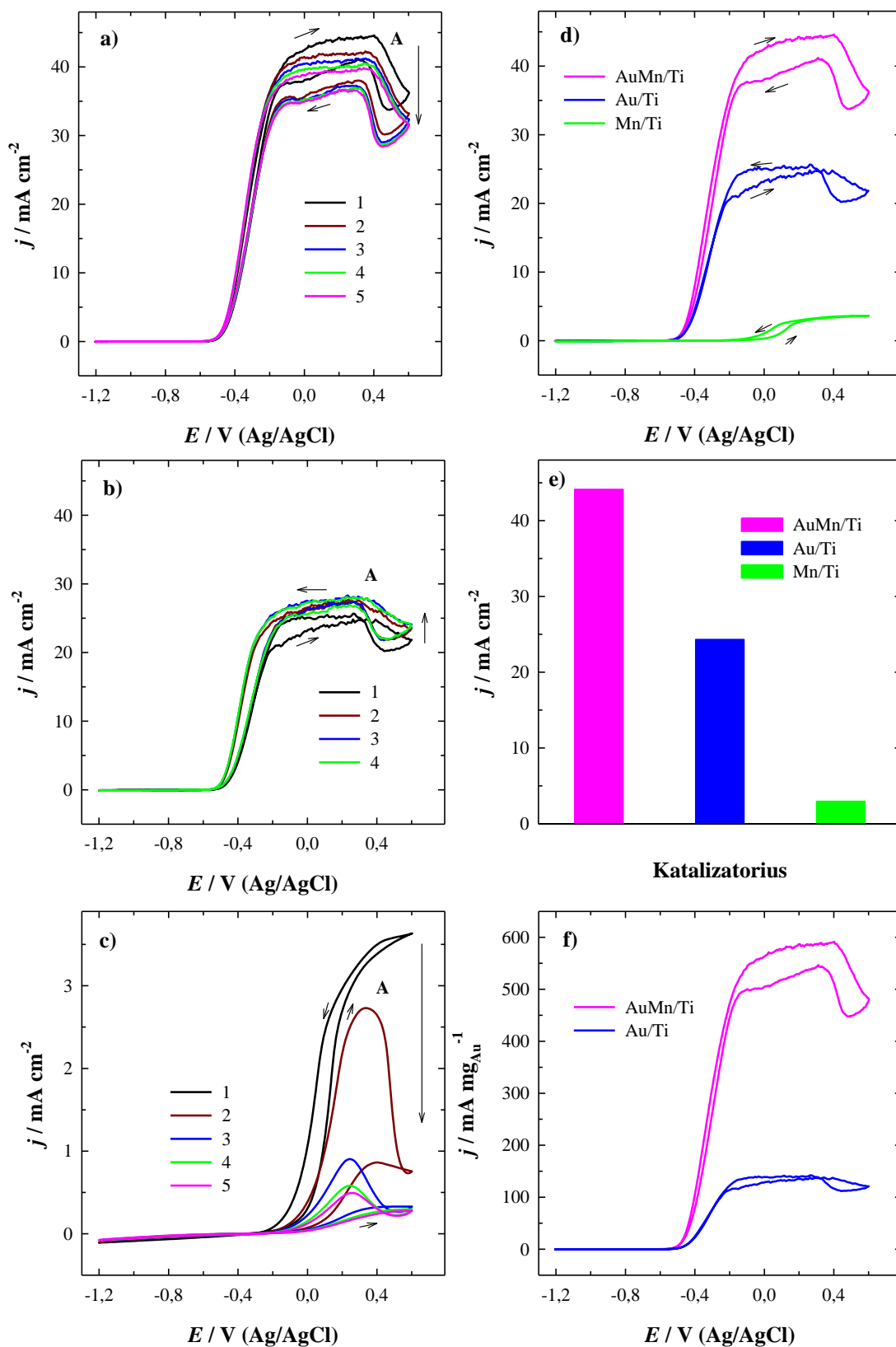
Tiriamų AuMn/Ti, Au/Ti bei Mn/Ti katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas hidrazino oksidacijos reakcijai buvo įvertintas, taikant ciklinės voltamperometrijos metodą. 27 ir 28 pav. matomos ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant darbinių elektrodų: AuMn/Ti (a', a, d), Au/Ti (b', b, d) ir Mn/Ti (c', c, d) katalizatorių foniniame 1 M NaOH tirpale ir 0,05 M N₂H₄ + 1 M NaOH tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 10 mV/s greičiu nuo -1.2 V iki 0.6 V. Kaip matyti iš pateiktų ciklinių voltamperogramų, hidrazino oksidacija ant tiriamų katalizatorių vyksta skirtingai ir ji įtakoja kreivių smailių aukštį lyginant matavimus 1 M NaOH tirpale ir 0,05 M N₂H₄ + 1 M NaOH tirpale.

