

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
CHEMIJOS FAKULTETAS  
TAIKOMOSIOS CHEMIJOS KATEDRA

Raminta Stagniūnaitė  
Chemija

**PT-METALO KOMPOZITŲ SINTEZĖ,  
CHARAKTERIZAVIMAS IR ELEKTROKATALIZINIŲ  
SAVYBIŲ DEGUONIES REDUKCIJOS REAKCIJAI  
TYRIMAS**

Magistro studijų baigiamasis darbas

Darbo vadovas:

doc. dr. Edita Garškaitė, dr. Virginija Kepenienė

(Vadovo mokslinis laipsnis, mokslo pedagoginis vardas, vardas, pavardė)

Įvertinimas:

---

(Data, įvertinimas, parašas)

Vilnius, 2016

## TURINYS

SANTRUMPOS IR SUTARTINIAI ŽENKLAI.....	3
ĮVADAS .....	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	7
1.1. Kuro elementai ir jų tipai.....	7
1.2. Anodinė reakcija kuro elementuose .....	11
1.4.1. Pagrindo parinkimas .....	14
1.4.2. Platinos, Platinos-Metalo katalizatoriai.....	15
1.4.3. Platinos-metalo oksido katalizatoriai .....	16
1.5. Mikrobangų sintezė .....	17
2.2.3. Katalizatorių paviršiaus ir sudėties nustatymas.....	20
2.2.4. Elektrocheminiai matavimai.....	21
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	22
3.1. PtCo/GR katalizatoriai ir jų savybės .....	22
3.2. CeO <sub>2</sub> ir Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> oksidų įtaka PtCo katalizatorių aktyvumui .....	26
3.3. PtCoRu/GR katalizatoriai ir jų savybės.....	30
IŠVADOS.....	34
SUMMARY .....	35
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	36
PRIEDAI .....	41

## SANTRUMPOS IR SUTARTINIAI ŽENKLAI

Santrumpa	Paiškinimas
TEM	Peršviečiamoji elektroninė mikroskopija (angl. <i>Transmission Electron Microscope</i> )
ICP-OES	Indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopija (angl. <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i> )
CV	Ciklinė voltamperometrija (angl. <i>Cyclic Voltammetry</i> )
CVs	Ciklinės voltamperogramos (angl. <i>Cyclic Voltammograms</i> )
DRR	Deguonies redukcijos reakcija
EAPP	Elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas (angl. <i>Electrochemically Active Surface Area</i> )
KE	Kuro elementas (angl. <i>Fuel Cell</i> )
SHE	Standartinis vandenilio elektrodas (angl. <i>Standard Hydrogen Electrode</i> )
ŠKE	Šarminiai kuro elementai (angl. <i>Alkaline Fuel Cells</i> )
PMMKE	Protonų mainų membranos kuro elementai (angl. <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cells</i> )
TMKE	Tiesioginiai metanolio kuro elementai (angl. <i>Direct Methanol Fuel Cells</i> )
FRKE	Fosforo rūgšties kuro elementai (angl. <i>Phosphoric Acid Fuel Cells</i> )
LKKE	Lydytų karbonatų kuro elementai (angl. <i>Molten Carbonate Fuel Cells</i> )
KOKE	Kietojo oksido kuro elementai (angl. <i>Solid Oxide Fuel Cells</i> )
Ep	Pradžios potencialas (angl. <i>One-set potential</i> )
MA	Masės aktyvumas (angl. <i>Mass activity</i> )
SA	Specifinis aktyvumas (angl. <i>Specific activity</i> )
RHE	Grįžtamasis vandenilio elektrodas (angl. <i>Reversible hydrogen electrode</i> )
NHE	Normalinis vandenilio elektrodas (angl. <i>Normal Hydrogen Electrode</i> )
Ag/AgCl <sub>2</sub>	Sidabro chlorido elektrodas (angl. <i>Silver Chloride Electrode</i> )
PMKE	Protonų mainų kuro elementai (angl. <i>Proton Exchange membrane fuel cell</i> )
GR	Grafenas (angl. <i>Graphene</i> )
XRD	Rentgeno spindulių difrakcija (angl. <i>X-Ray diffraction</i> )

## ĮVADAS

Fundamentalius elektrocheminius principus, kuriais grindžiamas kuro elementų darbas 1839 m. atrado Velso mokslininkas Viljamas Grovė (ang. Wiliam Grove). Kuro elementų kūrimas įsibėgėjo ir tapo svarbia tyrimų sritimi, o XX amžiaus antroje pusėje kuro elementai pritaikyti praktikoje, kosminėje pramonėje. Šiuo metu kuro elementai plačiai naudojami elektros energijos bei automobilių pramonėje, tačiau jų veikimo principo ir efektyvių katalizatorių kūrimo šiems elementams klausimai lieka aktualūs.

Žemos temperatūros polimerinių membranų kuro elementai (PMKE) yra patrauklus energijos šaltinis mikroelektronikos, transporto ir namų ūkio reikmėms, nes yra nedidelio svorio ir dydžio. PMKE veikia vandenilio arba mažų organinių molekulių (pvz., metanolio, etanolio ar kt.) elektrokatalizinės oksidacijos ant anodo bei oro deguonies redukcijos ant katodo principu, pernešant protonus per polimerinį elektrolitą, o elektronus – išorinėje grandinėje. Sėkmingą kuro elemento veikimą sąlygoja abiejų vykstančių reakcijų efektyvumas. Ir nors Pt laikoma vienu geriausių katalizatorių abiejų reakcijų atžvilgiu, viena iš pagrindinių žemos temperatūros PMKE problemų, limituojančių jų veikimą, naudojant grynos Pt katalizatorių, yra susidarantis deguonies redukcijos viršįtampis ant katodo ir katalizatoriaus apnuodijimas CO ant anodo. Todėl pastaruoju metu intensyviai ieškoma naujų katodinės srities katalizatorių, pasižyminčių ženkliu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai. Tuo pat metu siekiama pakeisti tradicinį brangų Pt katalizatorių, sumažinant tauraus metalo kiekį katalizatoriuje ar kuriant naujas katalizines medžiagas, savo sudėtyje neturinčias Pt.

Labai svarbi sąlyga efektyvių katalizatorių kūrimui yra panaudoti greitas, nesudėtingas bei santykinai nebrangias katalizatorių formavimo technologijas, kurios leistų sukurti katalizatorius su mažomis dalelėmis, tolygiai pasiskirsčiusiomis ant pagrindo bei su norimomis savybėmis. Mikrobangų sintezė yra šiuolaikinis greitas bei nesudėtingas įvairių medžiagų bei metalo nanostruktūrų tirpaluose formavimo metodas.

Todėl pagrindinis dėmesys skiriamas naujų, efektyvių katalizatorių bei jų formavimo technologijų kūrimui, siekiant sumažinti naudojamo tauraus metalo kiekį katalizatoriuje, tuo pačiu nesumažinant, o net padidinant jo aktyvumą, bei jų praktiniam taikymui polimerinių membranų kuro elementuose.

### **Darbo tikslas:**

Susintetinti bi- ir trimetalinius nanokompozitus, kurių sudėtyje būtų platinos, kobalto ir rutenio, pagrindu naudojant grafeno miltelius arba niobio(V) oksido/grafeno ar cerio(IV) oksido/grafeno pagrindus. Ištirti gautų katalizatorių charakteristikas ir elektrokatalizines savybes deguonies redukcijos reakcijai.

### **Uždaviniai:**

1. Susintetinti Pt/grafeno, įvairios sudėties PtCo/grafeno ir PtCoRu/grafeno, PtCoNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/grafeno, bei PtCoCeO<sub>2</sub>/grafeno katalizatorius, taikant sintezės mikrobangomis metodą;
2. Ištirti suformuotų katalizatorių paviršiaus morfologiją bei cheminę sudėtį, taikant peršviečiamąją elektroninę mikroskopiją ir indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopiją;
3. Įvertinti suformuotų katalizatorių elektrokatalizinį aktyvumą deguonies redukcijai, taikant ciklinę voltamperometriją.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Kuro elementai ir jų tipai

Pastaraisiais dešimtmečiais kuro elementai yra viena iš veržliausiai besivystančių mokslinių tyrimų kryptų. Pasięgti moksliniai bei technologiniai sprendimai jau leidžia naudoti jų prototipus įvairioms reikmėms. Šiuo metu yra sukurta nemažai bandomųjų kuro elementų generuojama elektra varomų automobilių (pvz., Opel, Toyota, Honda ir t.t.) bei sukurta autonominės elektros pastotės gyvenamiesiems namams (Ballard, Siemens). NASA mokslininkai pasirinko kuro elementus, kaip elektros generavimo kosminiuose laivuose alternatyvą brangioms saulės baterijoms ir pavojingoms branduolinėms technologijoms (1 pav.) [1].



1 pav. Kuro elementų pritaikymas

Kuro elementai (*toliau - KE*) – tai elektrocheminiai įrenginiai, kuriuose cheminę energiją galima tiesiogiai paversti elektros energija. Jie tiesiogiai generuoja elektrą (ir šilumą) be tarpinės mechaninės grandies. Kuro elementų veikimo principas yra panašus į įprastinių baterijų, tačiau jų pagrindinis skirtumas yra tame, kad jie neišsiekvoja ir jų nereikia įkrauti. Jie gamina elektrą arba šilumą tada, kai jiems tiekiamas kuras [2].

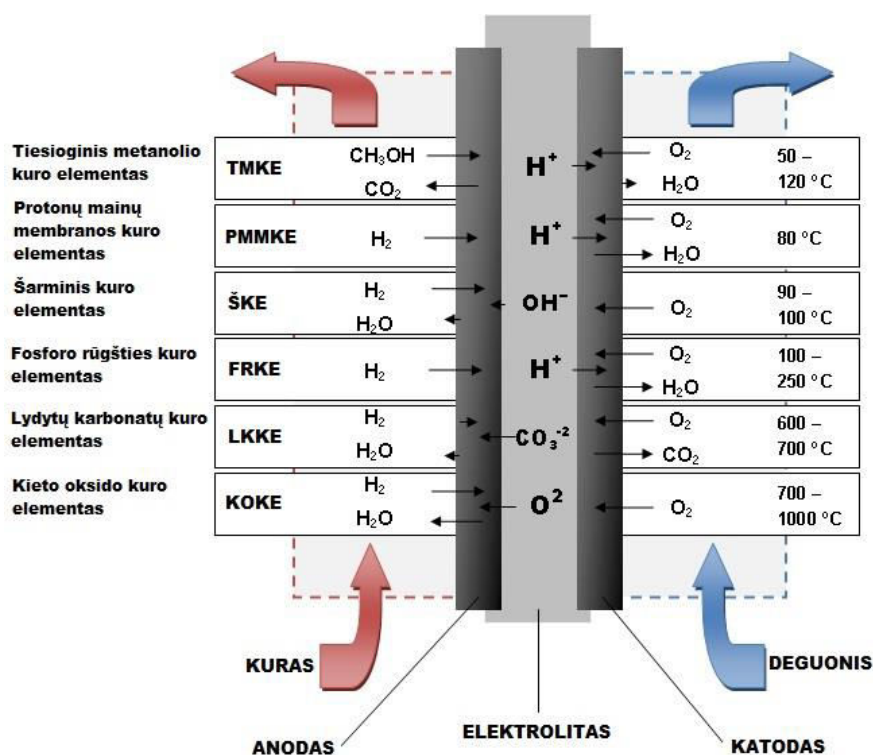
Kuro elementas yra sudarytas iš dviejų elektrolitu atskirtų elektrodų. Priklausomai nuo kuro elemento tipo, elektrolitas yra medžiaga pasižyminti joniniu laidumu. Vykstant jonų migracijai per elektrolitą gaunama uždara elektros grandinė. Oksidatorius redukuojamas ant katodo, o tiekiamas kuras - oksiduojamas ant anodo. Susidarę elektronai link katodo keliauja išorine elektros grandine,

o protonai per elektrolitą. Prie katodo jungiantis protonams su deguonimi ir laisvais elektronais suformuojamas vanduo. Kuro elemento veikimo metu susidarę produktai yra šiluma ir vandens garai, dėl šios priežasties kuro elementai laikomi švariais ir efektyviais energijos šaltiniais [2, 3].

Kuro elementų yra įvairių tipų, priklausomai nuo naudojamo kuro. Jie skirstomi į:

- Tiesioginius metanolio kuro elementus (TMKE);
- Šarminius kuro elementus (ŠKE);
- Protonų mainų membranos kuro elementus (PMMKE).
- Fosforo rūgšties kuro elementus (FRKE);
- Lydyto karbonato kuro elementus (LKKE);
- Kieto oksido kuro elementus (KOKE);

2 paveiksle pavaizduoti įvairių kuro elementų veikimo principai. 1 lentelėje pateiktos pagrindinės kuro elementų charakteristikos [3-6].



