

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
CHEMIJOS FAKULTETAS  
TAIKOMOSIOS CHEMIJOS KATEDRA

Žana in ien  
Chemija

**PtCoB/Cu katalizatoriai šarminiams borhidrido kuro  
elementams: sintez , charakterizavimas ir savyb s**

Magistro studij baigiamasis darbas

Darbo vadovas:  
dr. L. Tamašauskait Tamaši nait

vertinimas:

---

(Data, vertinimas, parašas)

Vilnius, 2016

# TURINYS

SANTRUMPOS IR SUTARTINIAI ŽENKLAI.....	3
VADAS .....	4
1. LITERATŲ ROS APŽVALGA .....	6
1.1. Kuro elementai .....	6
1.2. Tiesioginiai borohidrido kuro elementai .....	8
1.3. Ciklini voltamperometrija.....	11
1.4. Chronoamperometrija.....	12
1.5. Chronopotenciometrija .....	13
2. EKSPERIMENTŲ METODIKA .....	14
2.1. Medžiagos, reagentai ir tirpalai .....	14
2.2. Eksperimentinis procedūros.....	14
2.2.1. Tirpalų ruošimas .....	14
2.2.2. Elektrodo paviršiaus paruošimas .....	14
2.2.3. CoB/Cu elektrodo formavimas.....	15
2.2.4. PtCoB/Cu elektrodo formavimas .....	15
2.2.5. Katalizatorių paviršiaus charakterizavimas.....	15
2.2.6. Elektrocheminiai matavimai.....	15
3. REZULTATAI IR JŲ APŪSARIMAS.....	17
IŠVADOS.....	29
SUMMARY .....	30
KONFERENCIJOS .....	31
LITERATŲ ROS SĄRAŠAS.....	32

## SANTRUMPOS IR SUTARTINIAI ŽENKLAI

Santrumpa ar sutartinis ženklas	Paaiškinimas
FESEM	Lauko emisijos skenuojančioji elektroninė mikroskopija (angl. <i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i> )
EDS	Rentgeno spindulių energijos dispersinis analizavimas (angl. <i>Energy dispersive X-ray analysis</i> )
CV	Ciklinė voltamperometrija (angl. <i>Cyclic Voltammetry</i> )
CA	Chronoamperometrija (angl. <i>Chronoamperometry</i> )
CP	Chronopotenciometrija (angl. <i>Chronopotentiometry</i> )
KE	Kuro elementas (angl. <i>Fuel Cell</i> )
Ag/AgCl	Sidabro chlorido elektrodas (angl. <i>Silver chloride electrode</i> )
SVE	Standartinis vandenilio elektrodas (angl. <i>Standard hydrogen electrode</i> )
ŠKE	Šarminiai kuro elementai (angl. <i>Alkaline Fuel Cells</i> )
PMMKE	Protonų mainų membranų kuro elementai (angl. <i>Proton exchange membrane fuel cell</i> )
TBKE	Tiesioginiai borhidrido kuro elementai (angl. <i>Direct Borohydride Fuel Cells</i> )
LKKE	Lydytų karbonatų kuro elementai (angl. <i>Molten Karbonate Fuel Cells</i> )
KOKE	Kietojo oksido kuro elementai (angl. <i>Solid Oxide Fuel Cells</i> )
FRKE	Fosforo rūgšties kuro elementai (angl. <i>Phosphoric Acid Fuel Cells</i> )
Natrio borhidridas	NaBH <sub>4</sub> – natrio tetrahidroboratas
MB	Morfolino boranas (angl. <i>Morpholine Borane</i> )

## VADAS

Kadangi iškasen (anglies, naftos, gamtinių dujų) išteklių yra riboti, o tik nedidelis dalis elektros pagaminama, naudojant branduolinę (vandens, vėjo, saulės) energiją, todėl nauji bei aplink tausojantys energijos šaltiniai paieška bei kirkimas yra aktualūs. Kuro elementai – alternatyvūs energijos šaltiniai, kurie tiesiogiai generuoja elektrą (ir šilumą) be tarpinių mechaninių grandžių. Jie yra švarios energijos šaltiniai – reakcijos produktas pagrindė yra vanduo.

Tiesioginis natrio borhidrido kuro elementas (TBKE) priklauso žemos temperatūros protonmaininės membranos kuro elementų (PMMKE) grupei. Šie kuro elementai yra patrauklus energijos šaltinis nedideliems gabaritais: mobiliems telefonams, nešiojamiems kompiuteriams, elektronikos akumuliatorių pakrovėjams, vidutinio dydžio vaizdo elektronikos, naudojamos valtyse, laivuose ir kt. krovimui. Šarminis natrio borhidrido tirpalas yra naudojamas kaip kuras TBKE. Vienas didžiausių natrio borhidrido privalumų yra tai, kad jame yra sukaupta 10,6 masės procentų vandenilio saugioje ir nepavojingoje formoje, t. y. 5,67 Ah/g energijos. Jis yra nesprogus, lengvai transportuojamas. Buvo tiriamos vaizdos katalizacinės medžiagos, tokios kaip Au, Pt, Ni, Pd, Cu, Ru, Co ir jų lydiniai, norint sukurti efektyviausius ir tinkamiausius katalizatorius, kuriuos galima būtų taikyti borhidrido kuro elementams kaip anodo medžiagas. Žinoma, kad platinos katalizatorius gerai katalizuoja ir natrio borhidrido hidrolizę, ir oksidacijos reakcijas, tačiau jo panaudojimas kuro elementuose yra ribojamas dėl platinos brangumo. Todėl yra ieškoma mažiau taurių metalų ar jų lydinų kompozicijų, galinčių bent dalinai pakeisti platiną, tuo pačiu sumažinant katalizatoriaus savikainą, tačiau neprarandant jo aktyvumo. Pagrindinis dėmesys skiriamas naujiems efektyviems nanostruktūrizuotiems medžiagų paieškai bei kirkimui, 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 formuojami daugiafunkciniai nanostruktūrizuoti katalizatoriai, pagrindu naudojant vario plokštelę bei imobilizuojant jos paviršiuje kobalto ir platinos daleles, siekiant juos pritaikyti tiesioginiuose borhidrido kuro elementuose kaip anodo medžiagas.

**Darbo tikslas:**

Suformuoti efektyvius PtCoB/Cu katalizatorius, naudojant cheminio metal nusodinimo bei galvaninio pakeitimo metod ir ištirti j savybes natrio borhidrido oksidacijos reakcijai ciklin s voltamperometrijos, potenciometrijos ir amperometrijos metodais.

**Uždaviniai:**

- 1) Taikant cheminius metodus, suformuoti PtCoB/Cu katalizatorius;
- 2) Detaliai ištirti suformuot CoB/Cu ir PtCoB/Cu katalizatori paviršiaus morfologij , chemin sud t , taikant lauko emisijos skenuojan i elektronin mikroskopij , indukuotos plazmos optin s emisijos spektroskopij ;
- 3) Ištirti suformuot CoB/Cu ir PtCoB/Cu katalizatori elektrokatalizin aktyvum natrio borhidrido oksidacijos reakcijai, taikant ciklin voltamperometrija ir chrono-metodus.