Išmatuotos srovės tankio vertės ant AuMn/Ti, Au/Ti bei Mn/Ti katalizatorių yra ženkliai didesnės hidrazino tirpale nei jos yra išmatuotos foniniame natrio hidroksido tirpale. Anodinės smailės A, išmatuotos ant tiriamų katalizatorių šarminiame hidrazino tirpale, esant teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms, yra siejamos su tiesiogine hidrazino oksidacija [45]. Reikia pažymėti, kad nepertraukiamai ciklinant laike, išmatuotos srovės tankio vertės smailėse A AuMn/Ti (a) bei Mn/Ti (c) katalizatorių iš pradžių mažėja, bet vėliau yra pastebimas pastovumas. Au/Ti (b) katalizatoriaus atveju išmatuotos srovės tankio vertės smailėje A iš pradžių didėja, o tik vėliau jos stabilizuojasi ir išlieka pastovios. Taip pat matyti, kad srovės tankio vertės smailėje A AuMn/Ti katalizatoriaus atveju yra 45 mA/cm², Au/Ti – 26 mA/cm², o Mn/Ti – 3,7 mA/cm². Ir jos, lyginant su AuMn/Ti katalizatoriumi, yra 1,8 karto didesnės negu Au/Ti ir 11,5 karto didesnės negu Mn/Ti katalizatoriaus. Lyginant du katalizatorius tarpusavyje: Au/Ti ir Mn/Ti, matome, kad Au/Ti katalizatoriaus išmatuotos hidrazino oksidacijos srovės tankio vertės yra 9 kartus didesnės už Mn/Ti katalizatoriaus vertes. 28 paveikslėlyje e) yra pateiktos stulpelinės diagramos, kuriuose pavaizduotos srovės tankio vertės, išmatuotos ant visų trijų katalizatorių, esant 0,25 V įtampai, o f) dalyje pateiktos ciklinės voltamperogramos AuMn/Ti bei Au/Ti katalizatorių, normalizuotos pagal nusodinto aukso įkrovą. Galime pastebėti, kad AuMn/Ti ir Au/Ti katalizatorių smailių maksimumai skiriasi 4 kartus. Apibendrinant, tiek AuMn/Ti katalizatorius, tiek Au/Ti katalizatorius pasižymi ženkliai

elektrokataliziniu aktyvumu hidrazino oksidacijos reakcijai šarminėje terpėje priešingai negu Mn/Ti katalizatorius.

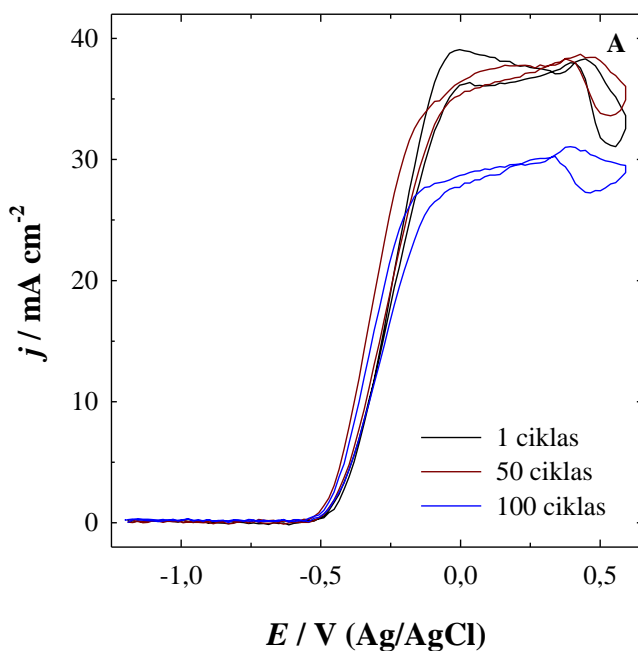


27 pav. AuMn/Ti (a'), Au/Ti (b') ir Mn/Ti (c') katalizatorių ciklinės voltamperogramos, užrašytos foniniame 1 M NaOH tirpale, esant skleidimo greičiui 10 mV/s, T=25 °C.



28 pav. AuMn/Ti (a, d), Au/Ti (b, d) ir Mn/Ti (c, d) katalizatorių ciklinės voltamperogramos, užrašytos 0,05 M N_2H_4 + 1 M NaOH tirpale, esant skleidimo greičiui 10 mV/s, $T=25^\circ\text{C}$. Stulpelinėse diagramose (e) pateiktos srovės tankio vertės, išmatuotos ant tų pačių katalizatorių, esant 0,25 V. (f) AuMn/Ti (rožinė linija) ir Au/Ti (mėlyna linija) katalizatorių ciklinės voltamperogramos, normalizuotos pagal nusodinto Au įkrovą.