2 pav. Kuro elemento veikimo schema

Kuro elementų tipai ir charakteristikos

Parametro pavadinimas	Tiesioginiai metanolio KE	Šarmi- niai KE	Protonų mainų membranos KE	Fosforo rūgštis KE	Lydyto karbonato KE	Kieto oksido KE
Darbinė temperatūra, °C	60-120	<100	50 – 80	160-220	600-800	800-1000 (500-600)
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 <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Elektrolitas	polimeras	KOH	Polimeras, protonų mainų membranos	Fosforo rūgštis	Išlydytos druskos, ličio karbonatas	Keramikos, itriu stabilizuo- tas cirkonis (ang. YSZ), kalcio
Kuras	metanolis	Grynas vandenilis	Negrynas vandenilis iš metanolio	Gamtinės dujos, alkoholis	Vandenilis, anglies monoksidas, natūralios dujos	Gamtinės dujos ir propanas
Oksidatorius	O <sub>2</sub> /oras	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /oras	O <sub>2</sub> /oras	O <sub>2</sub> /oras	O <sub>2</sub> /oras
Naudingumo koeficientas (%)	40 – 55	40 – 50	40 – 50	37-45	40 – 70	45 – 60

Vienas iš atsinaujinančių ir vis labiau populiarėjančių energijos šaltinių yra žemos temperatūros polimerinių membranų kuro elementai (PMKE), kuriuose kuru gali būti naudojamas vandenilis ar mažos organinės molekulės, pvz. alkoholiai. Žemos temperatūros polimerinių membranų kuro elementai yra patrauklus energijos šaltinis mikroelektronikos, transporto ir namų ūkio reikmėms, kadangi yra nedidelio svorio ir dydžio [6]. Vienas didžiausių šių kuro elementų panaudojimo privalumas – PMKE veikia esant palyginti žemai temperatūrai, t.y. apie 65-80 °C [7,8]. Tokio tipo kuro elementuose naudojama pusiau pralaidi polimerinė membrana, kuri yra pralaidi protonams, bet nepralaidi elektronams ir dujoms. Kurui oksiduojantis, protonai skverbiasi pro membraną ir susijungia su elektronais, tokiu būdu susidaro vanduo ir CO<sub>2</sub>. Taigi, tai ir ekologiškai švarūs elektros energijos šaltiniai [1-4]. Didžiausias protonų mainų membranų kuro elementų trūkumas – aukšta savikaina dėl naudojamo Pt katalizatoriaus ir mažas jų efektyvumas dėl



anodo apnuodijimo absorbuotu CO, kurio priemaišų yra vandenilyje, gautame iš angliavandenilių [2-4, 8]. Todėl mokslininkai intensyviai ieško pamainos Pt katalizatoriams.

Tiesioginiai metanolio kuro elementai yra panašūs į protonų mainų membranos kuro elementus, nes čia taip pat kaip elektrolitas naudojama polimerinė membrana. Skirtumas tas, kad tiesioginiuose metanolio kuro elementuose anodo katalizatorius pats savaime pritraukia vandenilį iš skysto metanolio, taigi prie kuro elementų nereikia įrengti kuro reformerio. Dėl žemos darbinės temperatūros, šio tipo kuro elementai panaudojami nešiojamuose kompiuteriuose ir mobiliuosiuose telefonuose. Viena iš eksploatacinių problemų yra neefektyvus kuro perėjimas nuo anodo prie katodo, negeneruojant elektros energijos. Tai ženkliai mažina tokio tipo įrenginių našumo koeficientą [9].

Šarminiai kuro elementai ir buvo pirmieji, kuriuos NASA pritaikė savo erdvėlaiviuose elektros energijos ir geriamo vandens generavimui. Elektros generavimo efektyvumas juose siekia 70 %. Darbinė šio tipo kuro elemento temperatūra yra nuo 50 iki 100 °C. Elektrinė šio tipo kuro elementų galia dažniausiai būna nuo 300 W iki 10 kW. Elektrolite OH<sup>-</sup> jonai laisvai juda ir prie anodo jie reaguoja su vandeniliu. Reakcijos metu išlaisvinami elektronai ir energija.

Fosforo rūgšties kuro elementų sistemos populiaros ligoninėse, viešbučiuose, administraciniuose pastatuose, mokyklose, elektrinėse, oro uostų terminaluose, buitinių atliekų sąvartynuose ir vandens valymo įrengimuose. Fosforo rūgšties kuro elementai generuoja elektros energiją didesniu nei 40 % efektyvumu, maždaug 85 % kogeneruojamos šilumos yra panaudojama kaip garas, tiekiamas iš kogeneracinės elektrinės vartotojų poreikiui. Šio kuro elementų darbinė temperatūra – 150 – 200 °C. Esant žemesnei temperatūrai, fosforo rūgštis tampa prastu jonų laidininku. Šio tipo kuro elementų elektrolitas – skysta fosforo rūgštis išmirkytoje matricoje. Fosforo rūgšties kuro elementų privalumas yra tas, kad galima naudoti nepilnai išvalytą nuo CO kurą. Trūkumai – brangaus platinos katalizatoriaus naudojimas, palyginus nedidelis elektros generavimo efektyvumas, dideli ir sunkūs įrengimai [3, 4, 8].

Lydyto karbonato kuro elementuose naudojamas skystas ličio ir kalio arba ličio ir natrio karbonatų tirpalas išmirkytoje matricoje. Šiems kuro elementams reikalinga aukšta darbinė temperatūra (apie 650 °C), siekiant padidinti elektrolito veikimą. Tačiau aukšta darbinė temperatūra leidžia naudoti paprastesnius katalizatorius. Numatoma, kad šie kuro elementai yra ypač perspektyvūs stambesnėse elektros generavimo jėgainėse. Iki šiol jie buvo panaudoti įrengimuose, naudojančiuose vandenilį, anglies monoksidą, gamtines dujas, propaną, biodujas, dyzelinį kurą. Šių kuro elementų trūkumas – dėl aukštos darbinės temperatūros padidėjusi korozija ir sutrumpėjęs atskirų elementų eksploataavimo laikas [3, 4, 8].

Kieto oksido kuro elementai yra perspektyvūs panaudojimui stambesnėse pramonės įmonėse ir elektros generavimo jėgainėse. Jie yra naudojami decentralizuotai elektros ir šilumos gamybai.

Kieto oksido kuro elementuose vietoje skysto elektrolito paprastai naudojama kieta keraminė medžiaga – cirkonio oksidas su nedideliu kiekiu itrio. Tai leidžia darbinę kuro elemento temperatūrą pakelti iki maždaug 1000 °C. Pasaulyje yra tik keli demonstraciniai šio tipo kuro elementų pavyzdžiai [10]. Kieto oksido kuro elementai yra priskiriami prie perspektyviausių alternatyviųjų elektros energijos šaltinių stacionariam naudojimui, nes jie kogeneruoja šiluminę energiją (kurią galima panaudoti apšildymui), nėra jautrūs CO apnuodijimui, nereikalauja ypatingo švarumo vandenilio [3, 4].

## 1.2. Anodinė reakcija kuro elementuose

Kuro elementuose naudojamo kuro rūšys gali būti pakankamai įvairios – tai ir vandenilis, ir borhidridas, ir pastaruosiu metu sparčiai populiarėjantys alkoholiai tokie kaip metanolis, etanolis, etilenglikolis.

Vandenilis – vienas pirmųjų buvo pradėtas naudoti kaip kuras kuro elementuose ir, nors vandenilio panaudojimas kuru leidžia gauti didesnius srovės tankius, tačiau iškyla daug problemų dėl jo gamybos, saugojimo ir transportavimo, todėl mokslininkai-tyrėjai ėmė ieškoti alternatyvų šiam kurui. Buvo susidomėta borhidrido druskomis. Natrio borhidridas yra kietas, stabilus ore, nėra chemiškai agresyvus, nedegus, todėl jį yra paprasta ir saugu transportuoti, o cheminių reakcijų metu susidarę produktai nėra kenksmingi aplinkai. Reaguodamas su vandeniu natrio borhidridas greitai skyla, tačiau šarminiuose tirpaluose išlieka stabilus ilgesnį laiką. Pastaruosiu metu didelio susidomėjimo sulaukė ir alkoholių panaudojimo kuro elementuose tyrimai. Alkoholiai juose gali būti naudojami be jokio jų modifikavimo ar išgryninimo, juos galima lengvai transportuoti, saugoti, yra sukurta bei gerai išvystyta jų gamybos infrastruktūra. Be to, atsižvelgiant į tai, jog alkoholių oksidacijos ir deguonies redukcijos reakcijų kinetika yra greitesnė šarminėje terpėje nei rūgštinėje [11], kuro elementų komponentai praktiškai nekoroduoja, todėl jų gamybai gali būti panaudotos nebrangios medžiagos. Dėl šių priežasčių šarminiai alkoholių polimerinių membranų kuro elementų tyrimai įgauna pagreitį tarp mokslininkų.

Pagrindinės reakcijos kuro elementuose eiga priklauso nuo naudojamo elektrolito. Kuro elementuose su rūgštiniu elektrolitu prie anodo jonizuojasi H<sub>2</sub>. Taip išlaisvinami elektronai ir sukuriama H<sup>+</sup> jonai. Vyksta anodinė reakcija:



Šarminių kuro elementų elektrolite hidroksido (OH<sup>-</sup>) jonai yra laisvi ir judrūs. Prie anodo OH<sup>-</sup> jonai reaguoja su vandeniliu, išskirdami energiją ir elektronus bei sukurdami vandenį:



2-oje lentelėje pateikiame konkretaus naudojamo kuro anodines reakcijas.

2 lentelė

Anodinės kuro elementų reakcijos [12]

Kuro elemento tipas	Anodinė reakcija
Rūgštinis metanolio KE	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$
Šarminis metanolio KE	$\text{CH}_3\text{OH} + 6 \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^-$
Rūgštinis etanolio KE	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 12 \text{H}^+ + 12 \text{e}^-$
Šarminis etanolio KE	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 12 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 9 \text{H}_2\text{O} + 12 \text{e}^-$
Borhidrido KE	$\text{BH}_4^- + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{BO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2 + 4\text{e}^-$
Šarminis etilenglikolio KE	$(\text{CH}_2\text{OH})_2 + 10 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{e}^-$
Rūgštinis etilenglikolio KE	$(\text{CH}_2\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 10 \text{H}^+ + 10 \text{e}^-$
Lydyto karbonato	$2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$
Kieto oksido	$2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

### 1.3. Katodinė reakcija kuro elementuose

Elektrocheminis deguonies redukcijos reakcijos mechanizmas yra ganėtinai sudėtingas ir turi daug tarpinių reakcijų bei priklauso nuo elektrodo medžiagos, elektrolito prigimties, katalizatoriaus ir jo paviršiaus ploto. Viena iš pagrindinių žemos temperatūros polimerinių membranų kuro elementų problema, kuri limituoja jų veikimą, yra susidarantis deguonies redukcijos viršitampis ant katodo kuro elemente [13-15]. Pageidautina, kad  $\text{O}_2$  redukcijos reakcijos potencialas būtų kuo artimesnis standartiniam termodinaminiam DRR potencialui. R. Jiand [16] nustatė, kad naudojant efektyvų platinos katalizatorių termodinaminis deguonies redukcijos potencialas gali siekti 1,0 V. 3-ioje lentelėje pateiktos tipinės deguonies redukcijos reakcijos bei jų termodinaminiai elektrodų potencialai standartinėmis sąlygomis.

3 lentelė

Elektrocheminės deguonies redukcijos termodinaminiai elektrodo potencialai [17]

Elektrolitas	Deguonies redukcijos reakcijos	Termodinaminis elektrodo potencialas standartinėm sąlygom, V
Rūgštinis vandeninis tirpalas	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0,70
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,76

Elektrolitas	Deguonies redukcijos reakcijos	Termodinaminis elektrodo potencialas standartinėm sąlygom, V
Šarminis vandeninis 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
Nevandeniniai aprotoniniai tirpikliai	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$	a
	$O_2^- + e^- \rightarrow O_2^{2-}$	b

a, b: termodinaminiai potencialai 1 elektrono redukcijos reakcijai tam, kad susidarytų superoksidas, ir jo tolimesnė redukcija iki  $O_2^-$ , nėra nurodyti lentelėje, nes jie (termodinaminiai potencialai) labai priklauso nuo naudojamo tirpiklio.

Deguonies redukcijai vandeniniuose tirpaluose galimi 2 keliai: 1) tiesioginė redukcija 4 – iais elektronais iš  $O_2$  į  $H_2O$ ; 2) redukcija dviem elektronais iš  $O_2$  iki  $H_2O_2$ . Pirmasis kelias pageidaujamas kuro elementų procesuose, antrasis naudojamas pramonėje –  $H_2O_2$  gamybai. Redukcijos 1-elektronu kelias yra svarbus tiriant deguonies redukcijos reakcijos mechanizmą [17].

#### 1.4. Katalizatoriai deguonies redukcijos reakcijai

Pastaraisiais dešimtmečiais įsibėgėjus kuro elementų tyrimams, mokslininkų dėmesys krypta į naujų nano medžiagų kūrimą, kurios būtų selektyvios vienai iš kuro elemente vykstančių reakcijų. Siekiama sukurti kuo aktyvesnius katalizatorius deguonies redukcijos reakcijai. Kol kas efektyviausiu laikytas Pt katalizatorius ant anglies ar grafeno pagrindo, tačiau kartu tai retas ir brangus metalas. Pt rezervai yra labai centralizuoti (90% yra Pietų Afrikoje ir Rusijoje). Naujų katalizatorių paieškos strategija remiasi efektyvesnių medžiagų kūrimu, mažinant naudojamo tauraus metalo kiekį katalizatoriuje, tuo pačiu nesumažinant, o net padidinant jo aktyvumą bei panaudojant kuo paprastesnes ir pigesnes medžiagas bei katalizatorių formavimo technologijas.

Siekiant padidinti Pt paviršių, Pt nusodinama nanodalelių pavidalu ant elektrai laidaus, pavyzdžiui, anglies pagrindo. Kuo metalo dalelės mažesnės, tuo didesnis katalizatoriaus efektyvumas, kadangi procesas vyksta ant metalo paviršiaus. Deja, nors ir nusodinta nanodalelių pavidalu, Pt yra labai brangi, todėl tai yra viena didžiausių kliūčių trukdančių plėsti protonų mainų membranos kuro elementų komerciaciją. Dėl šių priežasčių yra labai didelis siekis ieškoti tinkamų nebrangių metalų katalizatoriams, kurie galėtų sumažinti arba visiškai pakeisti Pt protonų mainų membranų kuro elementuose [18].

Pastaruoju metu pereinamieji metalai, tokie kaip Co, Fe, Ni, Cr, V, Te, Sn, Ru ir kt., plačiai naudojami naujų nanokompozitų kūrimui [19, 20, 21]. Yra žinoma, kad į sistemą įvedus minėtus metalus katalizatoriaus aktyvumas ženkliai išauga, tuo pačiu galima kurti pigesnius katalizatorius, nes sumažinamas platinos kiekis juose [19, 22]. Katalizinio aktyvumo padidėjimas priskiriamas PtM lydinių susidarymui bei Pt elektroninės struktūros pasikeitimui dėl pereinamojo metalo buvimo, Pt-Pt atstumo ir d-elektronų tankio pasikeitimo platinoje, dėl ko padidėja molekulinio deguonies adsorbcija ir susilpnėja O-O ryšys [21-23].