# 1. LITERAT ROS APŽVALGA

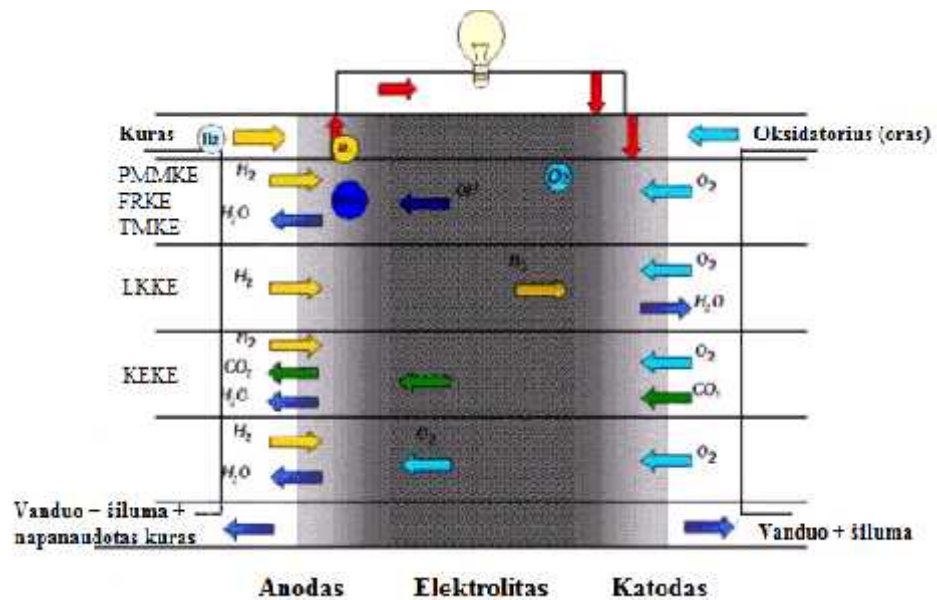
## 1.1. Kuro elementai

Yra pastebta, kad jau daug dešimtmečių didėja iškastinio kuro suvartojimas, tačiau tuo labiau Žemės ir vandenynų išteklių kiekiai mažėja. Naftos, gamtinių dujų, anglies išteklių suma gamtiniame kuro išteklių šaltiniuose milijonų metų, tačiau pastaraisiais dešimtmečiais žmonija sunaudojo daugiau nei pusę Žemės ir vandenynų išteklių. Buvo pastebta, kad, naudojant iškastinį kuro šaltinį tradicinėje energetikoje, atmosferoje yra išmetamas didelis kiekis teršalų, kuris skatina klimato atšilimą, todėl ieškoma alternatyvų kaip pakeisti iškastinį kuro šaltinį. Didesniam skiriamam atsinaujinamam ištekliui, ieškoma naujų technologijų, kaip pigiau patenkinti energijos poreikį. Viena iš alternatyvų patenkinti didinant energijos poreikį yra galimybė panaudoti kuro elementus tiek kinje pramonėje, tiek buityje [1]. Kuro elementai (*toliau - KE, angl. Fuel cells*) – tai elektrocheminiai renginiai, kuriuose cheminė energija galima tiesiogiai paversti elektros energija. Jie tiesiogiai generuoja elektrą (ir šilumą) be tarpinio mechaninio grandies. Kuro elemento veikimo principas yra panašus į prastines baterijas, tačiau jų pagrindinis skirtumas yra tame, kad jie neišsiekvoja ir jiems nereikia krauti. Jie gamina elektrą arba šilumą tik tada, kai jiems tiekiamas kuras. Be to, energijos gavimo procesas yra tylus, nes nėra judančių dalių, nevyksta degimas, šiluminių rengimų aptarnavimo kaštai yra nedideli. Jų efektyvumas yra žymiai didesnis nei tradiciniame elektros gamybos būdu, dėl to, kad jie neriboja termodinamikos dėsnių. KE efektyvumas gali siekti iki 70-80 %, palyginti su 30-40 % tradiciniuose elektros generatoriuose, kuriems reikia tarpinio mechaninio grandies tarp pradinio energijos šaltinio ir galutinio produkto - elektros energijos [2, 3]. KE yra labai svarbūs renginiai – galutinis produktas yra vanduo ir šiluma. Tai labai perspektyvūs ekologiškai švarios energijos šaltiniai ir jų tyrimai intensyviai vystomi visame pasaulyje.

Pagal naudojamą elektrolitą ir darbo temperatūrą KE skirstomi į tokius pagrindinius tipus:

- šarminius (ŠKE);
- proton maino membranos (PMMKE);
- tiesioginius metanolio (TMKE);
- fosforo rūgšties (FRKE);
- lydytą karbonatą (LKKE);
- kietojo oksido (KOKE).

1 paveiksle pavaizduoti kuro elementų veikimo principai [2].



1 pav. vairi kuro element veikimo principai.

vairi KE technin s charakteristikos ir j taikymo sritys pateiktos 1 lentel je [2]

1 lentel . Kuro element tipai ir charakteristikos.

Tipas	Kr vininkas	Elektrin galia	Darbin temperat ra	Pritaikymas
Šarminiai	$\text{OH}^-$	300 W – 10 kW	50 – 100 °C	Transporto priemon s, kosmoso renginiai, nešiojama elektronika (mobil s telefonai, nešiojami kompiuteriai)
Proton main membran os	$\text{H}^+$	50 kW – 250 kW	50 – 80 °C	
Tiesioginiai metanolio	$\text{H}^+$	1 W – 100 W	50 – 100 °C	
Fosforo r gštis	$\text{H}^+$	10 kW – 1 MW	150 – 200 °C	Kombinuota šiluma / elektra decentralizuotam naudojimui
Lydyt karbonat	$\text{CO}_3^{2-}$	100 kW – 2 MW	630 – 650 °C	Kombinuota šiluma / elektra decentralizuotam naudojimui ir transportui (traukiniai, laivai ir kt.)
Kietojo oksido	$\text{O}^{2-}$	2 kW – 100 MW	500 – 1000 °C	

Pastaraisiais dešimtmeiais kuro elementai yra viena iš veržiausiai besivystan i mokslini tyrim kryp i , ir pasiekti moksliniai bei technologiniai sprendimai jau leidžia naudoti j prototipus vairioms reikm ms. Šiuo metu yra sukurta nemažai bandom j kuro element generuojama elektra varom automobili (2, 3 pav.) (pvz., Opel, Toyota, Honda ir t.t.), autonomin s elektros pastot s gyvenamiesiems namams (Ballard, Siemens) (3 pav.).



a)



b)