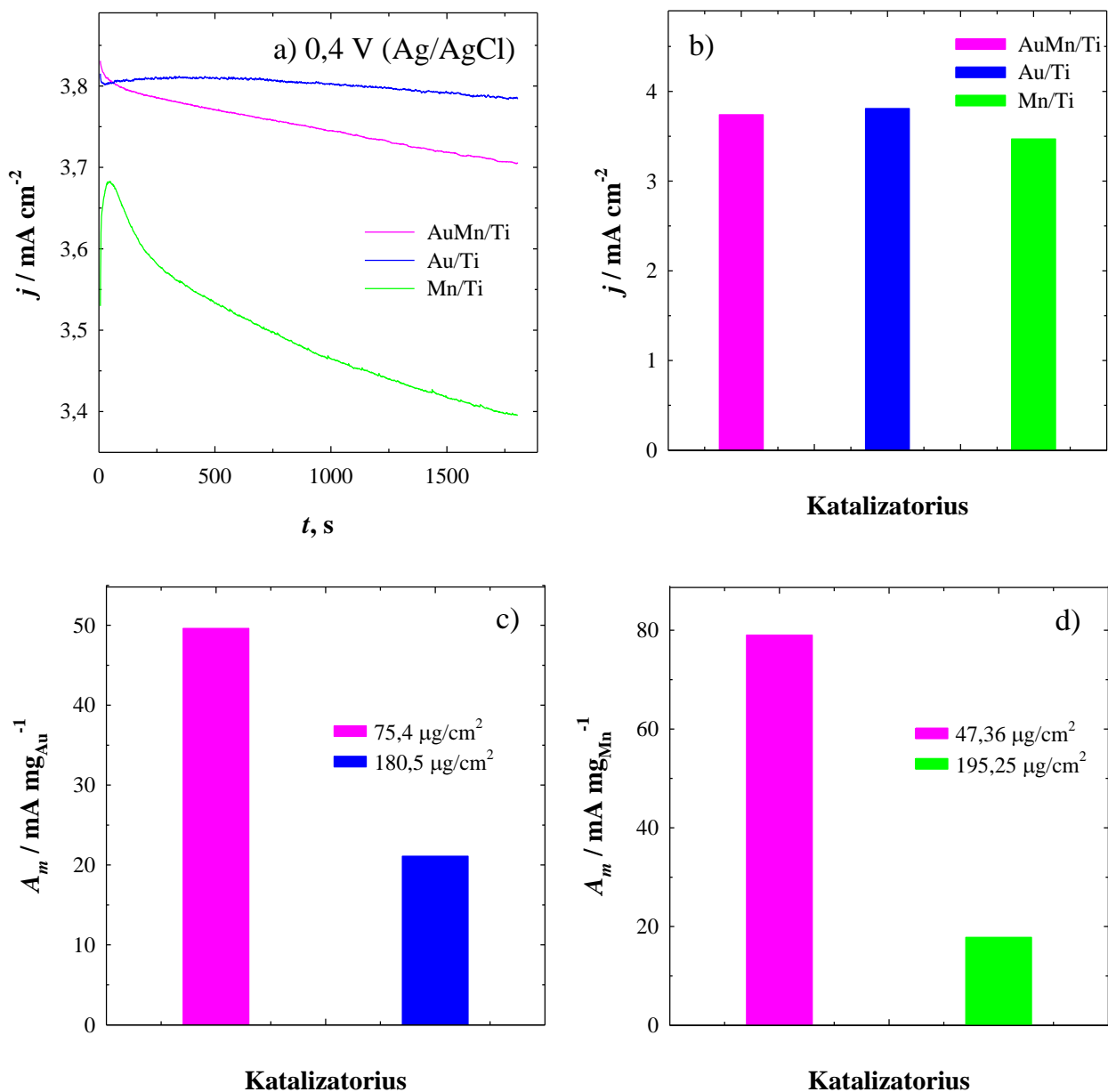
AuMn/Ti katalizatoriaus ilgalaikis stabilumas hidrazino oksidacijos reakcijai buvo tiriamas, naudojant ciklinę voltamperometriją. Buvo užrašomos ciklinės voltamperogramos 0,05 M N₂H₄ + 1 M NaOH tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV/s greičiu nuo -1,2 iki 0,6 V, užrašant 100 ciklų. 29 pav. yra pateiktos ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant AuMn/Ti katalizatoriaus. Pastebima, kad smailė A išlieka pastovi mažiausiai iki 50 ciklų, vėliau yra pastebimas poslinkis link žemesnių srovės tankio verčių. Smailė A 1 bei 50 cikle yra ties 38 mA/cm², o 100 cikle – 30 mA/cm². Kaip matyti, skirtumas tarp smailių A pirmame ir paskutiniame cikleose yra 8 mA/cm². AuMn/Ti katalizatorius pasižymi prastu ilgalaikiu stabilumu hidrazino oksidacijos reakcijai.



29 pav. Ciklinės voltamperogramos AuMn/Ti katalizatoriaus, užrašytos 0,05 M N₂H₄ + 1 M NaOH, esant skleidimo greičiui 50 mV/s, T=25 °C. Atidėti trys ciklai: 1 ciklas (*juoda linija*), 50 ciklas (*ruda linija*) ir 100 ciklas (*mėlyna linija*).

Suformuotų AuMn/Ti, Au/Ti bei Mn/Ti katalizatorių stabilumo tyrimai hidrazino oksidacijos reakcijai buvo atlikti, taikant chronoamperometrijos metodą. Gauti rezultatai pateikti 30 pav. a). 30 paveiksle pateiktos tiriamų katalizatorių chronoamperogramos, užrašytos 0,05 M N₂H₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, esant pastoviai elektrodo potencialo vertei 0,4 V, kai t = 1800 s. Kaip matyti iš pateiktų duomenų 30 pav. a), hidrazino oksidacijos srovės tankio vertės ant visų tiriamų katalizatorių mažėja laike. Taip pat pastebima, kad kuo didesnis aukso dalelių kiekis yra katalizatoriuje, tuo srovės tankio vertės yra didesnės.

30 pav. b) pateikta išmatuotų srovės tankio verčių stulpelinė diagrama, kurioje yra pavaizduotos srovės tankio vertės, išmatuotos ant tų pačių katalizatorių. Išmatuotos srovės tankio vertės ant AuMn/Ti katalizatoriaus, esant 0,4 V potencialo vertei, yra šiek tiek mažesnės negu Au/Ti katalizatoriaus ir keliais mA/cm² didesnės negu Mn/Ti katalizatoriaus atveju. Tačiau normalizavus srovės tankio vertes pagal nusodinto Au kiekį katalizatoriuose 30 pav. c) matyti, kad didžiausiu masės aktyvumu hidrazino oksidacijos reakcijai, esant 0,4 V, pasižymi AuMn/Ti katalizatorius (49 mA/mg_{Au}), kuriame nusodinto Au įkrova yra 75,4 μg/cm². Be to, šis katalizatorius pasižymėjo geriausiu masės aktyvumu ir pagal nusodinto Mn įkrovą, kuri yra lygi 47,36 μg/cm² (30 pav. d).