#### 1.4.1. Pagrindo parinkimas

Viena iš sąlygų efektyvių katalizatorių formavimui yra tinkamo pagrindo parinkimas [24]. Pageidautinos pagrindo savybės – tinkamas elektrinis laidumas bei didelis paviršiaus plotas. Įvairios nanostruktūrizuotos medžiagos, tokios kaip padidinto ploto anglies milteliai Vulcan XC2 (angl. *black carbon*), anglies nanovamzdeliai, nanofibrilės ar mezoporos, yra dažniausiai naudojamos kaip pagrindas Au, Ag, Pt ir kt. katalizatorių formavimui. Tačiau pagrindinis anglies pagrindo trūkumas yra nepakankamas jo atsparumas korozijai [25]. Dėl šios priežasties ieškoma angliai alternatyvių medžiagų, kurias galima būtų panaudoti efektyvių katalizatorių gamybai.

Viena iš alternatyvų, anglies alotropinė atmaina – grafenas. Grafenas pasižymi dideliu paviršiaus plotu ( $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ , apskaičiuota teoriškai) [26], yra mechaniškai tvirta, termiškai stabili, bei lengvai regeneruojama medžiaga. Grafeną dažniau naudoja kuro elementuose, nei kitas anglies alotropines atmainas, nes yra katalitiškai aktyvesnis ir ilgaamžiškesnis vykdant kuro katalizę [27].

Pastaruoju metu mokslininkai taip pat tiria metalų oksidų, tokių kaip  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  ir kt. [28] panaudojimą katalizatorių formavimui kaip alternatyvų pagrindą iki šiol plačiai naudotiems anglies pagrindams (angl. “*carbon black - Acetylene Black, Vulcan XC-72, Ketjen Black*”) [29].  $\text{CeO}_2$  yra plačiai naudojamas kaip priedas kuro elementų katalizatoriuose dėl savo sinergetinio elektroninio efekto, tolerancijos CO apsinuodijimui, žemos kainos ir daugelio kitų savybių [30, 31]. Tuo tarpu  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oksido panaudojimas nėra plačiai aprašytas literatūroje, nors šis oksidas pasižymi puikiu cheminiu patvarumu ir atsparumu korozijai. Justin ir kt. ir Chun ir kt. [32, 33] tyrė Pt- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$  katalizatoriaus aktyvumą elektrocheminei metanolio oksidacijos reakcijai rūgščioje terpėje ir nustatė, kad naudojant  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  kaip priedą, ženkliai išauga Pt- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$  katalizatoriaus efektyvumas metanolio oksidacijos reakcijai palyginus su grynos Pt/C katalizatoriumi. Taigi, nusodinant Pt ar kitų metalų nanodaleles ant metalo oksidų, galima sumažinti naudojamos Pt ar kitų metalų kiekį katalizatoriuje bei padidinti šio katalizatoriaus panaudojimą bei aktyvumą.

### 1.4.2. Platinos, Platinos-Metalo katalizatoriai

Deguonies redukcijos reakcijų aktyvumas labai priklauso nuo katalizatoriaus struktūros pobūdžio. Platina gerai katalizuoja ne tik naudojamo kuro oksidacijos (ant anodo), bet ir deguonies redukcijos (ant katodo) reakcijas, kurios vyksta polimerinių membranų kuro elementuose. M. Yaldagard su bendraautoriais chronoamperometriniu metodu ištyrė, kad grafeno pagrindo Pt katalizatorius pasižymi geresniu elektrokataliziniu aktyvumu DRR, lyginant su Pt/C katalizatoriumi [34]. L. Zhang ir kt. [35] tyrė trijų tipų Pt paviršius: adrobuotą vandeniliu (Pt-H), grynos Pt ir Pt nusodintą ant platinos oksidų (Pt/PtO<sub>x</sub>/Pt). Autoriai nustatė, kad geriausiu kataliziniu aktyvumu pasižymi katalizatorius su grynos Pt paviršiumi, lyginant jį su Pt-H ir Pt/PtO<sub>x</sub>. Progresuojant kuro elementų technologijai, Pt pagrindu pagaminti katalizatoriai kaip katodo medžiaga kuro elementų deguonies redukcijos reakcijoms apibūdinami kaip praktiškiausi katalizatoriai [35].

Tuo tarpu Stamenkovičius su savo kolegomis atrado, kad Pt<sub>3</sub>Ni deguonies redukcijos reakcijoje (DRR) veikia 90 kartų greičiau, nei gryna platina [36]. Pt legiravimas kitais pereinamaisiais metalais (Fe, Co ir Cu), leidžia padidinti katalizatoriaus katalitinį aktyvumą ir stabilumą DRR. Pranešama, kad legiruotos Pt katalizatoriai rodo nuo 2 iki 10 kartų didesnę aktyvumą, nei polikristalinė platina naudojama DRR [37]. R. Jiang su bendraautoriais [16] nustatė, kad kobalto pridėjimas į Pt/C katalizatorių suformuoja PtCo lydinį ir tai duoda didesnę katalitinį aktyvumą deguonies redukcijos reakcijoms, nei naudojant vien Pt. A. Schenk ir kt. [38] palygino PtCo/C ir Pt<sub>3</sub>Co/C katalizatorių veikimą ir nustatė, kad PtCo katalizatorius pasižymi didesniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai.

Pt sulydymas su 3d pereinamaisiais metalais pritraukia vis daugiau dėmesio, nes sumažina reikalingos Pt kiekį ir padidina elektrokatalizinį aktyvumą protonų mainų membranos kuro elemento veikime. Tačiau susintetinti reikalingus 10 nm dydžio nanokristalitus su tarpmetaliniiais ryšiais gali būti iššūkis. M. T. Nguyen su bendraautoriais [39] susintetino Pt<sub>2</sub>FeCo, Pt<sub>2</sub>FeNi, Pt<sub>2</sub>CoNi katalizatorius ant anglies pagrindo, kuriuose dalelės buvo 4-6 nm dydžio. Katalizatorių stabilumą ir aktyvumą deguonies redukcijos reakcijai autoriai tyrė 0,1 M HClO<sub>4</sub> ir 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpaluose taikant ciklinės voltamperometrijos ir sukamojo disko elektrodo metodus. Rezultatai palyginti su Pt/C katalizatoriumi. Esant 0,9 V potencialui, visi 3 katalizatoriai parodė iki 1,5 karto didesnę masės aktyvumą ir iki 1,5 karto didesnę specifinį aktyvumą lyginant su Pt/C katalizatoriumi. O deguonies redukcija prasideda esant 0,84-0,85 V (vs. Ag/AgCl<sub>2</sub>) potencialui.

J. Liu su bendraautoriais [40] susintetino ir ištyrė įvairios sudėties Cu-Pt lydinio nanovamzdelių katalizines savybes deguonies redukcijos reakcijai rūgštiniame tirpale ir palygino su 40 wt.% Pt/C katalizatoriumi. Autoriai nustatė, kad Cu<sub>36</sub>Pt<sub>64</sub> lydinys pasižymi didžiausia EAPP

verte –  $87,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ir aukščiausiu srovės tankiu –  $1,97 \times 10^{-5} \text{ mA cm}^{-2}$ , palyginus su Pt/C ir kitų tirtų sudėčių Cu-Pt katalizatoriais.

S. Beyhan ir kt. [41] savo darbe nurodo, kad bi- ir trikomponenčių katalizatorių katalizinį aktyvumą lemia Pt elektroninės struktūros pasikeitimas dėl PtM lydinių susidarymo katalizatoriuose.

### 1.4.3. Platinos-metalo oksido katalizatoriai

Buvo įrodyta, kad metalų oksidai, tokie kaip  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  ir kt.[42-46] gali būti sąlyginai nebrangios, alternatyvios pagalbinės medžiagos Pt katalizatoriuose, naudojamuose kuro elementuose. Reikšmingi tyrimai atliekami pastaruosius kelerius metus atskleidė, kad aukštas elektrocheminis potencialas ir anglies korozija, kuri vyksta esant Pt katalizatoriams yra viena iš pagrindinių plačiai naudojamų Pt elektrokatalizatorių gedimo priežasčių. Ideali katalizinė medžiaga kuro elementams turi būti chemiškai ir elektrochemiškai stabilios naudojamoje terpėje, esant darbiniam elektrocheminiam potencialui ir temperatūrai. A. Bonakdarpour ir kt. [42] tyrė  $\text{NbO}+\text{NbO}_2$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oksidų įtaką Pt katalizatoriams. Autorių susintetintos Nb-O struktūros pajėgios išverti agresyvius elektrocheminius bandymus (daugiau nei 1,4 V vs. RHE) ir auštas temperatūras (1000 °C), nepažeidžiant jų paviršiaus morfologijos [42]. F.-D. Kong ir kt. [43] sėkmingai susintetino 3D-NbO<sub>x</sub> pagrindą Pt dalelėms. Ši medžiaga turėjo apie 10 nm poras, į kurias įsiterpdavo Pt dalelės. Autoriai nustatė, kad šie katalizatoriai pasižymėjo palyginti didesniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai lyginant su Pt/C katalizatoriumi.

H. B. Yu su bendraautorais [44] nustatė, kad įtraukimas deguonį turinčios medžiagos, tokios kaip  $\text{CeO}_2$  į katodo katalizatoriaus sluoksnį, padidina deguonies koncentraciją, tokiu būdu stiprindamas kuro elemento veikimą. Cerio oksido gebėjimas kaupti, pernešti ir išlaisvinti deguonį yra svarbus ir naudingas švarios – energijos technologijoms. Autoriai [44] ištyrė, kad oro aplinkoje optimal- katalizatoriaus sudėtis yra 1 wt. %  $\text{CeO}_2$  ir 40 wt. % Pt/C. Esant didesnei  $\text{CeO}_2$  įkrovai autoriai pastebi nepalankius veiksnius celėje, t.y. Pt aktyvaus paviršiaus ploto ir katalizinio sluoksnio aktyvumo sumažėjimą [44]. K. H. Lee ir kt. [45] susintetino PtCoCeO<sub>x</sub>/C katalizatorius ir palygino jų veikimą su PtCo/C katalizatoriumi. Paaiškėjo, kad  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  pridėjimas į sistemą padidina ne tik katalizatoriaus aktyvumą deguonies redukcijos reakcijai, bet ir katalizatoriaus katalizinį masės aktyvumą. A. Altamirano-Gutierrez su bendraautorais [46] tyrė PtCeO<sub>2</sub>/C, PtPd/C ir Pt/C katalizatorių aktyvumą deguonies redukcijos reakcijai dalyvaujant metanoliiui ir nustatė, kad PtCeO<sub>2</sub>/C katalizatorius pasižymėjo didesniu selektyvumu bei kataliziniu aktyvumu tiriamai reakcijai [46].

Tirdamas titano oksido ir redukuoto grafeno ( $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ ) katalitines savybes deguonies redukcijos reakcijai J. Yu [47] su bendraautoriais nustatė, kad esant  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  katalizatoriui deguonies redukcijos pradžios potencialas yra apie 0,2 V (vs. RHE), o elektronų perdavimo skaičius deguonies redukcijos reakcijoje yra 3,98, kas parodo, kad deguonies redukcija vyksta per 4 elektronų reakciją. Autoriai nurodo,  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  katalizatorius turi didesnę katalitinę aktyvumą deguonies redukcijai šarminiuose elektrolituose, lyginant su Pt/C katalizatoriumi [47].

Ch. Wen ir kt. [48] ant redukuoto grafeno oksido (rGO) chromo karbamido pirolizės būdu nusodino heksagoninės struktūros nano- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  daleles ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ ). Taikydami ciklinės voltamperometrijos metodą autoriai įrodė, kad  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  hibridas yra daug žadantis ir nebrangus, bei gerai veikiantis katalizatorius deguonies redukcijos reakcijoms šarminiuose elektrolituose. Sukamojo disko elektrodo matavimai parodė, kad ir šiuo atveju deguonies redukcijos reakcija vyksta per 4 elektronų reakciją.

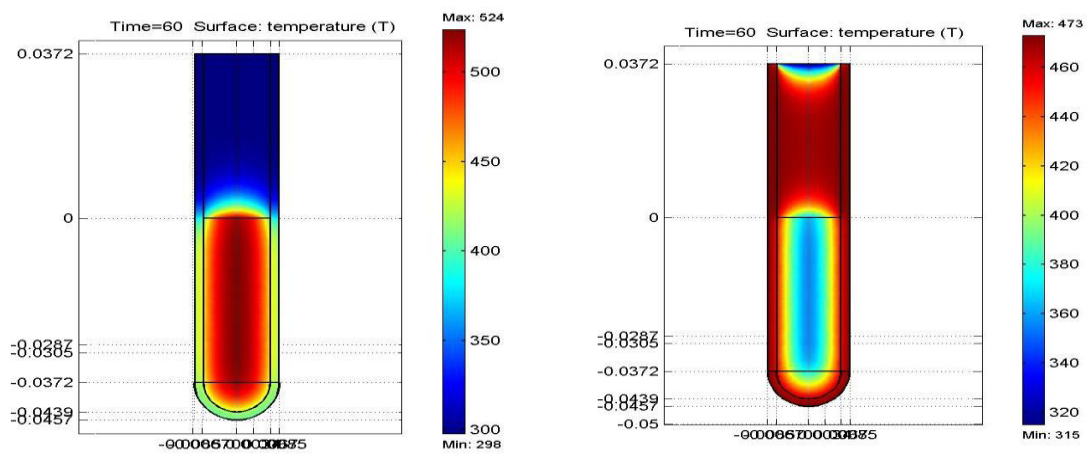
## 1.5. Mikrobangų sintezė

Labai svarbi sąlyga efektyvių katalizatorių kūrimui yra panaudoti greitas, nesudėtingas bei santykinai nebrangias katalizatorių formavimo technologijas, kurios leistų sukurti katalizatorius su mažomis dalelėmis, tolygiai pasiskirsčiusiomis ant pagrindo bei su norimomis savybėmis. Mikrobangų sintezė yra šiuolaikinis greitas bei nesudėtingas įvairių medžiagų bei metalo nanostruktūrų tirpaluose formavimo metodas [49, 50]. Šis procesas skiriasi nuo tradicinio sintezės metodo tuo, kad sintetinant mikrobangomis tirpalas/reagentai absorbuoja mikrobangų energiją, mėgintuvėlio sienelės praleidžia mikrobangas ir vyksta tiesioginis mėginio šildymas (3 pav.). Tuo tarpu tradiciškai organinė sintezė atliekama, naudojant išorinį šilumos šaltinį (elektrinis šildytuvas, kaitinimo gaubtas). Tai palyginti lėtas ir neefektyvus būdas perduoti energiją į reakcijos sistemą, nes tai priklauso nuo konvekcinių srovių ir įvairių medžiagų terminio laidumo. Be to, gali įvykti perkaitinimas, kuris gali sukelti reagentų ar produktų irimą.