**2 pav.** Kuro element generuojama elektra varomi automobiliai: a) Toyota, b) Honda.



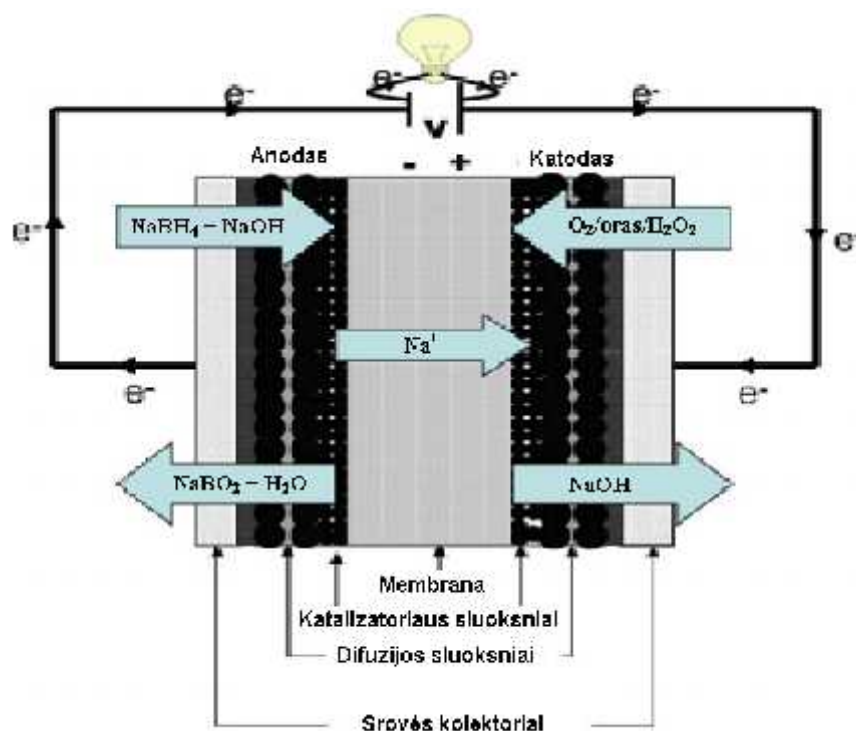
**3 pav.** Vairi kuro element taikymo sritys.

## 1.2. Tiesioginiai borohidrido kuro elementai

Kuro element technologijai spar iai žengiant priek , labiau domimasi vienu iš keleto perspektyviausi kuro element , t. y. tiesioginiu borhidrido kuro elementu, kuriame šarminis natrio borhidrido tirpalas naudojamas kuru [4-9]. Natrio borhidridas pasižymi stabilumu šarmin je terp je, chemini reakcij metu susidar produktai yra nekenksmingi aplinkai ir tirp s vandenyje. Vienas didžiausi natrio borhidrido privalum yra tai, kad jame yra sukaupta 10,6 mas s procent vandenilio saugioje ir nepavojingoje formoje, t. y. 5,67 Ah/g energijos. Jis yra nesprogus, lengvai transportuojamas. Šio kuro elemento veikimo principas pagr stas natrio borhidrido oksidacijos ant

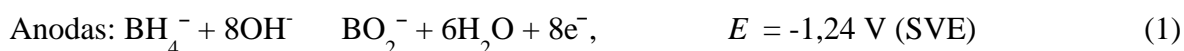


anodo ir deguonies redukcijos ant katodo vykstančios reakcijos. Borhidrido kuro elemento veikimo principas pateiktas 4 pav.



4 pav. Borhidrido kuro elemento veikimo principas.

Tiesioginiame borhidrido kuro elemente  $\text{BH}_4^-$  jonų oksidacija vyksta stipriai šarminiame ( $\text{pH} > 12$ ) tirpale iki metaborato ( $\text{BO}_2^-$ ) ir vandens, generuojant 8 elektronus (1 lygtis):



Kartu su vykstančia  $\text{BH}_4^-$  jonų oksidacija ant anodo, taip pat vyksta ir deguonies elektrocheminė redukcija ant katodo, prisijungiant 8 elektronus (2 lygtis):



Suminis borhidrido oksidacijos procesas aprašomas 3 lygtimi:



Kadangi TBKE veikimo principas yra pagrįstas tiesiogine natrio borhidrido oksidacija, todėl labai sparčiai ieškoma katalitiškai aktyvių medžiagų, kad natrio borhidrido oksidacijos našumas siektų 100%, t.y. kad nevyktų pašalinės reakcijos. Vykstanti spontaniška  $\text{NaBH}_4$  hidrolizė, kurios

metu susidaro hidroksoborhidrido tarpinis produktas ir vandenilis, naudojant varias medžiagas, sumažina TBKE našumą (4-5 lygtis) [10, 11]:



Susidarius atominiam  $\text{H}_2$  ant TBKE anodo, elektrodo potencialo vertės lygoja (4) ir (6) reakcijomis mišrus potencialas, dėl to yra stebimos anodo potencialo vertės tarp  $-1,24$  ir  $-0,828$  V (SVE) [12]:



Vandenilio molekulas susidaro ant elektrodų paviršiaus, todėl naudojant poringus elektrodus, manoma juos greitai oksiduoti.  $\text{BH}_4^-$  jonų hidroliz ant tokių elektrodų vyksta gana lėtai, todėl suminis  $\text{BH}_4^-$  jonų oksidacijos procesas vyksta generuojant  $8\text{e}^-$  [3].

Detalus  $\text{BH}_4^-$  jonų elektro – oksidacijos mechanizmas dar nėra pilnai išaiškintas. Natrio borhidrido oksidacija intensyviai tyrinama ant vairių katalizinių medžiagų, tokių kaip Au, Pt, Ni, Pd, Cu ir kt., norint sukurti efektyviausius ir tinkamiausius katalizatorius, kuriuos galima būtų taikyti borhidrido kuro elementams kaip anodo medžiagas [13-50]. Žinoma, kad platinos katalizatorius gerai katalizuoja ir natrio borhidrido hidrolizą, ir oksidacijos reakcijas, tačiau jo panaudojimas kuro elementuose yra ribojamas dėl platinos brangumo [15]. Natrio borhidrido elektro – oksidacijos ant Pt elektrodo galimos reakcijos aprašytos literatūroje [15, 20, 28]. Nors elektrokatalizatoriai, tokie kaip Pt, Pd ir t.t. pasižymi geromis katalizacinėmis savybėmis  $\text{BH}_4^-$  jonų oksidacijos ir hidrolizacijos reakcijoms, tačiau, naudojant šias medžiagas TBKE kaip anodą, gaunami dideli energijos tankiai, bet mažas faradų išėjimas [37]. Didesnis kuro elementų našumas gali būti pasiekiamas ant Pt ir Pd elektrodų, naudojant mažas  $\text{BH}_4^-$  koncentracijas ir dideles antodines sroves [35]. Celikkan ir kiti autoriai [41] tyrė Pt, Ag, Pd ir Ni metalų katalizacinį aktyvumą  $\text{BH}_4^-$  jonų oksidacijai. Autoriai nustatė, kad iš tiriama metalų didesniu aktyvumu  $\text{BH}_4^-$  oksidacijai pasižymėjo Pt, o mažiausiu – Ni. Nustatyta, kad, vykstant natrio borhidrido oksidacijai ant Pt elektrodo, susidaro 4 elektronai [15]. Anodinis medžiagos, tokios kaip Pt, Ni, ir Pd, padidina kuro elementų galios išėjimą. Galios išėjimo padidėjimą lemia greitai vykstantys kinetiniai procesai elektrodo paviršiuje [28, 42]. Nors taurieji metalai pasižymi geresniu kataliziniu aktyvumu  $\text{BH}_4^-$  jonų oksidacijai, tačiau jų panaudojimas praktiniams tikslams nėra perspektyvus dėl jų brangumo. Todėl ieškoma, kaip sumažinti naudojamo tauraus metalo kiekį katalizatoriuje, padidinant jo aktyvumą. Pastaruoju metu buvo pradėta naudoti

tauri j metal (Pt, Au, Ag) lydinius su pereinamaisiais metalais – Co, Cu, Fe [51-70]. Nustatyta, kad šie bimetaliniai Au-Ni [51-55], Au-Co [56, 57], Au-Fe [58], Au-Cu [59], Au-Zn [60], Pt-Ni [61-64], Pt-Co [63-65], Pt-Cu [66, 67], Pt-Zn [68], Pd-Zn [69], Ag-Cu [70] katalizatoriai pasižym jo didesniu elektrokataliziniu aktyvumu  $\text{BH}_4^-$  jon oksidacijai negu gryni Au, Pt, Pd, Ag metalai.