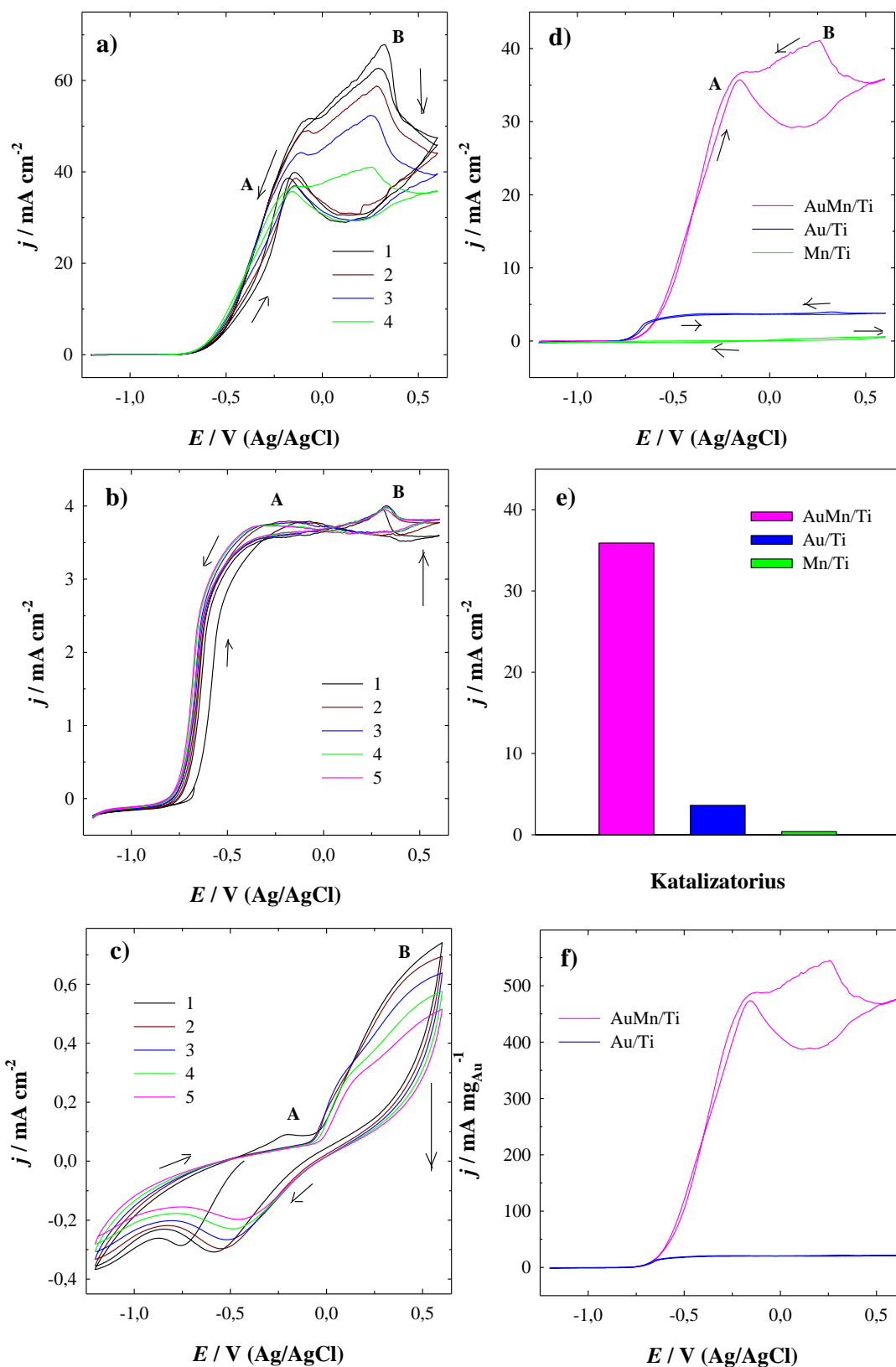
30 pav. AuMn/Ti (rožinė linija), Au/Ti (mėlyna linija), Mn/Ti (žalia linija) katalizatorių chronoamperogramos, užrašytos 0,05 M N₂H₄ + 1 M NaOH, esant 0,4 V įtampai, T=25 °C, t=1800 s. Stulpelinėse diagramose pateiktos srovės tankio vertės (b) ir vertės, normalizuotos pagal nusodinto Au (c) bei Mn (d) įkrovą kiekvienam katalizatoriui atskirai.

3.5 Natrio borhidrido oksidacijos tyrimas ant suformuotų katalizatorių

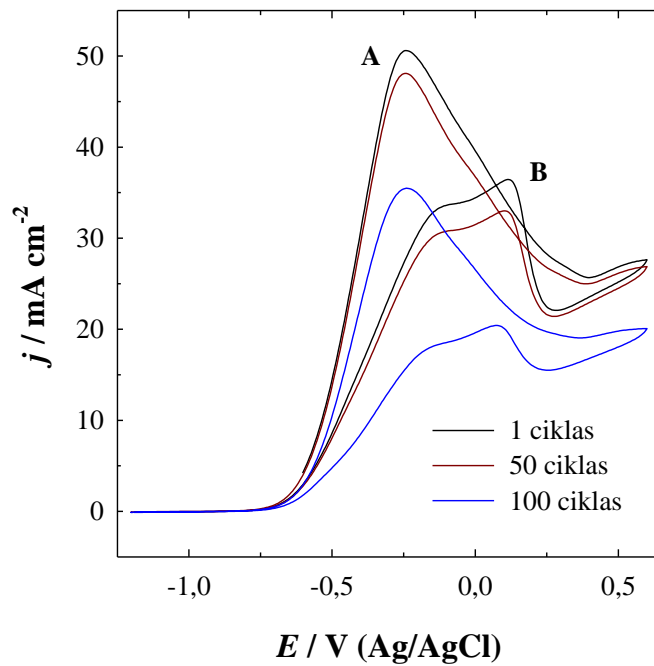
Kad pagamintų AuMn/Ti, Au/Ti ir Mn/Ti katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas natrio borhidrido oksidacijai būtų įvertintas, buvo taikomas ciklinės voltamperometrijos metodas. 31 pav. matomos ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant darbinių elektrodų: AuMn/Ti (a, d), Au/Ti (b, d) bei Mn/Ti (c, d) katalizatorių 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 10 mV/s greičiu nuo -1,2 V iki 0,6 V. Ciklinėse voltamperogramose, išmatuotose ant AuMn/Ti bei Au/Ti katalizatorių, išryškėja anodinės smailės A, esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms, kurios yra lygios -0,2 V. Šios smailės siejamos su tiesiogine natrio borhidrido oksidacija, kuri vyksta pagal 6 lygtį. Taip pat stebimos katodinės smailės B, esant teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms, kurios yra lygios 0,25 V. Šios smailės yra siejamos su adsorbuoto tarpinio BH₃OH⁻ produkto, susidariusio ant Au natrio borhidrido oksidacijos metu, oksidacija [46]. Ciklinėse voltamperogramose, išmatuotose ant Mn/Ti katalizatoriaus šarminiame borhidrido tirpale, nepastebimos jokios papildomos smailės. Galima teigti, kad Mn/Ti katalizatorius nepasižymi elektrokataliziniu aktyvumu natrio borhidrido oksidacijai.