Sintezė mikrobangomis (dar vadinama “*vieno-into*“ sinteze (*angl. „one-pot synthesis“*)) leidžia susintetinti metalo nanostruktūras tirpale. Keičiant įvairius eksperimentinius parametrus, tokius kaip metalo druskų ar tirpiklio koncentracijas, reakcijos temperatūrą ir kt., galima nusodinti norimos formos metalų nanodaleles: apvalias, pailgas, vielos, strypelių ar vamzdelio formų ir t.t. bei tolygiai pasiskirsčiusias.

Pagrindinis šio proceso privalumas yra reakcijos greičio didinimas, dėl to sumažinamas viso proceso laikas. Taip pat gaunamas grynesnis produktas, turintis mažiau šalutinių produktų, todėl gaunama didelė išėiga. Didelis privalumas tas, kad šis procesas yra valdomas programine įranga, todėl tampa ženkliai patogesnis.





3 pav. Šildymas mikrobangomis (kairėje) ir tradicinis šildymas (dešinėje).

## 2. EKSPERIMENTŲ METODIKA

### 2.1. Medžiagos, reagentai ir tirpalai

Darbe buvo naudotos šios medžiagos:

- Grafeno milteliai (97%, paviršiaus plotas – 60 m<sup>2</sup>/g), Graphene Supermarket;
- H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O (M<sub>r</sub> = 409,82; 37,5 % Pt), Alfa-Aesar;
- CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (M<sub>r</sub> = 273,9; 98 %), Alfa-Aesar;
- RuCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O (M<sub>r</sub> = 207,43; 99.8 %), Sigma-Aldrich;
- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> milteliai (M<sub>r</sub> = 265,8; 99.9 %), Alfa-Aesar;
- CeO<sub>2</sub> milteliai (M<sub>r</sub> = 172; 99.9 %), Alfa-Aesar;
- NaOH (M<sub>r</sub> = 40; 98,8 %), Chempur;
- C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> (M<sub>r</sub> = 62,07; ρ = 1,11 g/cm<sup>3</sup>; 99,9 %), Eurochemicals;
- CH<sub>3</sub>OH (M<sub>r</sub> = 32,04; ρ = 0,790 g/cm<sup>3</sup>; 99,5 %), Eurochemicals;
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (M<sub>r</sub> = 98,08; ρ = 1,843 g/cm<sup>3</sup>; 95,0 %), Chempur;
- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (M<sub>r</sub> = 46; ρ = 0,938 g/cm<sup>3</sup>; 96,0 %), Eurochemicals;
- Nafion (5 wt.%, D521, 1100 EW), Ion Power Inc. Supply;
- Acetonas (M<sub>r</sub> = 58,08; ρ = 0,79 g/cm<sup>3</sup>; 99,9%), Eurochemicals;
- Deimantinė pasta (MetaDi II, 1μm), Buehler;
- Karališkasis vanduo (HNO<sub>3</sub> ir HCl rūgščių mišinys santykiu 1:3);

Tirpalų ruošimui naudotas triskart distiliuotas vanduo (18.2 MΩ cm<sup>-1</sup>) bei ypatingo švarumo reagentai.

### 2.2. Eksperimentinės procedūros

#### 2.2.1. Elektrodo paviršiaus paruošimas

Elektrocheminiams matavimams atlikti tiriami katalizatoriai buvo nusodinami ant stikliškos anglies elektrodo: 10 mg susintetinto katalizatoriaus užpilama 0,25 μl 5 % Nafion tirpalo sumaišyto su 0,75 μl dejuonizuoto vandens ir maišoma ultragarsu 1 val. Tada 5 μl gauto tirpalo lašinama ant nupoliruoto stikliškos anglies elektrodo ir džiovinama kambario temperatūroje 12 val. Prieš padengimą katalizatoriumi stikliškos anglies elektrodo paviršius (geometrinis plotas 0,07 cm<sup>2</sup>) paruošiamas sekančiai: elektrodai merkami į karališką vandenį, siekiant nutirpinti galimai likusias

metalo nanodalelių apnašas nuo paviršiaus. Toliau elektrodo paviršius poliruojamas deimantine pasta ir nuriebalinamas etanolio tirpale.

### 2.2.2. Katalizatorių formavimas

Pt, PtCo, PtCoCeO<sub>2</sub>, PtCoNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ir PtCoRu katalizatorių sintezei buvo paimta 0,1 g pagrindo t.y. grafeno miltelių arba Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/grafeno ar CeO<sub>2</sub>/grafeno miltelių mišinio ir apskaičiuoti kiekiai metalo rūgšties ar druskų (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, RuCl<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub>) tirpalų bei etilenglikolio. Gautas mišinys maišomas ultragarsu 2 val. Tikslūs sintezės medžiagų kiekiai pateikiami 4 lentelėje.

4 lentelė

Reakcijos mišinio sudėtis

Sint. Nr.	Katalizatorius	0,097 M H <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub> , ml	0,6 ml CoCl <sub>2</sub> , M	0,096 M RuCl <sub>3</sub> , ml	EG, ml	Grafeno milteliai, mg	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> milteliai, mg	CeO <sub>2</sub> milteliai, mg
1.	Pt/GR	0,25	-	-	18,3	100	-	-
2.	PtCo/GR-1	0,25	0,1	-	18,3	100	-	-
3.	PtCo/GR-2	0,25	0,4	-	18,3	100	-	-
4.	PtCo/GR-3	0,25	1,6	-	18,3	100	-	-
5.	PtCoNb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /GR	0,25	0,4	-	18,3	50	50	-
6.	PtCoCeO <sub>2</sub> /GR	0,25	0,4	-	18,3	50	-	50
7.	PtCoRu/GR-1	0,25	-	0,42	18,3	100	-	-
8.	PtCoRu/GR-2	0,25	-	0,63	18,3	100	-	-
9.	PtCoRu/GR-3	0,25	-	1,25	18,3	100	-	-

Sintezė mikrobangų poveikyje buvo vykdoma 30 min, esant 170 °C temperatūrai, naudojant prietaisą „Monowave 300“ (Anton Paar). Susintetinti katalizatorių mišiniai praplaunami acetonu, po to distiliuotu vandeniu ir džiovinami vakuuminėje krosnyje 80 °C temperatūroje 2 val.

### 2.2.3. Katalizatorių paviršiaus ir sudėties nustatymas

Nusodintų metalų nanodalelių dydis ir forma katalizatoriuose buvo tiriami, naudojant persviečiamąjį elektroninį mikroskopą Tecnai G2 F20 X-TWIN. Nuotraukos gautos, naudojant BM-Orius CCD kamerą. Katalizatorių struktūra bei sudėtis buvo nustatoma, naudojant Rentgeno spindulių difraktometrą D8 Advance (Bruker AXS, Vokietija, 2003) ir optinės emisijos spektrometrą „Perkin Palmer Optima 7000 DV“.

Katalizatoriaus sudėtis nustatyta naudojant induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektrometriją (ICP-OES). Analizei ruošiami 3 mėginiai užpilant 10 mg tiriamo katalizatoriaus karališkuoju vandeniu (1 ml HNO<sub>3</sub> (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 spręsti apie metalų (Pt, Co, Ru) įkrovą tiriamuosiuose katalizatoriuose.

#### 2.2.4. Elektrocheminiai matavimai

Elektrocheminiai matavimai buvo atliekami, naudojant potenciostatus Zenium (ZAHNER-Elektrik GmbH & Co.KG) ir Autolab PGSTAT100 (Metrohm) su elektrochemine programine įranga Nova (1.6.013). Darbiniu elektrodu buvo naudojami katalizatoriai, kuriuose Pt, PtCo ar PtCoRu nanodalelės buvo nusodintos ant grafeno (GR), cerio oksido/grafeno (CeO<sub>2</sub>/GR) ar niobio oksido/grafeno (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR) paviršių. Pagalbiniu elektrodu naudota Pt viela, palyginamuoju – Ag/AgCl/KCl elektrodas (visos potencialų vertės darbe pateikiamos standartinio vandenilio elektrodo atžvilgiu, SHE). Tyrimams naudota standartinė termostatuojama trijų elektrodų deaeracijai pritaikyta elektrocheminė celė, kurios darbinis tūris – apie 80 ml.

Susintetintų katalizatorių elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas (ESA) buvo nustatytas iš vandenilio monosluoksnio adsorbcijos ant Pt elektrodo krūvio 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s<sup>-1</sup> greičiu potencialų intervale nuo 0 iki 1,5 V (SHE). Vandenilio monosluoksnio susiformavimo (H<sub>ad</sub>) ant Pt elektrodo krūvis yra 220 μC cm<sup>-2</sup> [54].

Suformuotų katalizatorių palyginamieji elektrokatalizinio aktyvumo tyrimai buvo atliekami deguonies prisotintame 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25 °C temperatūros tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą katodinėje pusėje nuo 1 V iki 0.5 V 5 mV s<sup>-1</sup> greičiu.

Visi tirpalai prieš elektrocheminius matavimus buvo dearuojami argonu. Gauti rezultatai buvo apdorojami, naudojant Excel ir SigmaPlot programinę įrangą.

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

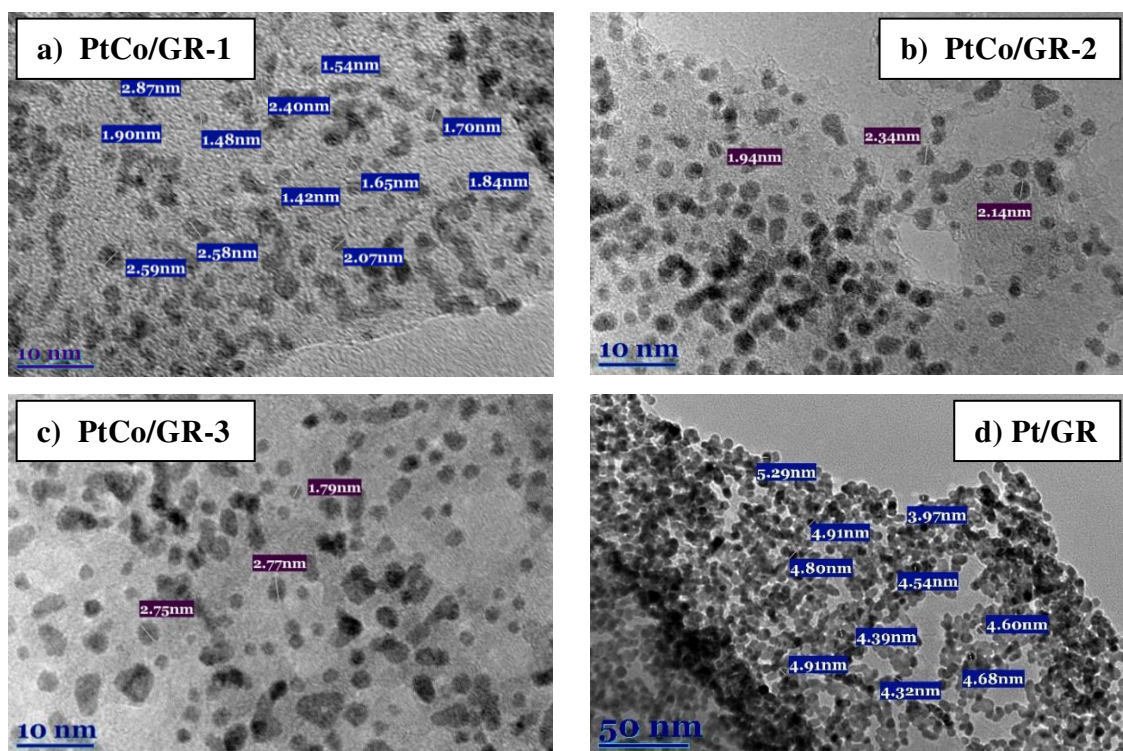
Naujų katalizatorių paieškos strategija remiasi efektyvesnių medžiagų kūrimu, mažinant naudojamo tauraus metalo kiekį katalizatoriuje, tuo pačiu nesumažinant, o net padidinant jo aktyvumą bei panaudojant kuo paprastesnes ir pigesnes medžiagas bei katalizatorių formavimo technologijas.

Šio darbo metu buvo sukurti nauji, įvairios sudėties Pt, PtCo ir PtCoRu katalizatoriai, nusodinti ant grafeno, niobio oksido/grafeno ir cerio oksido/grafeno pagrindų, taikant sintezės mikrobangomis metodą.