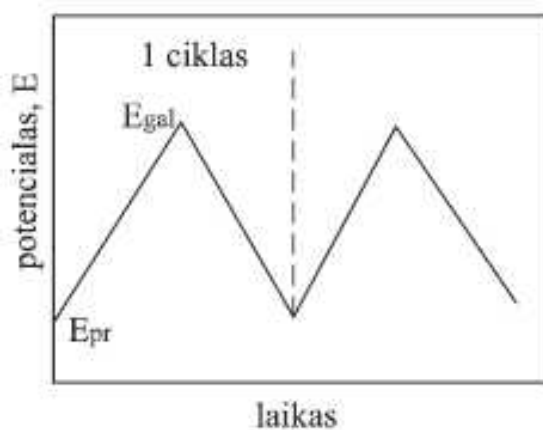
### 1.3. Ciklin voltamperometrija

Voltamperometrija - tai elektrocheminis analizis metod grup , kai kontroliuojamas parametras – indikatorinio elektrodo potencialas per tam tikr laik kinta, o matuojamas dydis yra srov , kuri teka per pa i elektrolito cel . Šios priklausomyb s grafinis vaizdas vadinamas poliarograma.

Voltamperometrini s analizis metodai yra klasifikuojami pagal sužadinto signalo (potencialo) kitimo form . Ciklin voltamperometrija galima priskirti prie tiesinio skleidimo voltamperometrijos metodo atmainos, kai mikroelektrodas poliarizuojamas tampa  $E$  kintan ia dideliu grei iu pagal tam tikr d sn [71].

Esant dideliam potencialo skleidimo grei iui, elektrodin je reakcijoje dalyvaus tik ta medžiaga, kuri yra ploname tirpalo sluoksnyje, ar iausiame prie elektrodo. Tokiu b du atsiranda didelis koncentracijos gradientas, tod l visa elektrochemiškai aktyvi medžiaga paviršiniame sluoksnyje gali redukuotis ir oksiduotis. Srov s, kuri praeina per paviršiaus ploto vienet , stipris yra atvirkš iai proporcingas difuzijos sluoksnio storiui. Esant greitam potencialo skleidimui šio sluoksnio storis yra nedidelis, nes kuo didesnis potencialo skleidimo greitis, tuo mažiau laiko difuzijos sluoksnio storiui susidaryti.

Ciklin je voltamperometrijoje elektrodo potencialas yra cikliš kai kei iamas tolygiai pasirinktu grei iu, tarp pradinio  $E_{pr}$  ir galutinio  $E_{gal}$  potencialo ver i . Šis metodas naudojamas kokybiniam ir kiekybiniam elektrochemini sistem vertinimui. Potencialo skleidimas - tai potencialo priklausomyb nuo laiko (5 pav.).



**5 pav.** Potencialo kitimas laike ciklin s voltamperometrijos metode.

Gautas atsakas – srov , iš kurios galima spr sti apie vykstan ius ant tiriamo elektrodo oksidacijos – redukcijos procesus, j gr žtamum , vykstan i oksidacijos - redukcijos smaili pad i potencialus, b dingus konkre iai reakcijai arba medžiagai, kr vi pernašos spart , o taip pat adsorbuot ar redukuot medžiag kiek ant elektrodo paviršiaus. Skleidžiant potencial prie katodin s ir anodin s potencial srities yra gaunamos dvi lygios, bet skirtingo poliškumo srov s smail s, kurios bus pasislinkusios viena kitos atžvelgiu [72]. Smaili skai ius poliarogramoje priklauso nuo elektrochemiškai aktyvi medžiag skai iaus tirpale bei eksperimento s lyg . Ciklin je voltamperometrijoje kvazigr žtamojo elektrodinio vyksmo katodini ir anodini smail s potencial skirtumas yra  $k_s$  (elektrono pernašos grei io konstanta) bei skleidimo grei io  $v$  funkcija. Esant tam tikram skleidimo grei iui galima pasteb ti, kuo  $k_s$  yra mažesnis, tuo didesnis smaili potencial skirtumas. Cikline voltamperometrija lengva tyrin ti vyksm gr žtamum .

D l savo paprastumo ir gana dideli galimybi , voltamperometrija yra dažnai naudojama tirpal analiz je bei reakcij kinetikos tyrimuose [73].

## 1.4. Chronoamperetrija

Chronoamperetrijos metodas dažniausiai yra naudojamas kartu su stacionariu darbinu elektrodu ir neišmaišytu pagrindiniu tirpalu. Tokio proceso metu matuojama srov s priklausomyb nuo laiko. Srov s priklausomyb nuo laiko rodo koncentracijos gradiento pasikeitim prie elektrodo paviršiaus. Tai nulemia laipsnišk difuzinio sluoksnio padid jim susijus su reagento koncentracijos maž jimu b gant laikui [74].

Chronoamperetrija tai elektrochemin s sistemos atsakas (srov s tankio) nekintan i b gant laikui elektrodo poliarizacijos poveik tyrimas [75]. jungus elektrodo poliarizacij , iškart pradeda vykti dviguboj elektrodo sluoksnio persikrovimas, kurio greit lemia elektrolito varža. Iš

pradži teką tik talpin srov, tačiau praėjus tam tikram laikui pradeda dominuoti Farad jaus srov. Šios srov tankis priklauso nuo elektrodinės reakcijos kinetinių parametrų ir difuzijos greičio. Praėjus poliarizacijos pradžiui 10 ms, sistemos srov tankis kontroliuojamas difuzine kinetika (tai aktualu, jei poliarizacijos vertės yra didelės).

## 1.5. Chronopotenciometrija

Lyginant su chronoamperometrija, chronopotenciometrijos metodo privalumas yra tame, kad naudojant tokią patį rangą, tokius pat tyrimus galima atlikti trumpesniu laiku srityje.

Šio metodo esmė – elektrocheminės sistemos atsako (elektrodo poliarizacijos) pastovios srov impulso poveikio tyrimas [75-77].

Tiriant chronopotenciometriškai elektrodo poliarizacijos priklausomybę nuo laiko, galima pastebėti, kad reaguojančios medžiagos koncentracija prie katodo paviršiaus nuosekliai mažėja. Jungus pakankamai didelį katodinį srovį, tam tikru laiko momentu galima pastebėti prie paviršinės elektroaktyvios medžiagos koncentracija gali sumažėti iki nulio. Tada elektrodo potencialo vertė ima staigiai neigiamėti, kol prasideda kita elektrocheminė reakcija. Esant galvanostatinėms sąlygoms, prabėgęs laikas nuo elektrolizės pradžios iki potencialo šuolio yra vadinamas perėjimo laiku [78].