Išmatuotos srovės tankio vertės ant AuMn/Ti ir Au/Ti katalizatorių yra žymiai didesnės ne tik hidrazino tirpale, kaip buvo aptarta anksčiau, bet ir natrio borhidrido tirpale už išmatuotas foniniame natrio hidroksido tirpale. Tik Mn/Ti katalizatoriaus atveju yra priešingai, srovės tankio vertės yra šiek tiek mažesnės natrio borhidrido tirpale. Pastebima, kad nepertraukiamai ciklinant laike, išmatuotos srovės tankio vertės smailėse A ant AuMn/Ti ir Mn/Ti katalizatorių (31 pav. a, c), visą laiką tik mažėja, o Au/Ti (31 pav. b) katalizatoriaus atveju, priešingai, didėja, o po to atsiranda pastovumas. Yra matoma, kad AuMn/Ti katalizatoriaus srovės tankio vertės smailėje A yra 10 kartų didesnės negu Au/Ti ir 350 kartų didesnės už Mn/Ti katalizatoriaus vertes. 31 paveiksle e) pateiktos stulpelinės diagramos, kuriose yra matomos srovės tankio vertės, išmatuotos ant tų pačių katalizatorių, esant 0,25 V, o f) dalyje matome pateiktas ciklines voltamperogramas AuMn/Ti ir Au/Ti katalizatorių, normalizuotas pagal nusodinto aukso įkrovą. Galime pastebėti, kad Au/Ti katalizatoriaus smailių maksimumas yra 22 kartus mažesnis negu AuMn/Ti katalizatoriaus atveju. Taigi, AuMn/Ti katalizatorius pasižymi dideliu elektrokataliziniu aktyvumu natrio borhidrido oksidacijos reakcijai šarminėje terpėje lyginant su Au/Ti ar Mn/Ti katalizatoriais.

AuMn/Ti katalizatoriaus ilgalaikis stabilumas natrio borhidrido oksidacijai buvo vertinamas, užrašant ciklines voltamperogramas 0,05 V NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV/s greičiu nuo -1,2 iki 0,6 V, užrašant 100 ciklų. 32 pav. yra matomos ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant AuMn/Ti darbinio elektrodo. Matyti, kad smailės A ir B pasislenka. 1 ir 50 ciklų bei 50 ir 100 ciklų srovės tankio vertės skiria atitinkamai 3 mA/cm² ir 12 mA/cm². Smailė A 1 cikle yra ties 50 mA/cm², o 100 cikle – 35 mA/cm². Kaip matome, skirtumas tarp smailių A pirmame ir paskutiniame cikluose yra apie 15 mA/cm². AuMn/Ti katalizatorius pasižymi labai prastu ilgalaikiu stabilumu natrio borhidrido oksidacijos reakcijai.