#### 3.1. PtCo/GR katalizatoriai ir jų savybės

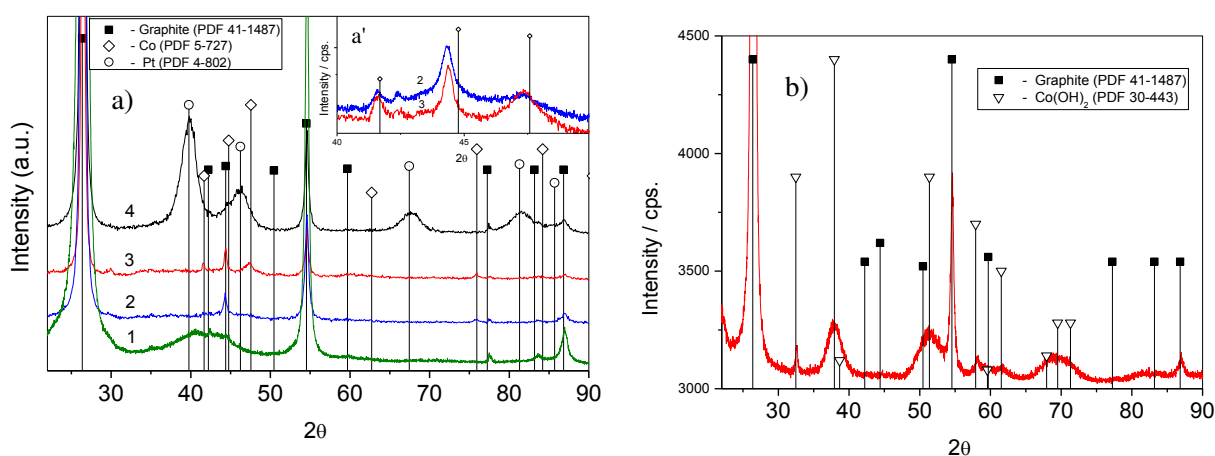
Susintetintų platinos-kobalto katalizatorių, kuriuose Pt-Co moliniai santykiai yra 1:1 (PtCo/GR-1), 1:7 (PtCo/GR-2) ir 1:44 (PtCo/GR-3), elektrokatalizinis aktyvumas buvo tiriamas deguonies redukcijos reakcijai. Suformuotų katalizatorių savybės buvo palygintos su grynos platinos katalizatoriumi.

Naudojant peršviečiamosios elektroninės mikroskopijos (TEM) metodą buvo nustatytas Pt dalelių dydis katalizatoriuose. Ant grafeno paviršiaus nusodintų Pt nanodalelių dydis yra nuo 1 iki 3 nm (4 pav. a-c)) PtCo/GR katalizatoriuose ir 4 – 5 nm (4 pav. d)) Pt/GR katalizatoriuje.



4 pav. Sintezės mikrobangomis metodu suformuotų PtCo katalizatorių TEM nuotraukos.

Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) analizė patvirtina katalizatorių sudėtį. Pt/GR katalizatoriaus rentgenogramoje (5 pav. a)) stebimos Pt būdingos smailės. Atsižvelgiant į PtCo katalizatorių TEM rezultatus žinome, kad Pt dalelės katalizatoriuose yra labai mažos, todėl jos neatsispindi XRD rentgenogramose (5 pav. a) 1-3), tačiau iš rentgenogramų duomenų matyti, kad Co kristalinė gardelė yra padidėjusi. Co difrakcijos smailės pasislinkę į mažesnių  $2\theta$  kampų pusę (5 pav. a'). 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. Juolab, kad Co/GR katalizatoriaus rentgenogramoje (5 pav. b)) matome, kad Co yra hidroksido pavidale.



**5 pav.** Sintezės mikrobangomis metodu suformuotų PtCo katalizatorių XRD rentgenogramos: a) 1- PtCo(1:1)/GR, 2-PtCo(1:7)/GR, 3-PtCo(1:44)/GR ir 4-Pt/C; b) Co/GR katalizatoriaus XRD rentgenograma.

Tiriamų katalizatorių elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas (EAPP) buvo nustatomas iš ciklinių voltamperogramų, užrašytų 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpale (6 pav.), apskaičiuojant krūvį, tenkantį vandenilio monosluoksniui adsorbacijai ant tiriamu katalizatoriumi padengtų elektrodų, bei jį padalinus iš vandenilio monosluoksniui susiformavimo ant Pt elektrodo krūvio ( $220 \mu C cm^{-2}$ ) [54] (3):

$$EAPP (cm^2) = Q_H (\mu C) / 220 (\mu C cm^{-2}) \quad (3),$$

kur  $220 \mu C cm^{-2}$  vandenilio monosluoksniui adsorbacijos ant Pt elektrodo krūvis.

EAPP reikšmė ( $m^2 g^{-1}$ ) pagal Pt įkrovą apskaičiuojama pagal formulę (2):

$$EAPP (m^2 g^{-1}) = Q_H / Pt \text{ įkrova} \times 220 \quad (4)$$

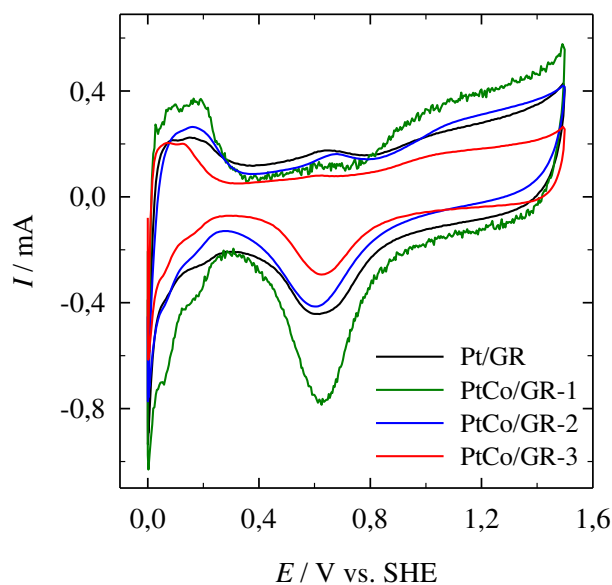
Elektrochemiškai aktyvaus paviršiaus ploto parametrai pateikti 5 lentelėje. Kaip matyti pateiktoje lentelėje suformuotų katalizatorių aktyvus paviršiaus plotas siekia nuo 3,9 iki 7,3 cm<sup>2</sup>.

Platinos įkrova tiriamuose katalizatoriuose buvo nustatoma iš indukuotos plazmos optinės emisijos spektrų. Gauti duomenys pateikti 5 lentelėje. Susintetintuose katalizatoriuose Pt įkrova yra 0,125-0,165 mg/cm<sup>2</sup>.

5 lentelė

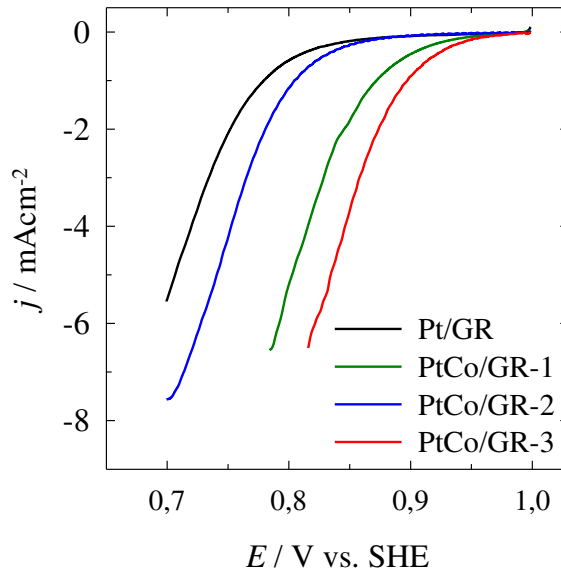
Susintetintų katalizatorių elektrochemiškai aktyvaus paviršiaus ploto parametrai ir Pt įkrovos vertės

Katalizatorius	Pt:Co x:y	EAPP, cm <sup>2</sup>	EAPP, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Pt įkrova, mg/cm <sup>2</sup>
Pt/GR	-	4,8	43	0,143
PtCo/GR-1	1:1	7,3	65	0,160
PtCo/GR-2	1:7	4,8	42	0,165
PtCo/GR-3	1:44	3,9	44	0,125



**6 pav.** Ciklinės voltamperogramos užrašytos ant Pt/GR ir PtCo/GR katalizatorių 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, esant sklaidimo greičiui 50 mV s<sup>-1</sup>.

Deguonies redukcija buvo tiriama O<sub>2</sub> prisotintame 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale (7 pav.). Nustatyta, kad naudojant PtCo katalizatorius PtCo/GR-1, PtCo/GR-2 ir PtCo/GR-3, deguonies redukcija prasideda esant 955, 860 ir 965 mV potencialui, atitinkamai. Tuo tarpu naudojant grynos platinos katalizatorių deguonies redukcija prasideda esant 840 mV potencialui (7 pav.).



**7 pav.** Deguonies redukcijos voltamperogramos užrašytos ant Pt/GR ir PtCo/GR katalizatorių  $O_2$  prisotintame 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpale, esant skleidimo greičiui  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Siekiant ištirti katalizatorių elektrokatalizines savybes buvo apskaičiuoti jų masės ir specifinis aktyvumai. Masės ir specifiniai aktyvumai apskaičiuojami atsižvelgiant į katalizatorių elektrochemiškai aktyvų plotą ir Pt įkrovą juose. Masės aktyvumas apskaičiuojamas srovės tankį padalinus iš Pt įkrovos kiekvienam katalizatoriui –  $\text{mA mg}_{Pt}^{-1}$ . Specifinis aktyvumas apskaičiuojamas srovę padalinus iš EAPP –  $\text{mA cm}^{-2}$ .

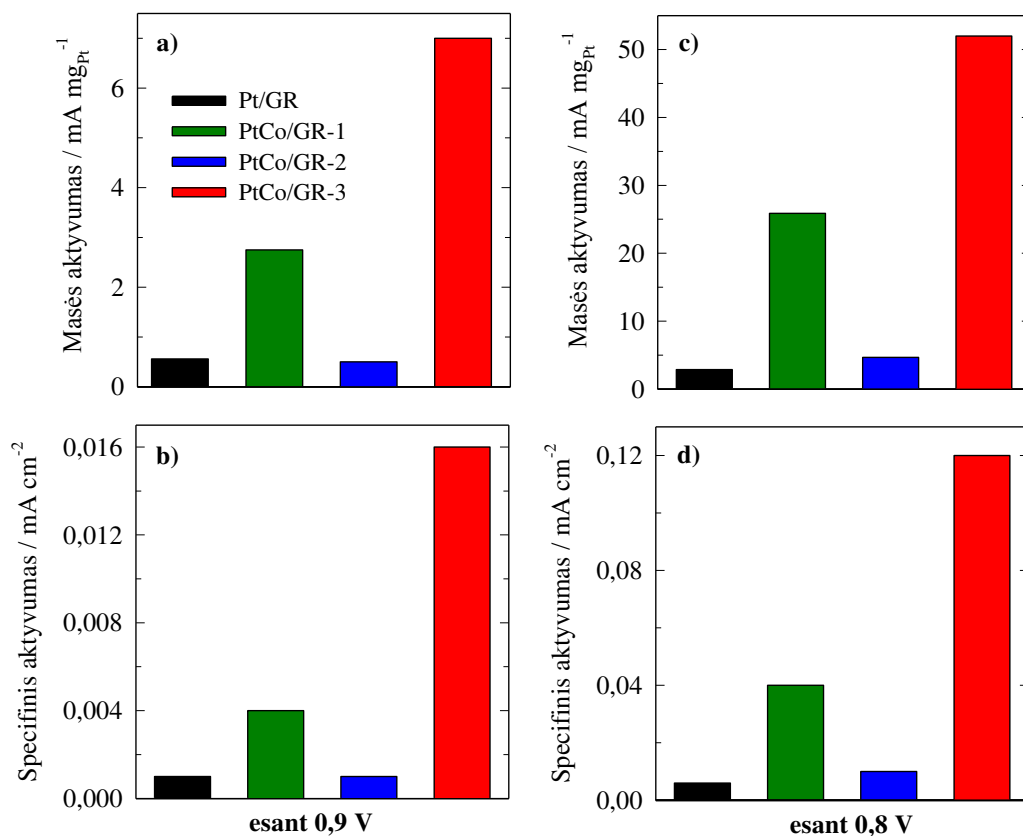
Apskaičiavus katalizatorių aktyvumus pagal įkrovą (masės aktyvumas) (8 pav.) esant 800 ir 900 mV vertėms matyti, kad, esant 900 mV potencialui PtCo/GR-1 ir PtCo/GR-3 katalizatoriai pasižymi atitinkamai 5 ir 12 kartų didesniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai, tuo tarpu esant 800 mV potencialui PtCo/GR-1, PtCo/GR-2 ir PtCo/GR-3 katalizatorių aktyvumas didesnis atitinkamai 9, 1,5 ir 18 kartų, palyginus su grynos platinos katalizatoriumi.

Apskaičiavus PtCo katalizatorių aktyvumus pagal aktyvų paviršiaus plotą (specifinis aktyvumas) (8 pav.), esant 800 ir 900 mV vertėms matyti, kad PtCo katalizatoriai pasižymi nuo 1,5 iki 20 kartų didesniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai palyginus su grynos platinos katalizatoriumi. Tikslios masės ir specifinio aktyvumų vertės pateiktos 1 priede.

Esant toms pačioms potencialų vertėms, lyginant PtCo katalizatorius tarpusavyje, matyti, kad deguonies redukcijos reakcijai aktyviausias yra PtCo/GR-3 katalizatorius, kuriame metalų santykis yra 1:44.

Sutinkamai su literatūriniais duomenimis [44] bei mūsų gautais rezultatais, galime daryti išvadą, kad PtCo/GR katalizatorių katalizinio aktyvumo padidėjimą lemia PtCo lydinių susidarymas nanokompozite.





**8 pav.** Pt/GR ir PtCo/GR katalizatorių masės ir specifinio aktyvumų palyginimas, esant 0,8 ir 0,9 V.

Nustatyta, kad mikrobangų sintezės metodu susintetinti PtCo/grafeno katalizatoriai yra ženkliai aktyvesni deguonies redukcijos reakcijai, palyginus juos su panašius parametrus turinčiu platinos katalizatoriumi.