## 2. EKSPERIMENT METODIKA

### 2.1. Medžiagos, reagentai ir tirpalai

Darbe buvo naudotos šios medžiagos:

- Natrio borhidridas  $\text{NaBH}_4$  ( $M_r = 37,83$ , koncentracija 96 %, Sigma-Aldrich);
- Paladžio chloridas  $\text{PdCl}_2$  ( $M_r = 177,31$ , koncentracija 59,5 % Pd, Alfa Aesar);
- Heksachloroplatinosis gštis  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $M_r = 409,82$ , koncentracija 38,0 % Pt, Aldrich);
- Kobalto sulfatas  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $M_r = 281,09$ , koncentracija 99,5 %, Sigma);
- Druskos r gštis  $\text{HCl}$  ( $M_r = 36,46$ ,  $\rho = 1,1655 \text{ g/cm}^3$ , koncentracija 35-38 %, Chempur);
- Natrio hidroksidas  $\text{NaOH}$  ( $M_r = 40,00$ , koncentracija 98,8 %, Chempur);
- Vario plokštel (99,7 % grynumo, Sigma-Aldrich);

### 2.2. Eksperimentinis procedūros

#### 2.2.1. Tirpalų ruošimas

Tirpalų ruošimui buvo naudojami cheminio grynumo arba ypatingo grynumo reagentai. Kobaltavimo tirpalas ruošiamas, naudojant kobalto sulfato druską ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), ligandų pasirinktas glicinas ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ), o reduktoriumi morfolino boranas ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONH} \cdot \text{BH}_3$ ). Tyrimo metu vis reikalingos medžiagos kiekiai tirpalų ruošimui buvo sveriami analizinėmis svarstyklėmis. Tirpalų ruošimui naudotas triskart distiliuotas vanduo. Tirpalų pH reguliuotas 20 %  $\text{NaOH}$  tirpalu. pH-metras kalibruotas buferiniais tirpalais, esant  $25^\circ\text{C}$  temperatūroje. Paruoštų tirpalų pH matavimui buvo naudojamas jonometras EV – 74 su stiklo elektrodu ESL 43 – 07 (gam. Baltarusija). Naudojamų tirpalų pH nustatytas  $25^\circ\text{C}$  kambario temperatūroje, bei termostato pagalba palaikoma reikalinga tirpalo darbinė temperatūra (nuo  $25$  iki  $55^\circ\text{C}$ ).

#### 2.2.2. Elektrodo paviršiaus paruošimas

Elektrodams formuoti buvo naudojamos vario plokštelės, kurių geometrinis plotas yra  $2 \text{ cm}^2$ . Vario plokštelės iš pradžių buvo nuvalomos su Vienos kalkėmis, praplaunamos su dejonizuotu  $\text{H}_2\text{O}$  ir merkiamos 10% druskos r gšties tirpalu, po to praplaunamos dejonizuotu vandeniu, išdžiovinamos oro srove ir sveriamos.

### **2.2.3. CoB/Cu elektrodo formavimas**

Kobalto pasluoksnius buvo nusodinamas ant Cu paviršiaus, taikant autokatalizinį Co(II) jonų redukciją, reduktoriumi naudojant morfolino boraną. Iš pradžių nuvalytas Cu paviršius buvo aktyvuojamas 0,5 g/l PdCl<sub>2</sub> 25 °C temperatūros tirpale 30 s, praplaunamas dejonizuotu vandeniu ir merkiamas cheminio kobaltavimo tirpalu 100 min, esant 30 °C temperatūrai, po to praplaunamas dejonizuotu vandeniu ir nudžiovinamas oro srove. Cheminio kobaltavimo tirpalo sudėtis (M): kobalto sulfatas – 0,07; morfolino boranas – 0,06. Tirpalo pH = 7,0. Cheminio kobaltavimo tirpalas kiekvienam bandymui buvo naudojamas naujas. Nusodintą kobalto dangą ant Cu elektrodo storis buvo nustatomas gravimetriškai.

### **2.2.4. PtCoB/Cu elektrodo formavimas**

PtCoB/Cu elektrodai buvo gaunami, merkiant kobaltu-boru padengtus Cu elektrodus (CoB/Cu) 1 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 25 °C temperatūros tirpalu 10 s, 30 s ir 60 s. Po to elektrodai buvo kruopščiai nuplaunami dejonizuotu vandeniu ir išdžiovinami oro srove.

### **2.2.5. Katalizatorių paviršiaus charakterizavimas**

Katalizatorių paviršiaus morfologija, sudėtis ir struktūra buvo tiriama, naudojant skenuojant elektroninį mikroskopą Helios NanoLab 650 bei Rentgeno spindulių spektrometrą INCA Energy 350 X-Max 20. Pt krova katalizatoriuose buvo nustatoma iš indukuotos plazmos optinės emisijos spektru, užrašytą optinės emisijos spektrometru Optima 7000DV (Perkin Elmer).

### **2.2.6. Elektrocheminiai matavimai**

Elektrocheminiai matavimai buvo atliekami, naudojant potenciostatą Autolab PGSTAT100 (Metrohm) su programine ranga Nova (1.6.013). Darbiniai elektrodai buvo naudojami PtCoB/Cu, CoB/Cu bei grynos Pt elektrodai, kurių geometrinis plotas 2 cm<sup>2</sup>. Pagalbiniu elektrodu naudota Pt skarda (1,0 × 1,0 cm), palyginamuoju – Ag/AgCl elektrodas. Tyrimams naudota standartinė termostatuojama trijų elektrodų deaeracijai pritaikyta elektrocheminė celė, kurios darbinis tūris – apie 80 ml.

Grynos Pt, PtCoB/Cu, CoB/Cu elektrod palyginamieji elektrokatalizinio aktyvumo tyrimai buvo atliekami 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, turinčiame 0,05 M NaBH<sub>4</sub>, skleidžiant elektrodo potencialą 10 mV s<sup>-1</sup> greičiu nuo stacionarios vertės  $E_s$  anodin pusę iki 0,6 V.

Chronoamperometriniai matavimai buvo atlikti, esant pastovioms elektrodo potencialo vertėms  $E = 0,1$  ir  $-1,0$  V 30 min.

Chronopotenciometriniai matavimai buvo atlikti, esant pastoviai srovės tankio vertei  $j = 10$  mA cm<sup>-2</sup> 5 min.

Visi tirpalai prieš elektrocheminius matavimus buvo deaeruojami Ar. Gauti rezultatai buvo apdorojami, naudojant Excel ir SigmaPlot programinį rangą.