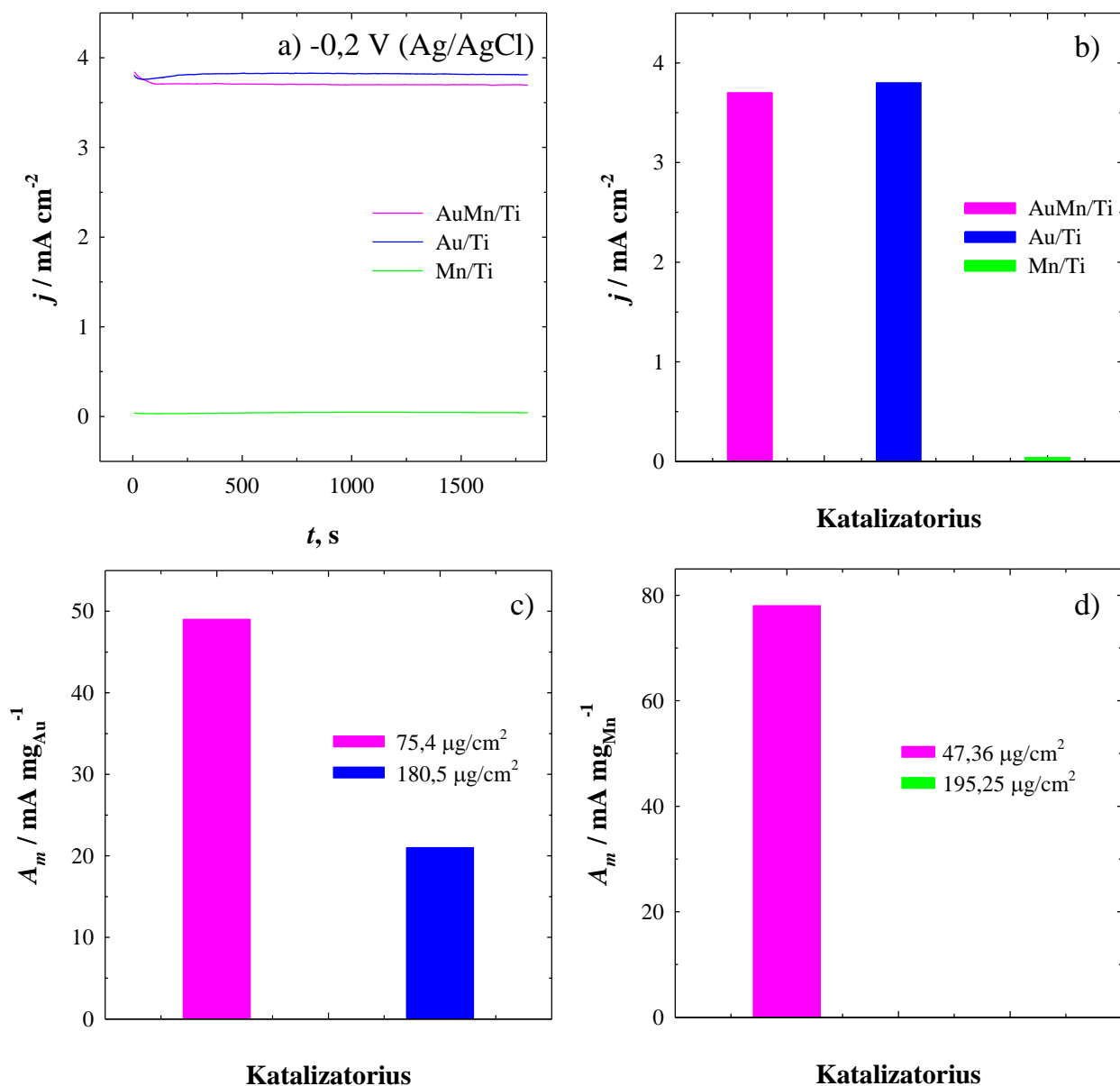
31 pav. AuMn/Ti (a, d), Au/Ti (b, d) ir Mn/Ti (c, d) katalizatorių ciklinės voltamperogramos, užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH, esant skleidimo greičiui 10 mV/s, T=25 °C. Stulpelinėse diagramose (e) pateiktos srovės tankio vertės, išmatuotos ant tų pačių katalizatorių, esant 0,25 V. (f) AuMn/Ti (rožinė linija) ir Au/Ti (mėlyna linija) katalizatorių ciklinės voltamperogramos, normalizuotos pagal nusodinto Au įkrovą.



32 pav. Ciklinės voltamperogramos AuMn/Ti katalizatoriaus, užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH, esant skleidimo greičiui 50 mV/s, T=25 °C. Yra atidėti trys ciklai iš 100 ciklų: 1 ciklas (*juoda linija*), 50 ciklas (*ruda linija*), 100 ciklas (*mėlyna linija*).

Suformuotų AuMn/Ti, Au/Ti ir Mn/Ti katalizatorių stabilumo tyrimai natrio borhidrido oksidacijos reakcijai buvo atliekami, taikant chronoamperometriją. Gauti duomenys pateikti 33 pav. a). Jame pateiktos tiriamų katalizatorių chronoamperogramos, užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, esant pastoviai elektrodo potencialo vertei -0,2 V, kai t = 1800 s. Kaip matyti iš pateiktų rezultatų 33 pav. a), natrio borhidrido oksidacijos srovės tankio vertės ant visų tiriamų katalizatorių mažėja laike, bet eksperimento pabaigoje (nuo t = 1500 s) srovės tankio vertės išlieka stabilios ir nekinta iki pabaigos (t = 1800 s). Pastebima, kad Au/Ti katalizatoriaus srovės tankio vertės yra šiek tiek didesnės už AuMn/Ti katalizatoriaus ir beveik keturis kartus didesnės už Mn/Ti katalizatoriaus. Tokį pasiskirstimą lemia skirtinga Au įkrova ant katalizatorių.

33 pav. b) pateikta išmatuotų srovės tankio verčių stulpelinė diagrama, kurioje yra pavaizduotos srovės tankio vertės, išmatuotos ant tų pačių katalizatorių. Joje dar kartą galima pamatyti minėtą pasiskirstymą. Normalizavus srovės tankio vertes pagal nusodinto Au kiekį katalizatoriuose 33 pav. c) matyti, kad didžiausiu masės aktyvumu natrio borhidrido oksidacijos reakcijai, esant -0,2 V, pasižymi AuMn/Ti katalizatorius, kuriame nusodinto Au įkrova yra 75,4 μg/cm². Taip pat šis katalizatorius pasižymėjo geriausiu masės aktyvumu ir pagal Mn dalelių įkrovą, kuri yra lygi 47,36 μg/cm² (33 pav. d).



33 pav. AuMn/Ti (rožinė linija), Au/Ti (mėlyna linija), Mn/Ti (žalia linija) katalizatorių chronoamperogramos, užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH, esant -0,2 V įtampai, T=25 °C, t=1800 s. Stulpelinėse diagramose pateiktos srovės tankio vertės (b) ir vertės, normalizuotos pagal nusodinto Au (c) bei Mn (d) įkrovą kiekvienam katalizatoriui atskirai.

IŠVADOS

1. Darbo metu buvo suformuoti AuMn/Ti, Au/Ti bei Mn/Ti katalizatoriai, taikant elektrocheminį metalų nusodinimo metodą. Nustatyta, kad nusodintų Au dalelių dydis AuMn/Ti ir Au/Ti katalizatoriuose yra nuo 170 iki 500 nm, o Mn dalelės AuMn/Ti ir Mn/Ti katalizatoriuose yra 1,5 – 3 μm dydžio.