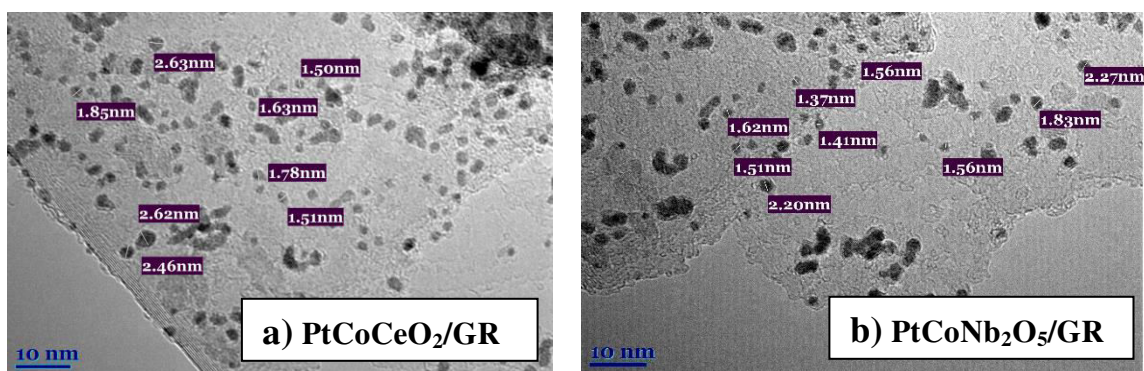
### 3.2. CeO<sub>2</sub> ir Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oksidų įtaka PtCo katalizatorių aktyvumui

Šioje darbo dalyje buvo tiriama CeO<sub>2</sub> ir Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oksidų įtaka PtCo/grafeno katalizatorių aktyvumui. Kadangi PtCo katalizatorius, kuriame PtCo molinis santykis yra 1:7 (PtCo/GR-2) pasižymėjo mažiausiu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai buvo nuspręsta į sistemą įvesti CeO<sub>2</sub> ir Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oksidus. Tam tikslui 50 mg grafeno miltelių buvo pakeista CeO<sub>2</sub> arba Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oksidais. 100 mg grafeno ir oksido miltelių buvo maišomi ultragarso vonelėje 2-propanolio tirpale, toliau jie filtruojami, džiovinami vakuume 2h 80 °C temperatūroje bei naudojami kaip pagrindas. Sintezė vykdoma, kaip aprašyta 2.2.2. skyriuje.

Sintezės mikrobangomis būdu buvo suformuoti PtCo katalizatoriai nusodinti ant niobio oksido/grafeno (PtCoNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR) ir cerio oksido/grafeno (PtCoCeO<sub>2</sub>/GR) pagrindų. Suformuotuose

katalizatoriuose Pt:Co molinis santykis yra 1 : 7. PtCoNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR ir PtCoCeO<sub>2</sub>/GR katalizatorių elektrokatalizinės savybės buvo palygintos su PtCo/GR-2 (Pt:Co = 1:7) ir grynos platinos (Pt/GR) katalizatoriais.

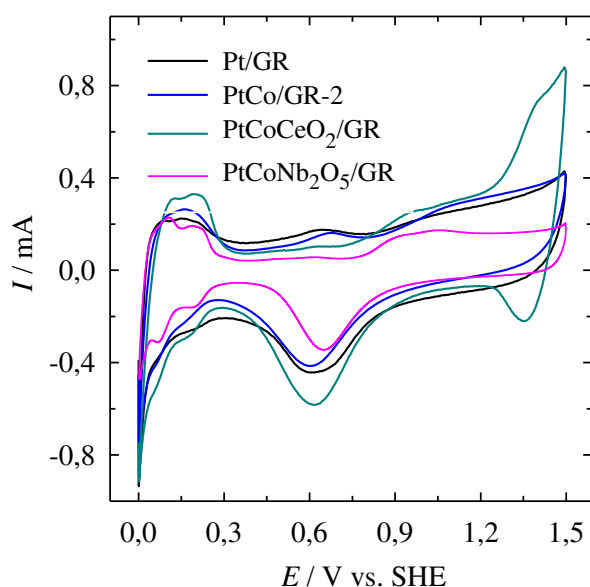
9 paveiksle pateiktos PtCoNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR ir PtCoCeO<sub>2</sub>/GR katalizatorių TEM nuotraukos. Nustatyta, kad susintetintuose PtCo katalizatoriuose nusodintos labai mažos Pt dalelės, kurių dydis svyruoja nuo 1 iki 3 nm (9 pav).



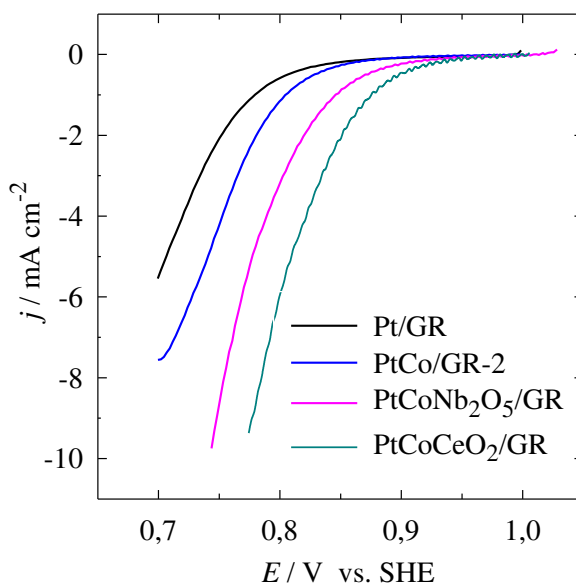
**9. pav.** Sintezės mikrobangomis metodu suformuotų PtCoNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR ir PtCoCeO<sub>2</sub>/GR katalizatorių TEM nuotraukos.

Susintetintų katalizatorių elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas (EAPP), nustatytas iš ciklinių voltamperogramų, užrašytų 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale (10 pav.), atitinkamai lygus 4,3 cm<sup>2</sup> PtCoNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR katalizatoriui ir 6,5 cm<sup>2</sup> PtCoCeO<sub>2</sub>/GR. Platinos įkrova tiriamuose PtCoNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR ir PtCoCeO<sub>2</sub>/GR katalizatoriuose atitinkamai lygi 0,285 ir 0,178 mg cm<sup>-2</sup>. PtCo/GR-2 ir Pt/GR katalizatorių elektrochemiškai aktyvaus paviršiaus ploto ir Pt įkrovos vertės pateiktos 5 lentelėje, 3.1 skyriuje.

11 paveiksle pateiktos deguonies redukcijos voltamperogramos, užrašytos O<sub>2</sub> prisotintame 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale. Nustatyta, kad į sistemą įvedus niobio ar cerio oksidus deguonies redukcijos greitis didėja. Naudojant PtCoNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR katalizatorių deguonies redukcija prasideda esant maždaug 900 mV potencialui. Naudojant PtCoCeO<sub>2</sub>/GR katalizatorių deguonies redukcija prasideda esant maždaug 930 mV potencialui. Tuo tarpu naudojant PtCo/GR-2 ir Pt/GR katalizatorius, kaip jau minėta, deguonies redukcija prasideda esant 860 ir 840 mV potencialui.



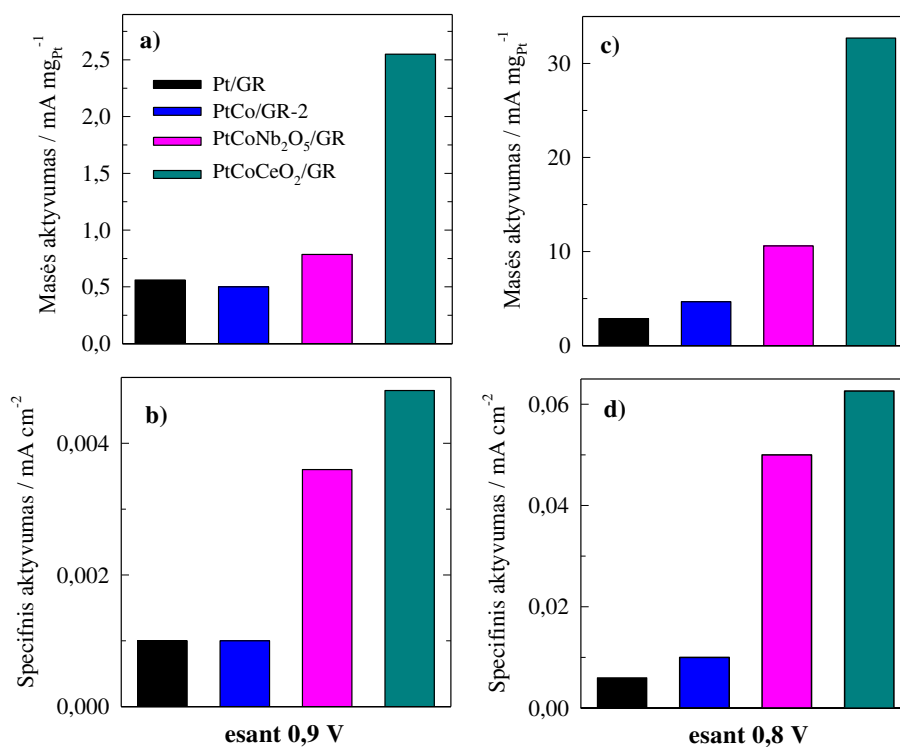
**10 pav.** Ciklinės voltamperogramos užrašytos ant Pt/GR, PtCoNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR, PtCo/GR-2 ir PtCoCeO<sub>2</sub>/GR katalizatorių 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale, esant skleidimo greičiui 50 mV s<sup>-1</sup>.



**11 pav.** Deguonies redukcijos voltamperogramos užrašytos ant Pt/GR, PtCoGR-2, PtCoNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR ir PtCoCeO<sub>2</sub>/GR katalizatorių O<sub>2</sub> prisotintame 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, esant skleidimo greičiui 5 mV s<sup>-1</sup>.

Apskaičiavus PtCo katalizatorių aktyvumus pagal įkrovą esant 900 mV potencialo vertei (12 pav. a)) matyti, kad PtCo katalizatorius nusodintas ant CeO<sub>2</sub>/GR pagrindo pasižymi 4,5 karto didesniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai nei grynos Pt katalizatorius ir net 5,1 karto didesniu aktyvumu nei PtCo katalizatorius ant grafeno pagrindo. Tuo tarpu esant 900 mV potencialo vertei PtCo katalizatorius ant Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR pagrindo pasižymi 1,4 karto didesniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai nei grynos Pt katalizatorius ir 1,6 karto didesniu aktyvumu nei PtCo

katalizatorius nusodintas ant grafeno pagrindo. Apskaičiavus PtCo katalizatorių aktyvumus pagal įkrovą esant 800 mV potencialo vertei (12 pav. c)) matyti, kad PtCo katalizatorius nusodintas ant CeO<sub>2</sub>/GR pagrindo pasižymi 7 kartus didesniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai nei PtCo katalizatorius nusodintas ant grafeno pagrindo ir net 11,4 karto didesniu aktyvumu nei grynos Pt katalizatorius. Tuo tarpu esant 800 mV potencialo vertei PtCo katalizatorius ant Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR pagrindo pasižymi 3,7 karto didesniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai nei grynos Pt katalizatorius ir 2,3 karto didesniu aktyvumu nei PtCo katalizatorius nusodintas ant grafeno pagrindo. Apskaičiavus aktyvumus pagal aktyvų paviršiaus plotą esant 900 mV potencialui (12 pav. b)) matyti, kad PtCo katalizatoriai, nusodinti ant CeO<sub>2</sub>/GR ir Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR pagrindų pasižymi atitinkamai 4,8 ir 3,6 karto didesniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai palyginus su grynos platinos ir PtCo katalizatoriais nusodintais ant grafeno pagrindo. Apskaičiavus aktyvumus pagal aktyvų paviršiaus plotą esant 800 mV potencialo vertei (12 pav. d)) matyti, kad PtCo katalizatorius, nusodintas ant CeO<sub>2</sub>/GR pagrindo pasižymi 6,26 karto didesniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai palyginus su PtCo katalizatorium nusodintu ant grafeno pagrindo ir net 10,4 karto didesniu aktyvumu lyginant su grynos Pt katalizatoriumi. Savo ruožtu PtCoNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR katalizatorius yra atitinkamai 8 ir 5 karto aktyvesnis už Pt/GR ir PtCo/GR-2 katalizatorius. Tikslios masės ir specifinio aktyvumų vertės pateiktos 1 priede.



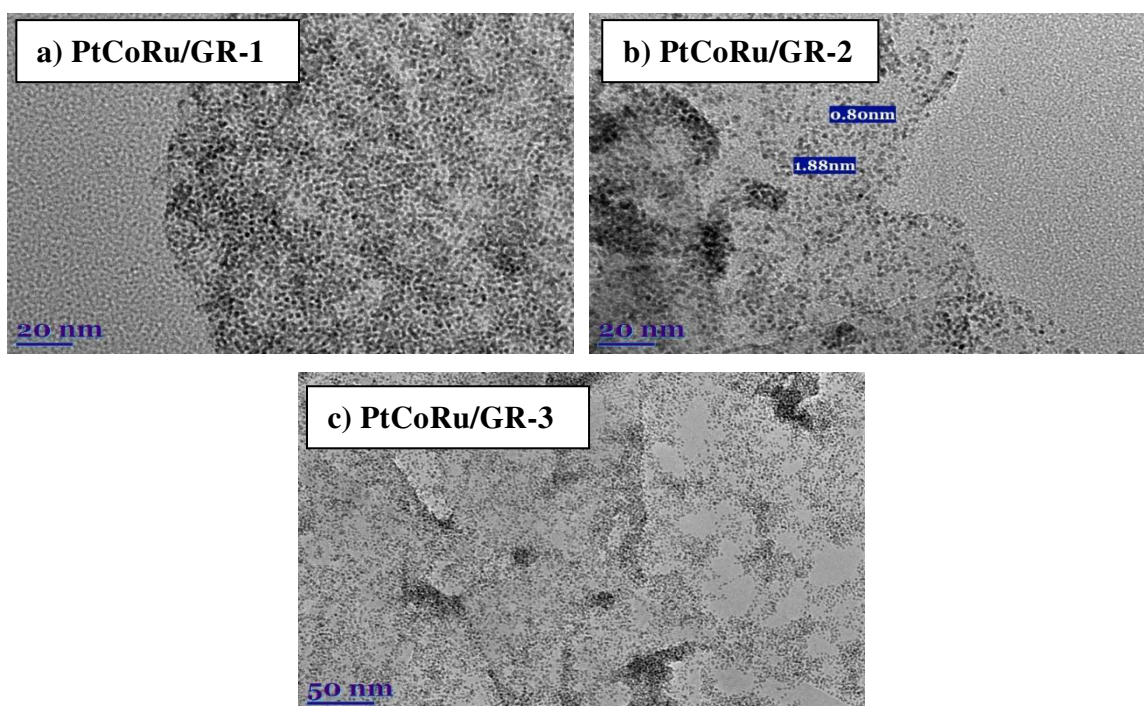
**12 pav.** Pt/GR, PtCo/GR, PtCoNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR ir PtCoCeO<sub>2</sub>/GR katalizatorių masės (a, c) ir specifinio (b, d) aktyvumų palyginimas, esant 0,9 ir 0,8 V potencialui.