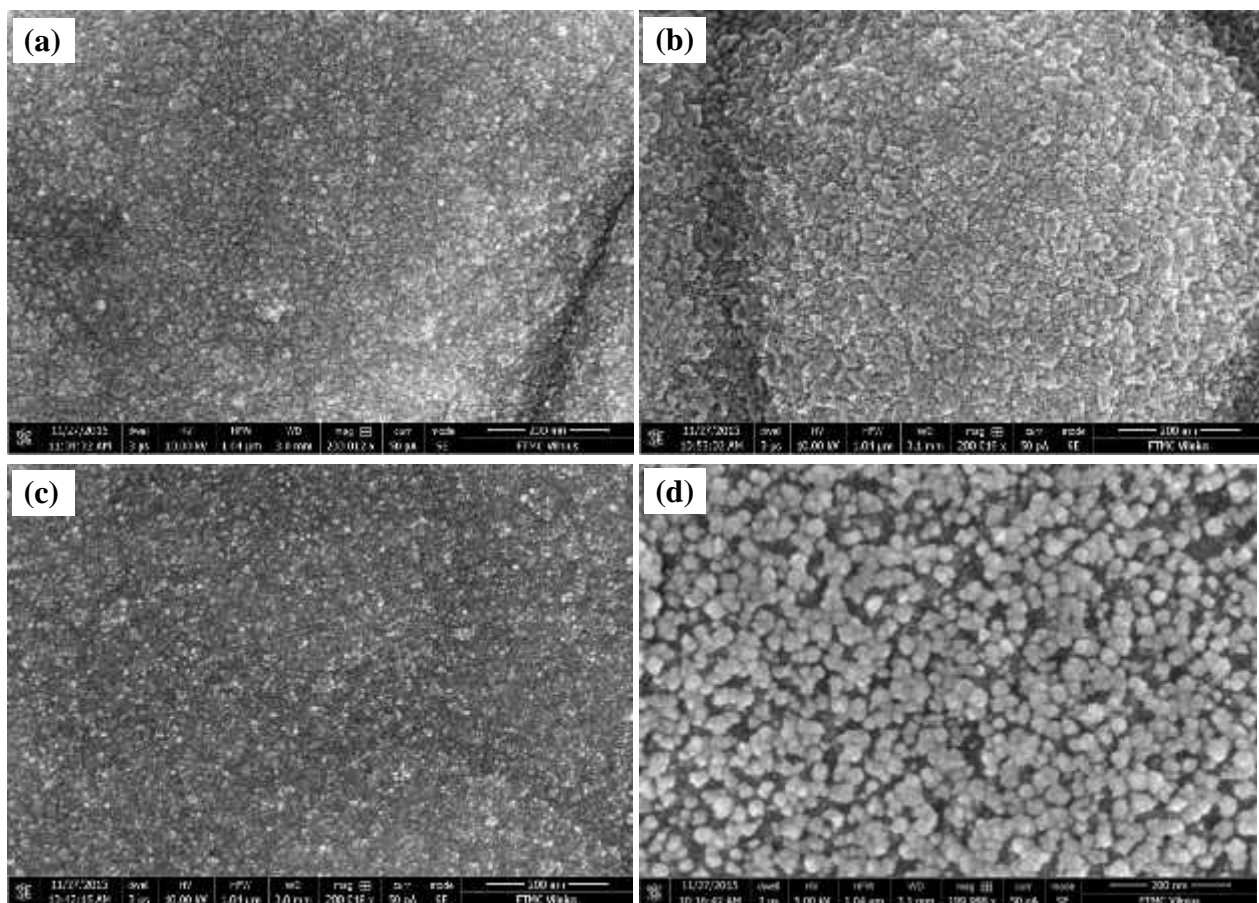
### 3. REZULTATAI IR J APTARIMAS

Šio darbo metu buvo formuojami katalizatoriai, pagrindu naudojant Cu ir imobilizuojant jo paviršiuje Co ir Pt daleles (paž. PtCoB/Cu). PtCoB/Cu katalizatori formavimui buvo naudojami cheminiai procesai: cheminio metal nusodinimo bei galvaninio pakeitimo metodai. Iš pradži ant Cu paviršiaus buvo nusodintas Co pasluoksnis, naudojant autokatalizin Co(II) jon redukcij , reduktoriumi naudojant morfolino boran . Po to gauti CoB/Cu elektrodai buvo merkiami 1 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 25 °C temperat ros tirpal 10 s, 30 s, ir 60 s atviros grandin s s lygomis.

Didelio potencial skirtumo tarp por Co<sup>2+</sup>/Co ir Pt<sup>4+</sup>/Pt vyksta ši reakcija:



Keiant Pt nusodinimo trukm , buvo suformuoti vairios sud ties PtCoB/Cu katalizatoriai. 6 paveiksle pateikti suformuot CoB/Cu (a) bei PtCoB/Cu (b-d) katalizatori skenuojan ios elektronin s mikroskopijos vaizdai.



**6 pav.** FESEM vaizdai CoB/Cu (a) ir PtCoB/Cu (b-d) katalizatori . PtCoB/Cu katalizatoriai buvo gauti, merkiant Cu pavirši cheminio kobaltavimo 30 °C temperat ros tirpal 100 min, o po to 1mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> 25 °C temperat ros tirpal 10 s (b), 30 s (c) ir 60 s (d).

Skenuojan ioji elektronin mikroskopija pad jo nustatyti suformuot katalizatori paviršiaus morfologinius ypatumus: daleli dydžius, formas bei strukt ras. Nustatyta, jog nusodinto Co kristalit dydis yra apie 1  $\mu\text{m}$ . Kaip matyti iš pateikt duomen 6 pav. (b-d), po CoB/Cu elektrod merkimo 1 mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  tirpal 10 s, 30 s, ir 60 s, ant CoB/Cu paviršiaus buvo nusodintos Pt dalel s, kuri dydis bei forma priklauso nuo Pt nusodinimo laiko. Kai Pt nusodinimo laikas 10 s ir 30 s, tai ant CoB/Cu paviršiaus nus da pavien s ~10-25 nm dydžio Pt nanodaleles. Kai Pt nusodinimo laikas 60 s, tai Pt dalel s auga sudarydamos aglomeratus nuo ~38-45 nm dydžio.

2 lentel je pateikti EDS analiz s metodu nustatyti element kiekiai (at. %) tiriam CoB/Cu ir PtCoB/Cu katalizatori paviršiuje. EDS analiz s rezultatai patvirtino Co ir Pt buvim ant Cu paviršiaus. Nustatyta, kad Co nusodinta ant Cu paviršiaus žymiai daugiau lyginant su nusodintos Pt kiekiu. Iš pateikt duomen 2 lentel je matyti, kad, kei iant chemin s Pt nusodinimo laik , galima suformuoti viarios sud ties PtCoB/Cu katalizatorius. Kadangi Co buvo nusodintas ant Cu paviršiaus cheminio kobaltavimo tirpale, reduktoriumi naudojant morfolinoboran , cheminio Co dang siterpia ir boras.

2 lentel

EDS analiz s metu nustatyti element kiekiai CoB/Cu (a) ir PtCoB/Cu (b-d) katalizatori paviršiuje. PtCoB/Cu katalizatoriai buvo pagaminti, merkiant CoB/Cu elektrodus 1 mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  25 °C temperat ros tirpal 10 s (b), 30 s (c) ir 60 s (d) .