2. Atlikti katalizatorių sudėties tyrimai, taikant indukciškai susietos plazmos optinės emisijos spektroskopijos metodą, parodė, kad Au įkrova Au/Ti katalizatoriuje yra 180,5 $\mu\text{g}_{\text{Au}}/\text{cm}^2$, Mn įkrova Mn/Ti katalizatoriuje yra 195,2 $\mu\text{g}_{\text{Mn}}/\text{cm}^2$, o Au ir Mn įkrovos AuMn/Ti katalizatoriuje yra atitinkamai 75,4 $\mu\text{g}_{\text{Au}}/\text{cm}^2$ ir 47,36 $\mu\text{g}_{\text{Mn}}/\text{cm}^2$.

3. Nustatyta, kad geriausiu masės aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai (-10,8 mA/mg_{Au} ir -17 mA/mg_{Mn}) pasižymi AuMn/Ti katalizatorius, esant skleidimo greičiui 600 mV/s ir elektrodo potencialui -0,5 V.

4. Buvo ištirtos suformuotų katalizatorių elektrokatalizinės savybės hidrazino ir natrio borhidrido oksidacijos reakcijoms, taikant ciklinę voltamperometriją. Nustatyta, kad Au/Ti katalizatoriaus modifikavimas Mn dalelėmis ženkliai padidina jo aktyvumą hidrazino bei natrio borhidrido oksidacijos reakcijoms, lyginant su Au/Ti ir Mn/Ti katalizatorių aktyvumu.

5. Suformuotas AuMn/Ti katalizatorius yra perspektyvi medžiaga ir gali būti naudojamas anodu ne tik tiesioginiuose hidrazino, bet ir tiesioginiuose natrio borhidrido kuro elementuose.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. <https://www.vle.lt/straipsnis/kuro-elementas/> (žiūrėta 2022-01)
2. R. Ali, A. Pasha, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, 1-7.
3. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells> (žiūrėta 2022-01)
4. Milčius D., Nanotechnologijos alternatyvaus kuro energetikoje: mokomoji knyga, Šiauliai: Šiaulių universiteto leidykla, 2007, 149 p. ISBN: 978-9986-38-856-2.
5. Uzunoglu M., Alam M. S., *Power Electronics Handbook*, 4th ed., Butterworth-Heinemann, 2018, 1091-1112. ISBN: 978-0-12-811407-0.
6. P. P. Wlodarczyk, B. Wlodarczyk, *ResearchGate*, 2015, 269-279.
7. O. F. Er, A. Cavar, A. Aldemir, H. Kivrak, *MANAS Journal of Engineering*, 2020, 90-98.
8. Y. Wang, Q. Wang, L. Y. Wan, Y. Han, Y. Hong, L. Huang, X. Yang, Y. Wang, K. Zaghbi, Z. Zhou, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 27-32.
9. H. Wang, W. Dong, L. Lei, Sh. Ji, P. Kannan, P. Subramanian, A. P. Yadav, *Nanomaterials*, 2021, 1-14.
10. T. Zhang ir T. Asefa, *Advanced Materials*, 2019, 1-17.
11. B. Ulas, D. Alpaslan, Y. Yilmaz, T. E. Dudu, O. F. Er, H. Kivrak, *Surfaces and Interfaces*, 2021, 1-9.
12. G. Rostamikia ir M. J. Janik, *Energy and Environmental Science*, 2010, 1262-1274.
13. G. Backovic, J. Milikic, S. De Negri, A. Saccone, B. Šljukic, D. M. F. Santos, *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 1-9.
14. C. Song, G. Wang, B. Li, Ch. Miao, K. Ma, K. Zhu, K. Cheng, K. Ye, J. Yan, D. Cao, J. Yin, *Electrochimica Acta*, 2019, 395-404.
15. K. Grochowska, K. Siuzdaka, L. Macewicz, F. Skiba, M. Szkodac, J. Karczewski, L. Burczyk ir G. Sliwinski, *Applied Surface Science*, 2017, 472-480.
16. A. Zabihollahpoora, M. Rahimnejada, G. Najafpourb ir A. A. Moghadamnia, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 281-286.
17. D. Tonelli, E. Scavetta ir I. Gualand, *Sensors*, 2019, 1-28.
18. M. Humayun, H. Ullah, J. Cao, W. Pi, Y. Yuan, Sh. Ali, A. A. Tahir, P. Yue, A. Khan, Z. Zheng, Q. Fu ir W. Luo, *Nano-Micro Letters*, 2020, 1-18.
19. L. A. Calzada, C. Louis, Ch. W. Han, V. Ortalan, R. Zanella, *Applied Catalysis B: Environmenta*, 2020, 1-14.
20. J. Shondo, S. Veziroglu, D. Stefan, Y. K. Mishra, Th. Strunskus, F. Faupel ir O. C. Aktas, *Applied Surface Science*, 2021, 1-7.
21. Z. Xie, F. Zhao, S. Zou, F. Zhu, Z. Zhang ir W. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 1-6.
22. M. K. Dey, P. K. Sahoo, A. K. Satpati, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 175-183.
23. M. Sh. Kolathodi, M. Palei, T. S. Natarajan ir G. Singh, *Nanotechnology*, 2020, 1-12.
24. P. Topka, K. Jiratova, M. Dvorakova, J. Balabanova, M. Koštejn ir F. Kovanda, *Research Square*, 2021, 1-26.
25. Z. Nabti, T. Bordjiba, I. Saidia ir S. Bezzazi, *Cistem*, 2018, 1-5
26. Jessica, M. Ibadurrohman ir Slamet, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, 1-7.
27. J. Venturini, F. Bonatto, W. C. Guaglianoni, T. Lemes, S. Arcaro, A. K. Alves, C. P. Bergmann, *Applied Surface Science*, 2019, 351-359.