Atsižvelgiant į literatūroje minimas  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ir  $\text{CeO}_2$ / oksidų savybes ir gautus rezultatus, galima daryti išvadą, kad šių oksidų įvedimas į sistemą pagerina PtCo/GR-2 efektyvumą. Lyginant PtCoNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR ir PtCoCeO<sub>2</sub>/GR katalizatorius tarpusavyje, iš pateiktų rezultatų matyti, kad didžiausiu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai pasižymi PtCoCeO<sub>2</sub>/grafeno katalizatorius.

### 3.3. PtCoRu/GR katalizatoriai ir jų savybės

Kita tirta katalizatorių grupė – tai PtCoRu/grafeno katalizatoriai. Šiam tikslui buvo susintetinti 3 skirtingų molinių santykių PtCoRu/grafeno (PtCoRu/GR) katalizatoriai, pavadinti PtCoRu/GR-1 (3:35:1), PtCoRu/GR-2 (1:1:1,5), PtCoRu/GR-3 (8:1:18), bei palygintas jų veikimas su grynos Pt (Pt/GR) katalizatoriumi.

Pateiktose TEM nuotraukose matyti (13 pav.), kad susintetintuose PtCoRu/GR katalizatoriuose nusodintos labai mažos Pt dalelės, kurių vyraujantis dydis iki 2 nm (13 pav. a-c) ir jos yra apie dukart mažesnės už grynos platinos katalizatoriaus daleles (4 pav. d)).



**13 pav.** Sintezės mikrobangomis metodu suformuotų PtCoRu/GR katalizatorių TEM nuotraukos.

Naudojant (3) formulę PtCoRu katalizatorių elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas apskaičiuotas iš ciklinių voltamperogramų užrašytų 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale (14 pav.). Gauti rezultatai pateikti 6-oje lentelėje.

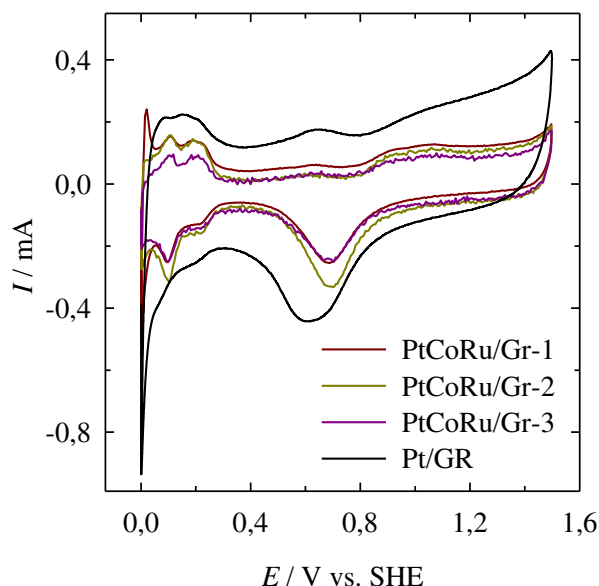
Įmobilizuotų Pt, Co ir Ru koncentracijos tiriamuose PtCoRu/GR-1, PtCoRu/GR-2 ir PtCoRu/GR-3 katalizatoriuose buvo nustatytos atliktus ICP-OES matavimus. Gauti rezultatai pateikiami 6 lentelėje.

6 lentelė

Susintetintų katalizatorių elektrochemiškai aktyvaus paviršiaus ploto parametrai ir Pt įkrovos vertės

Katalizatorius	Pt:Co:Ru	EAPP, cm <sup>2</sup>	EAPP, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Pt įkrova, mg cm <sup>-2</sup>
PtCoRu/GR-1	3:35:1	2,7	28,44	0,137
PtCoRu/GR-2	1:1:1,5	3,1	20,35	0,217
PtCoRu/GR-3	8:1:18	2,1	21,12	0,143

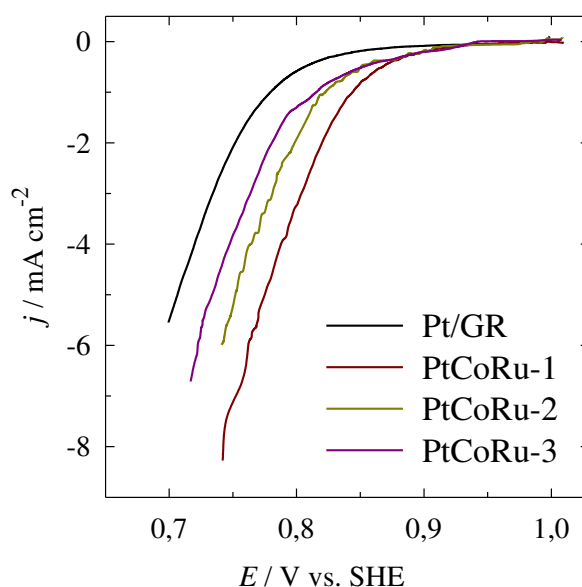
Iš pateiktų duomenų matyti, kad didžiausiu elektrochemiškai aktyviu paviršiaus plotu pasižymi PtCoRu/GR-2 katalizatorius – 3,1 cm<sup>2</sup>, o mažiausiu PtCoRu/GR-3 – 2,1 cm<sup>2</sup>. Pt/GR elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas 4,8 cm<sup>2</sup>. Tuo tarpu didžiausia Pt įkrova pasižymi PtCoRu/GR-2 katalizatorius – 0,217 mg cm<sup>-2</sup>, o mažiausia – PtCoRu/GR-1 – 0,137 mg cm<sup>-2</sup>. Pt/GR katalizatoriuje Pt įkrova siekia 0,143 mg cm<sup>-2</sup>.



**14 pav.** Ciklinės voltamperogramos užrašytos ant PtCoRu/GR ir Pt/GR katalizatorių 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale, esant skleidimo greičiui 50 mV s<sup>-1</sup>.

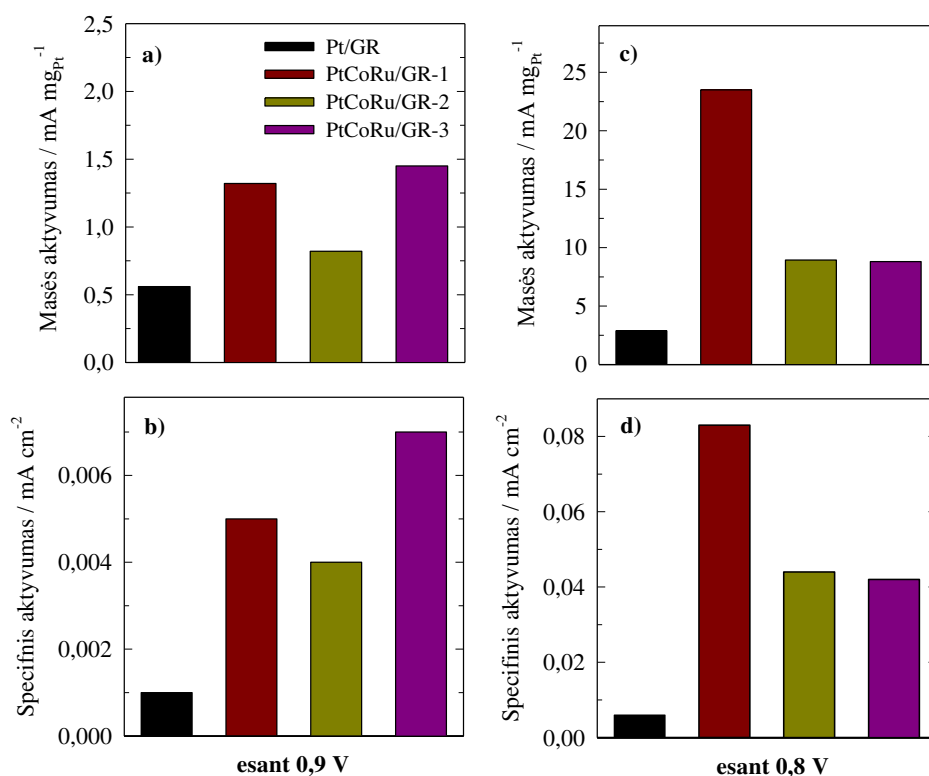
Iš 15 pav. pateiktų duomenų matyti, kad naudojant PtCoRu katalizatorius deguonies redukcija prasideda esant maždaug 920 mV potencialui t. y. gerokai anksčiau negu naudojant grynos platinos katalizatorių, kurio redukcijos pradžios potencialo vertė 840 mV.





**15 pav.** Deguonies redukcijos voltamperogramos užrašytos ant PtCoRu/GR ir Pt/GR katalizatorių  $O_2$  prisotintame 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpale, esant sklaidimo greičiui  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Apskaičiavus PtCoRu katalizatorių aktyvumus pagal įkrovą esant 900 mV potencialo vertei (16 pav. a)) matyti, kad PtCoRu/GR-2 katalizatorius pasižymi 1,5 karto didesniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai, PtCoRu/GR-1 – 2,4 karto didesniu aktyvumu, o PtCoRu/GR-3 net 2,6 karto didesniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai lyginant su grynos Pt katalizatoriumi.



**16 pav.** PtCoRu/GR ir Pt/GR katalizatorių masės (a, c) ir specifinio (b, d) aktyvumų palyginimas, esant 0.9 ir 0.8 V potencialams.

Tuo tarpu apskaičiavus PtCoRu katalizatorių aktyvumus pagal įkrovą esant 800 mV potencialo vertei (16 pav. c)) matyti, kad PtCoRu/GR-3 ir PtCoRu/GR-2 katalizatoriai pasižymi 3,1 karto didesniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai, o PtCoRu/GR-1 katalizatorius net 8,2 karto didesniu aktyvu deguonies redukcijos reakcijai lyginant su grynos Pt katalizatoriumi.

Apskaičiavus aktyvumus pagal aktyvų paviršiaus plotą esant 900 mV potencialo vertei (16 pav. b)) matyti, kad PtCoRu/GR-2 katalizatorius pasižymi 4 kartus didesniu aktyvumu, PtCoRu/GR-1 – 5 kartus, o PtCoRu/GR-3 7 kartus didesniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai lyginant su grynos Pt katalizatoriumi. Tuo tarpu esant 800 mV potencialo vertei (16 pav. d)) didžiausiu net 13,8 kartų didesniu aktyvumu deguonies redukcijos reakcijai pasižymi PtCoRu/GR-1 katalizatorius lyginant su grynos Pt katalizatoriumi. PtCoRu/GR-2 ir PtCoRu/GR-3 katalizatoriai yra apie 7 kartus aktyvesni deguonies redukcijos reakcijai lyginant su grynos Pt katalizatoriumi. Tikslios masės ir specifinio aktyvumų vertės pateiktos 1 priede.

Nustatyta, kad mikrobangų sintezės metodu susintetinti PtCoRu/grafeno katalizatoriai yra ženkliai aktyvesni deguonies redukcijos reakcijai, palyginus juos su panašius parametrus turinčiu platinos katalizatoriumi ir galėtų būti naudojami kaip katodo medžiaga kuro elementuose.



## IŠVADOS

1. Taikant mikrobangų sintezės metodą buvo susintetinti PtCo/grafeno (Pt:Co molių santykiai 1:1, 1:7, 1:44), PtCoNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/grafeno ir PtCoCeO<sub>2</sub>/grafeno (Pt:Co molių santykis 1:7), PtCoRu/grafeno (Pt:Co:Ru molių santykiai 3:35:1, 1:1:1,5, 8:1:18) ir Pt/grafeno katalizatoriai.
2. Naudojant peršviečiamos elektroninės mikroskopijos metodą nustatyta, kad PtCo ir PtCoRu katalizatoriuose nusodintuose ant grafeno, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/grafeno ir CeO<sub>2</sub>/grafeno pagrindų imobilizuotos Pt dalelės varijuoja nuo 1 iki 3 nm ir yra apie 2 kartus mažesnis lyginant su grynos platinos katalizatorium, kuriame Pt dalelių dydis siekia 4-5 nm.
3. Nustatyta, kad naudojant PtCo/GR, PtCoNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR, PtCoCeO<sub>2</sub>/GR, PtCoRu/GR katalizatorius deguonies redukcija prasideda esant 860-920 mV potencialui. Naudojant Pt/GR katalizatorių ORR prasideda esant 840 mV potencialui.
4. Apskaičiavus PtCo/GR, PtCoNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR, PtCoCeO<sub>2</sub>/GR, PtCoRu/GR katalizatorių aktyvumą pagal Pt įkrovą nustatyta, kad mūsų tirti katalizatoriai pasižymi nuo 1,4 iki 18 didesniu masės aktyvumu, palyginus su grynos Pt katalizatoriumi.
5. Apskaičiavus PtCo/GR, PtCoNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR, PtCoCeO<sub>2</sub>/GR, PtCoRu/GR katalizatorių aktyvumą pagal elektrochemiškai aktyvų paviršiaus plotą nustatyta, kad aukščiau minėti katalizatoriai pasižymi nuo 1,5 iki 20 kartų didesniu specifiniu aktyvumu palyginus su Pt/GR.
6. Remiantis gautais duomenimis, manome, kad PtCo ir PtCoRu katalizatoriai nusodinti ant grafeno, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/grafeno ir CeO<sub>2</sub>/grafeno pagrindų gali būti sėkmingai tiriami kaip medžiaga katodui polimerinės membranos kuro elementuose.

## SUMMARY

The electrocatalytic oxygen reduction reaction (ORR) is an important process in energy converting systems such as low temperature proton exchange membrane fuel cells. Therefore, understanding oxygen reduction mechanistic pathways in terms of developing an efficient and stable catalyst has been the main research interest over several decades.