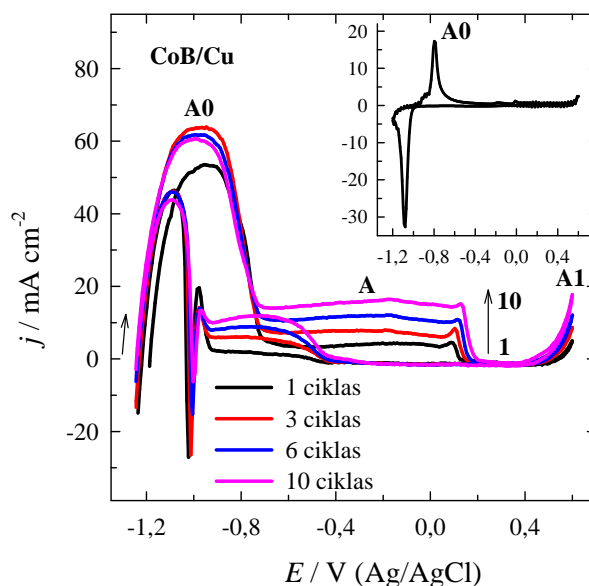
Nr.	Katalizatoriai	Elementai, at. %		
		Pt	Co	Cu
a	CoB/Cu	–	96,75	3,25
b	PtCoB/Cu	0,53	95,79	3,69
c	PtCoB/Cu	0,61	95,46	3,93
d	PtCoB/Cu	0,98	95,28	3,74

Nusodintos Pt krova tiriamuose PtCoB/Cu katalizatoriuose buvo nustatyta ICP-OES metodu. Apibendrinti rezultatai pateikti 3 lentel je. Kaip matyti, po CoB/Cu elektrod merkimo 1 mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  25 °C temperat ros tirpal 10 s, 30 s ir 60 s atviros grandin s s lygomis buvo suformuoti PtCoB/Cu katalizatoriai su nusodintos Pt krova, atitinkamai, 9,77, 10,60, ir 14,38  $\mu\text{g cm}^{-2}$  (lentel 3).

Indukuotos plazmos optin s emisijos spektroskopijos analiz s metu buvo nustatyta Pt krova ant PtCoB/Cu (b-d) katalizatoriuose. PtCoB/Cu katalizatoriai buvo pagaminti, merkiant CoB/Cu elektrodus 1 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 25 °C temperat ros tirpal 10 s (b), 30 s (c) ir 60 s (d).

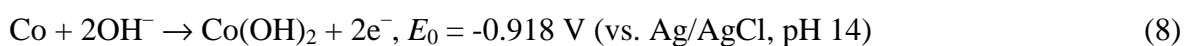
Pvz.	Katalizatoriai	Pt nusodinimo trukm , s	Pt krova katalizatoriuose, $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$
b	PtCoB/Cu	10	9,77
c	PtCoB/Cu	30	10,60
d	PtCoB/Cu	60	14,38

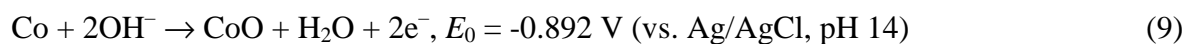
Tiriam CoB/Cu ir skirting PtCoB/Cu elektrod elektrokatalizinis aktyvumas buvo vertintas natrio borhidrido oksidacijos reakcij tyrimais. 7 pav. pateiktos CoB/Cu katalizatoriaus ciklin s voltamperogramos, užrašytos 0,05 M NaBH<sub>4</sub> + 1 M NaOH 25 °C temperat ros tirpale, esant elektrodo potencialo skleidimo grei iui 10 mVs<sup>-1</sup>. Pav. 7 terptiniame paveiksle pavaizduota ciklin voltamperograma, užrašyta ant CoB/Cu 1 M NaOH tirpale.



**7 pav.** Ciklin s voltamperogramos, užrašytos ant CoB/Cu katalizatori 0,05M NaBH<sub>4</sub> + 1M NaOH 25 °C temperat ros tirpale, esant elektrodo potencialo skleidimo grei iui 10 mV s<sup>-1</sup>. Skleidimo ciklai: 1 (juoda linija), 3 (raudona linija), 6 (m lyna linija) ir 10 (rožin linija). CoB/Cu katalizatoriai buvo gauti, merkiant Cu pavirši cheminio kobaltavimo 30 °C temperat ros tirpal 100 min. terptiniame grafike pavaizduota CV, užrašyta ant CoB/Cu 1M NaOH tirpale.

Kaip matyti, skleidžiant elektrodo potencial teigiamesni veri pus n, ciklin je voltamperogramoje stebima anodin smail A0, kuri gali b ti siejama su Co oksid /hidroksid susidarymu šarmin je terp je (pav. 7, terptinis pav.) [80-82]:

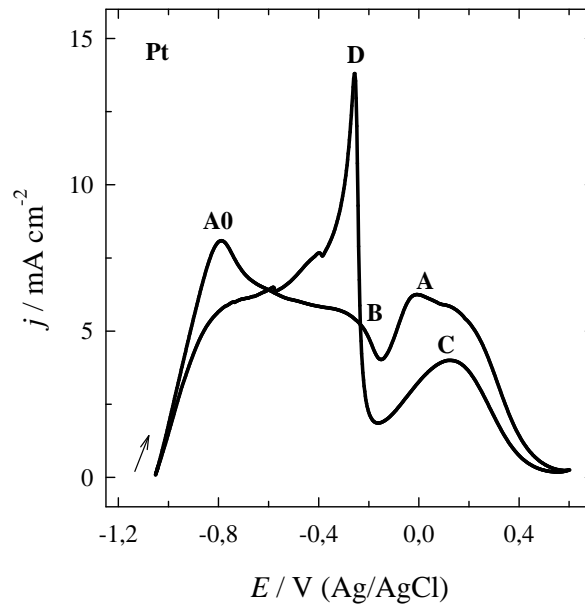




Ta iau CV, užrašytose ant CoB/Cu elektrodo 0,05 M NaBH<sub>4</sub> +1 M NaOH tirpale, stebimos dvi anodin s smail s **A0** ir **A** (pav. 7). Kadangi srov s tankio vert s ant šio katalizatoriaus 1 M NaOH tirpale yra nedidel s (pav. 7, terptinis pav.), tai išmatuotas ženkliai didesnes srov s tankio vertes ant CoB/Cu katalizatoriaus galime sieti su vykstan iais natrio borhidrido oksidacijos procesais ant pastarojo katalizatoriaus. Skleidžiant elektrodo potencial nuo -1,2 iki -0,7 V, yra stebima smail **A0**, kuri gali b ti siejama su vandenilio, susidariusio natrio borhidrido hidroliz s metu, oksidacija (4, 6 lygtys) (7 pav.). Teigiamesni potencialo ver i zonoje stebima dar viena anodin smail **A**, kuri gali b ti siejama su tiesiogine natrio borhidrido oksidacija [15] (1 lygtis). Kai potencialo vert s yra teigiamesn s nei 0,4 V, yra stebima anodin **A1** smail , kuri gali b ti siejama su Co(III) paviršiaus jungini susidarymu [79].