28. N. Zhao, L. Kong, Y. Dong, G. Wang, X. Wu, P. Jiang, *Applied Materials and Interfaces*, 2018, 9522-9531.
29. X. Wang, B. Jin, Y. Jin, T. Wu, L. Ma, X. Liang, *Applied Nano Materials*, 2020, 2867-2874.
30. A. A. Ezz, M. M. Kamel, G. R. Saad, *Journal of Saudi Chemical Society*, 2019, 667-677.
31. H. Ma, Ch. Yuan, X. Wang, H. Wang, Y. Long, Y. Chen, Q. Wang, Y. Cong, Y. Zhang, *Separation and Purification Technology*, 2021, 1-13.
32. S. Cimino, E. M. Cepollaro, L. Lisi, S. Fasolin, M. Musiani, L. V. Gomez, *Catalysts*, 2021, 1-15.
33. Sh. Zhuang, Y. Tang, X. Tai, Q. Huang, P. Wan, Y. Chen, Y. Sun, J. Pan, X. J. Yang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 1-10.
34. A. Balčiūnaitė, Z. Sukackienė, K. Antanavičiūtė, J. Vaičiūnienė, A. Naujokaitis, L. Tamašauskaitė Tamašiūnaitė, E. Norkus, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 1989-1996.
35. G. Chao, X. An, L. Zhang, J. Tian, W. Fan, T. Liu, *Composites Communications*, 2021, 1-5.
36. O. Kasian, T. Li, A. M. Mingers, K. Schweinar, A. Savan, A. Ludwig, K. Mayrhofer, *Journal of Physics: Energy*, 2021, 1-11.
37. H. D. Kivrak, A. Caglar, T. A. Hansu, O. Sahin, *MANAS Journal of Engineering*, 2020, 1-10.
38. S. Saha, P. Gayen, Z. Wang, R. J. Dixit, K. Sharma, S. Basu, V. K. Ramani, *Catalysis*, 2021, 8417-8430.
39. F. Xu, X. Liu, *Fuel*, 2021, 1-7.
40. <http://srdata.nist.gov/xps/> (žiūrėta 2022-05)
41. S. Zhao, H. Yu, R. Maric, N. Danilovic, Ch. B. Capuano, K. E. Ayers, W. E. Mustain, *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 1-10.
42. L. Yi, Y. Meng, Sh. Yang, J. Fei, Y. Ding, X. Wang, Y. Lu, *New J. Chem*, 2020, 6940-6949.
43. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, A. Balčiūnaitė, A. Drabavičius, V. Pakštas, V. Jasulaitienė, L. Tamašauskaitė Tamašiūnaitė, E. Norkus, *Catalysts*, 2021, 1-15.
44. Y. F. Xia, P. Guo, J. Z. Li, L. Zhao, X. L. Sui, Y. Wang, Z. B. Wang, *iScience*, 2021, 1-15.
45. N. Roy, K. Bhunia, Ch. Terashima, A. Fujishima, D. Pradgan, *American Chemical Society*, 2017, 1215-1221.
46. L. Yi, X. Peng, X. Ma, Y. Gao, X. Wang, Y. Lu, *Ionics*, 2022, 849-858.

SANTRAUKA

VILNIAUS UNIVERSITETAS CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS

GITANA VALECKYTĖ

Natrio borhidrido ir hidrazino oksidacijos bei deguonies redukcijos tyrimas ant AuMn/Ti katalizatoriaus

Šio darbo tikslas buvo suformuoti AuMn/Ti, Au/Ti ir Mn/Ti katalizatorius, juos charakterizuoti ir įvertinti jų galimybes būti panaudotiems kaip anodo medžiagos žemos temperatūros hidrazino bei natrio borhidrido kuro elementuose. Aukso ir mangano dalelės ant titano plokštelių buvo nusodinamos, taikant elektrocheminį metalų nusodinimo metodą. Buvo išanalizuota gautų katalizatorių paviršiaus morfologija, vidinė struktūra ir cheminė sudėtis, naudojant SEM, XDR, XPS ir ICP-OES. Elektrokatalizinis aktyvumas deguonies redukcijai buvo įvertintas, užrašant linijinio skleidimo voltamperogramas. Hidrazino ir natrio borhidrido oksidacija buvo tirta, taikant ciklinę voltamperometriją ir chronoamperometriją.

Darbo metu buvo suformuoti AuMn/Ti ir Au/Ti katalizatoriai, kuriuose nusodintų Au dalelių dydis yra nuo 170 iki 500 nm, Mn dalelės AuMn/Ti ir Mn/Ti katalizatoriuose yra ~1,5 – 3,0 μm dydžio. Au/Ti katalizatoriaus modifikavimas Mn dalelėmis ženkliai padidina jo aktyvumą hidrazino bei natrio borhidrido oksidacijos reakcijoms, lyginant su Au/Ti ir Mn/Ti katalizatorių aktyvumu.

SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES

GITANA VALECKYTĖ

Investigation of Sodium Borohydride and Hydrazine Oxidation and Oxygen Reduction on AuMn/Ti Catalyst

The purpose of this work was to form AuMn/Ti, Au/Ti and Mn/Ti catalysts, to characterize them and evaluate their possibilities to be used as anode materials in low-temperature hydrazine and sodium borohydride fuel cells. Gold and manganese particles were deposited on titanium plates using an electrochemical metal deposition method. The surface morphology, internal structure and chemical composition of the obtained catalysts were analyzed using SEM, XRD, XPS and ICP-OES. Electrocatalytic activity for oxygen reduction was evaluated by recording linear sweep voltammograms. The oxidation of hydrazine and sodium borohydride was evaluated by cyclic voltammetry and chronoamperometry.

During the work, AuMn/Ti and Au/Ti catalysts were formed, in which the size of deposited Au particles is from 170 to 500 nm, and Mn particles in AuMn/Ti and Mn/Ti catalysts are ~1,5 – 3,0 μm in size. Modification of the Au/Ti catalyst with Mn particles significantly increases its activity for the oxidation reactions of hydrazine and sodium borohydride compared to the activity of the Au/Ti and Mn/Ti catalysts.