In this study the graphene, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/graphene, CeO<sub>2</sub>/ graphene supported PtCo and PtCoRu catalysts with Pt nanoparticles of ca. 1-3 nm in size were prepared by microwave synthesis. The electrocatalytic activity of the synthesized catalysts with respect to the electro-oxidation of oxygen was investigated by means of linear scan voltammetry.

It was found that the all investigated PtCo or PtCoRu catalysts show a higher onset potential as well as higher current densities towards oxygen reduction reaction as compared with those at the bare Pt/GR catalyst.

For the sake of comparison, the mass and specific activities of the investigated catalysts towards ORR, the current densities at 0,8 and 0,9 V were normalized by Pt loading and electrochemically active surface areas for each catalyst to present mass and specific activities, respectively. It has been found, that the PtCo/GR, PtCoNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GR, PtCoCeO<sub>2</sub>/GR and PtCoRu/GR catalysts show 1,4-11,4 and 1,5-20 times higher mass and specific activities, respectively, as compared those at the Pt/GR catalyst.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Juška A., Miškinis V. Lietuvos energetika. ISBN 9986-492-83-1. Lietuvos energetikos institutas, 2005.
2. Griškaitė R., Skackauskas S. Kuro elementų ir juose vykstančių procesų apžvalga. *Energetika*, 2000, 35-43 p., Nr. 2. Nr.ISSN 0235-7208.
3. Rayment C., Sherwin S. Introduction to Fuel Cell, University of Notre Dame, USA, 2003, 156 p.
4. Larminie J., Dicks A. Fuel Cell System Explained, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons Ltd, 2003, 433 p.
5. Fuel Cell Handbook, 7th ed., EG&G Technical Services, Inc., Morgantown, West Virginia, 2004, 427 p.
6. Toda T., Igarashi H., Watanabe M. Enhancement of the electrocatalytic O<sub>2</sub> reduction on Pt-Fe alloys, *J. Electroanal. Chem.*, **460**, 1999, p. 258-262.
7. Kitchin J. R., Norskov J. K., Barteau M. A., Chen J. G. Role of train and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces, *J. Chem. Phys.*, **120**, 2004, p. 10240-10246.
8. Milčiuvienė S., Milčius D. ir kt. Vandenilio energetikos plėtros perspektyvos, *Energetika*, **1**, 2004, 62-68.
9. Direct Methanol Fuel Cells (DMFC) Gemma Crawley Fuel Cell Today – August 2007.
10. Griškaitė R., Skačkauskas S. Kuro elemento su YSZ elektrolitų tyrimas, *Energetika*, Nr.1, 2003, p.75-78, ISSN 0235-7208.
11. Antolini E., Gonzalez E. R., Alkaline direct alcohol fuel cells, *J. Power Sources*, **195**, 2010, p. 3431.
12. Nuoroda internete: <http://m.technologijos.lt/cat/1/article/S-13227>.
13. Colmenares L., Guerrini E., Jusys Z., Nagabhushana K. S., Dinjus E., Behrens S., Habicht W., Bonnemann H., Behm R. J. Activity, selectivity, and methanol tolerance of novel carbon-supported Pt and Pt<sub>3</sub>Me (Me = Ni, Co) cathode catalysts, *J. Appl. Electrochem.*, **37**, 2007, p. 1413-1427.
14. Jusys Z., Behm R. J. Simultaneous oxygen reduction and methanol oxidation on carbon-supported Pt catalyst and mixed potential formation-revisited, *Electrochim. Acta*, **49**, 2004, p. 3891-3900.
15. Colmenares L., Jusys Z., Behm R. J. Activity, selectivity, and methanol tolerance of Se-Modified Ru/C cathode catalysts, *J. Phys. Chem.*, 2007, p. 1273-1283.

16. Jiang R., Rong C., Chu D. Surface coverage of Pt atoms on PtCo nanoparticles and catalytic kinetics for oxygen reduction, *Electrochimica Acta*, Volume 56, 2011, p. 2532-2540.
17. Song C., Zhang J. Electrocatalytic oxygen reduction reaction, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers, 2008, p. 89-134.
18. Banham D., Ye S., Pei K., Ozaki J., Kishimoto T., Imashiro Y. A review of the stability and durability of non-precious metal catalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, Volume 285, 2015, p. 334-348.
19. Mani P., Srivastava R., Strasser P. Dealloyed binary PtM<sub>3</sub> (M = Cu, Co, Ni) and ternary PtNi<sub>3</sub>M (M = Cu, Co, Fe, Cr) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: performance in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources*, **196**, 2011, p. 666-673.
20. Oezaslan M., Strasser P. Activity of dealloyed PtCo<sub>3</sub> and PtCu<sub>3</sub> nanoparticle electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Power Sources*, **196**, 2011, p. 5240-5249.
21. Xiong L., Manthiram A. Effect of atomic ordering on the catalytic activity of carbon supported PtM (M = Fe, Co, Ni, and Cu) alloys for oxygen reduction in PEMFCs, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, 2005, p. 697-703.
22. Stamenkovic V., Schmidt T. J., Ross P. N., Markovic N. M. Surface composition effects in electrocatalysis: Kinetics of oxygen reduction on well-defined PtNi and PtCo alloy surfaces, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2002, p. 11970-11979.
23. Gasteiger H. A., Kocha S. S., Sompalli B., Wgner F. T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-Alloys, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Appl. Catal. B: Environm.*, **56**, 2005, p. 9-35.
24. Wang J., Yin G., Shao Y., Zhang S., Wang Z., Gao Y. Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst, *J. Power Sources*, **171**, 2007, p. 331-339.
25. Yu, Scott K., Direct methanol fuel cell with catalysed metal mesh anodes, *Elektrochem. Communication*, **6**, 2004, p.361-365.
26. Rao C. N. R., Sood A. K., Subrahmanyam K. S., Govindaraj A. Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 2009, p. 7752-7777.
27. Julkapli N. M., Bagheri S., Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 2015, p. 948-979.
28. Justin P. et al, *Applied Catalysis B: Environmental*, **100**, 2010, p. 510; Chun H. et al, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 2010, p. 6399; Lin R. et al, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 2012, p. 4648; Yu L., Xi J., *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 2012, p. 15938.

29. Yu X., He S., J. Power Sources, **172**, 2007, p. 145; Wang J. et al, J. Power Sources, 171, 2007, p. 331; Shao Y. et al, J. Power Sources, 171, 2007, p. 558.
30. Wang X., Zheng J., Fu R., Ma J, Effect of Microwave Power and Irradiation Time on the Performance of Pt/C Catalysts Synthesized by Pulse-microwave Assisted Chemical Reduction, Chin. J. Catal., **32**, 2011, p. 599-605.
31. Zhang W., Chen J., Swiegers G. F., Ma Z. F., Wallace G. G. Microwave-assisted synthesis of Pt/CNT nanocomposite electrocatalysts for PEM fuel cells, Nanoscale, **2**, 2010, p. 282-286.
32. Justin P., Hari Krishna Charan P., Ranga Rao G. High performance Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/C electrocatalysts for methanol electrooxidation in acidic media, Appl. Catal. B: Environmental, **100**, 2010, p. 510.
33. Chun H. J., Kim D. B., Lim D. H., Lee W. D., Lee H. I. A synthesis of CO-tolerant Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-promoted Pt/C catalyst for direct methanol fuel cell; its physical and electrochemical characterization, Int. J. Hydrogen energy, **35**, 2010, p. 6399.
34. Yaldagard M., Seghatoleslami N., Jahanshahi M., Preparation of Pt-Co nanoparticles by galvanostatic pulse electrochemical codeposition on in situ electrochemical reduced graphene nanoplates based carbon paper electrode for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell, Applied Surface Science, **315**, 2014, p. 222-234.
35. Zhang L., Zhang J., Kinetics of oxygen reduction reaction on three different Pt surfaces of Pt/C catalyst analyzed by rotating ring-disk electrode in acidic solution, Journal of Power Sources, Volume 255, 2014, p. 242-250.
36. Stamenkovic V., Fowler B., Mun B. S., Wang G. F., Ross R. S., Lucas C., Markovic N. M. Improved oxygen reduction activity on Pt<sub>3</sub>Ni(111) via increased surface site availability, Science, 315, 2007, p. 493–497.
37. Gasteiger H. A., Kocha S. S., Sompalli B., Wagner F. T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, Appl. Catal., 56, 2005, p. 9–35.
38. Schenk A., Grimmer C., Perchthaler M., Weinberger S., Brigit Pichler, Christoph Heinzl, Christina Scheu, Franz-Andreas Mautner, Brigitte Bitschnau, Viktor Hacker, Platinum-cobalt catalysts for the oxygen reduction reaction in high temperature proton exchange membrane fuel cells – Long term behavior under in situ conditions, Journal of Power Sources, **266**, 2014, p. 313-322.
39. Nguyen M. T., Wakabayashi R. H., Yang M., Abruna H. D., DiSalvo F. J. Synthesis of carbon supported ordered tetragonal pseudo-ternary Pt<sub>2</sub>M<sup>1</sup>M<sup>2</sup> (M=Fe, Co, Ni) nanoparticles

- and their activity for oxygen reduction reaction, *Journal of Power Sources*, **280**, 2015, p. 459-466.
40. Liu J., Xu C., Liu C., Wang F., Liu H., Ji J., Li Z. Impact of Cu-Pt nanotubes with a high degree of alloying on electro-catalytic activity toward oxygen reduction reaction, *Electrochimica Acta*, **152**, 2015, p. 425-432.
  41. Beyhan S., Sahin N. E., Pronier S., Leger J. M., Kadirgan F. Comparison of oxygen reduction reaction on Pt/C, Pt-Sn/C, Pt-Ni/C and Pt-Sn-Ni/C catalysts prepared Bonnemann method: A rotating ring disk electrode study, *Electrochimica Acta*, **151**, 2015, p. 565-573.
  42. Bonakdarpour A., Tucker R. T., Fleischauer M. D., Beckers N. A., Brett M. J., Wilkinson D. P. Nanopillar niobium oxides as support structures for oxygen reduction electrocatalysts, *Electrochimica Acta*, **85**, 2012, p. 492-500.
  43. Yu H. B., Kim J. H., Lee H., Scibioh A., Lee J., Han J., Yoon S. P., Ha H. Y. Development of nanophase CeO<sub>2</sub>-Pt/C cathode catalyst for direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, **140**, 2005, p. 59-65 .
  44. Kong F. D., Yin G.P., Du C. Y., Zhang S., Qu Y. T., Du L., Xu Z. Q., Ling A. X. 3D-niobium oxide supported platinum as an effective and durable oxygen reduction catalyst, *Catalysis Communication*, **68**, 2015, p. 67-72.
  45. Lee K. H., Kwon K., Roev V., Yoo D. Y., Chang H, Seung D. Synthesis and characterization of nanostructured PtCo-CeOx/C for oxygen reduction reaction, *Journal of Power Sources*, **185**, 2008, p. 871-875.
  46. Altamirano-Gutierrez A., Fernandez A. M., Rodriguez Varela F. J. Preparation and characterization of Pt-CeO<sub>2</sub> and Pt-Pd electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in the absence and presence of methanol in alkaline medium, *International Journal of hydrogen energy*, **38**, 2013, p. 12657-12666.
  47. Yu J., Liu Z., Zhai L., Huang T., Han J. Reduced graphene oxide supported TiO<sub>2</sub> as high performance catalysts for oxygen reduction reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 41, Issue 5, 2016, p. 3436–3445.
  48. Wen C., Gao X., Huang T., Wu X., Xu L., Yu J., Zhang H., Zhang Z., Han J., Ren H., Reduced graphene oxide supported chromium oxide hybrid as high efficient catalyst for oxygen reduction reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, p. 3012-3021.
  49. Liu S., Wang L., Tian J., Lu W., Zhang Y., Wang X. Sun Microwave-assisted rapid synthesis of Pt/graphene nanosheet composites and their application for methanol oxidation *J. Nanopart. Res.*, **13**, 2011, p. 4731.
  50. Wang X., Zheng J., Fu R., Ma J., *Chin. J. Catal.*, Reaction Mechanism and Deactivation Modes of Heterogeneous Catalytic Systems **32**, 2011, p. 599.

51. H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway and W. B. A. Sharp, The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes, *J. Electroanal. Chem.*, **43**,1973, p. 9.

## PRIEDAI

### 1 Priedas

Apibendrinti rezultatai gauti iš elektrocheminių matavimų

Katalizatorius	Pradžios potencialas, V	EAPP, cm <sup>2</sup>	Pt įkrova, mg cm <sup>-2</sup>	Deguonies redukcija			
				E, V	j, mA cm <sup>-2</sup>	MA, mA mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>	SA, mA cm <sup>-2</sup>
Pt/GR	0,840	4,8	0,143	0,9	0,0861	0,56	0,001
				0,8	0,5951	2,87	0,006
PtCo/GR-1	0,955	7,3	0,160	0,9	0,4682	2,75	0,004
				0,8	5,2828	25,88	0,04
PtCo/GR-2	0,860	4,8	0,165	0,9	0,0837	0,5	0,001
				0,8	1,1653	4,67	0,01
PtCo/GR-3	0,865	3,9	0,125	0,9	0,9411	7	0,016
				0,8	6,5046	52	0,12
PtCoNb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /GR	0,900	4,3	0,285	0,9	0,2237	0,785	0,0036
				0,8	3,1996	10,59	0,05
PtCoCeO <sub>2</sub> /GR	0,930	6,5	0,178	0,9	0,4543	2,55	0,0048
				0,8	6,0883	32,7	0,0624
PtCoRu/GR-1	0,920	6,15	0,082	0,9	0,1812	1,32	0,005
				0,8	3,2146	23,5	0,083
PtCoRu/GR-2	0,920	4,51	0,211	0,9	0,1710	0,82	0,004
				0,8	1,4217	8,94	0,044
PtCoRu/GR-3	0,920	2,75	0,143	0,9	0,2082	1,45	0,007
				0,8	1,3134	8,81	0,042