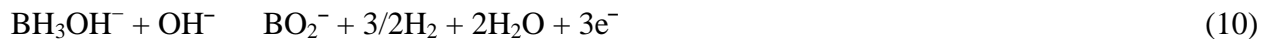
Nepertraukiamai skleidžiant elektrodo potencial , srov s tankio vert s anodin je smail je **A0** ant CoB/Cu elektrodo išlieka panašios, ta iau išmatuotos srov s tankio vert s smail je **A** did ja, kas rodo, kad šis elektrodas yra aktyvus ir nepraranda elektrokatalizinio aktyvumo natrio borhidrido oksidacijos reakcijai.

Palyginamieji natrio borohidrido oksidacijos tyrimai buvo atlikti ant grynos Pt elektrodo, rašant ciklines voltamperogramas 0,05 M NaBH<sub>4</sub> + 1 M NaOH 25 °C temperat ros tirpale, skleidžiant elektrodo potencial 10 mV s<sup>-1</sup> grei iu nuo stacionarios potencialo vert s  $E_s$  anodin pus iki 0,6 V. Pt elektrocheminis aktyvumas šarminiame natrio borhidrido tirpale yra pla iai aprašytas literat roje [28]. Iš pateikto CV Pt grafiko (8 pav.) yra matyti, kad, skleidžiant elektrodo potencial nuo -1,2 iki 0,6 V, kreiv je yra stebimos dvi anodin s smail s **A0** ir **A**. Smail **A0** siejama su H<sub>2</sub>, susidariusio BH<sub>4</sub><sup>-</sup> jon katalizin s hidroliz s metu, oksidacija (4, 6 lygtys) kaip aprašyta literat roje [15, 27, 36, 38, 42].



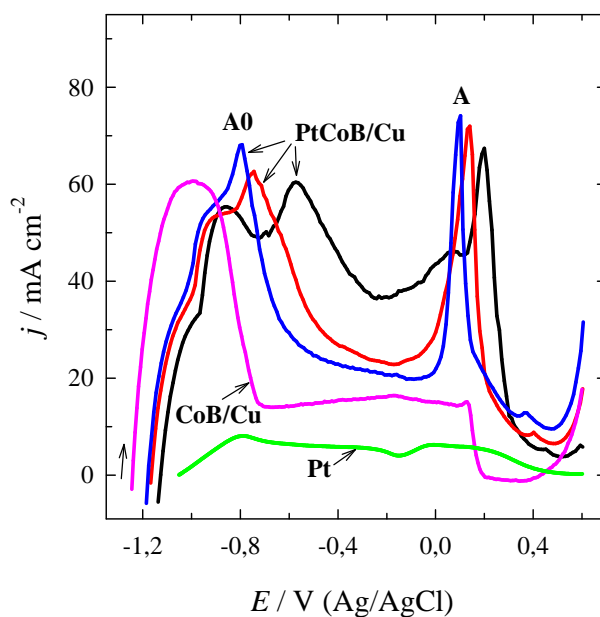
**8 pav.** Pt elektrodo ciklin voltamperograma, užrašyta 0,05M NaBH<sub>4</sub> + 1M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, esant elektrodo potencialo skleidimo greičiui 10 mV s<sup>-1</sup>.

Neženkli smailė **B** ties -0,2 V potencialu gali būti priskirta BH<sub>3</sub>OH<sup>-</sup> elektrooksidacijai (10 lygtis):



Antroji ženkli anodinė smailė **A** potencialo intervale nuo -0,1 iki 0,4 V ir plati smailė **C**, skleidžiant elektrodo potencialą katodini veršiu, atitinka tiesioginę BH<sub>4</sub><sup>-</sup> oksidaciją (1 lygtis) [15, 27, 29]. Skleidžiant elektrodo potencialą katodini veršiu, CV kreivė yra stebima ženkli asimetrinė smailė **D**, esant potencialo vertei apie -0,3 V, kuri siejama su adsorbuoto junginio pašalinimu nuo darbinio elektrodo paviršiaus. (8 pav.)

Pav. 9 pateiktos palyginamosios anodinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos ant Pt, CoB/Cu ir PtCoB/Cu katalizatorių, esant skirtingai nusodintoms Pt krovai ant CoB/Cu paviršiaus. Visose voltamperogramose yra stebimos anodinės smailės **A0** ir **A**. Kaip anksčiau buvo minėta, pirmoji smailė **A0**, esant neigiamesnei elektrodo potencialo vertei, siejama su vandenilio, susidariusio BH<sub>4</sub><sup>-</sup> hidrolizės metu, oksidacija, o antroji anodinė smailė **A**, esant teigiamesnei elektrodo potencialo vertei, siejama su tiesiogine BH<sub>4</sub><sup>-</sup> jonų oksidacija [15]. Palyginus natrio borhidrido oksidacijos srovės tankio vertes smailėje **A**, išmatuotas ant Pt, CoB/Cu ir PtCoB/Cu katalizatorių, matyti, kad ženkliai didesnės natrio borhidrido oksidacijos srovės tankio vertės yra ant PtCoB/Cu elektrodų lyginant su vertėmis ant CoB/Cu katalizatorių ir Pt (Fig. 9). PtCoB/Cu katalizatorių aktyvumas gali būti siejamas su Pt nanodalelių, nusodintų ant CoB/Cu paviršiaus, elektrokataliziniu aktyvumu.



**9 pav.** Anodinio skleidimo voltamperogramos (5 ciklai), užrašytos ant PtCoB/Cu katalizatori su nusodintos Pt krova ( $\mu\text{g cm}^{-2}$ ): 9,77 (juoda linija), 10,60 (raudona linija) ir 14,38 (mlyna linija) 0,05M  $\text{NaBH}_4$  + 1M  $\text{NaOH}$  25 °C temperat ros tirpale, esant elektrodo potencialo skleidimo grei iui  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Nustatyta, kad borhidrido oksidacijos srov s tankio vert s, išmatuotos ant PtCoB/Cu katalizatori su nusodintos Pt krova nuo 9,77 iki 14,38  $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ , yra 10-12 kart didesn s nei jos yra ant gryno Pt elektrodo bei 4,1-4,5 karo didesn s nei jos yra ant CoB/Cu elektrodo (9 pav.).

Siekiant patvirtinti anodin s smail s **A0** prigimt , buvo tiriama  $\text{NaBH}_4$  hidroliz ant CoB/Cu ir PtCoB/Cu katalizatori . 10 pav. pavaizduota išsiskyrusio vandenilio t rio priklausomyb nuo temperat ros, panaudojant CoB/Cu (a) ir PtCoB/Cu (b) katalizatori su nusodintos Pt krova 14,38  $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ . Kaip matyti iš gaut rezultat ,  $\text{NaBH}_4$  katalizin s hidroliz s greitis, išmatuotas ant abiej katalizatori , did ja eksponentiškai, did jant temperat rai. Apibendrinti  $\text{NaBH}_4$  katalizin s hidroliz s duomenys pateikti 4 ir 5 lentel se. Didžiausias  $\text{H}_2$  išsiskyrimo greitis buvo gautas ant PtCoB/Cu katalizatoriaus, esant 70 °C temperat rai, ir yra lygus  $229,3 \text{ L min}^{-1} \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ . CoB/Cu elektrodo atveju, didžiausias  $\text{H}_2$  išsiskyrimo greitis buvo gautas, esant 70 °C temperat rai, ir yra lygus  $3,0 \text{ L min}^{-1} \text{ g}_{\text{Co}}^{-1}$ .

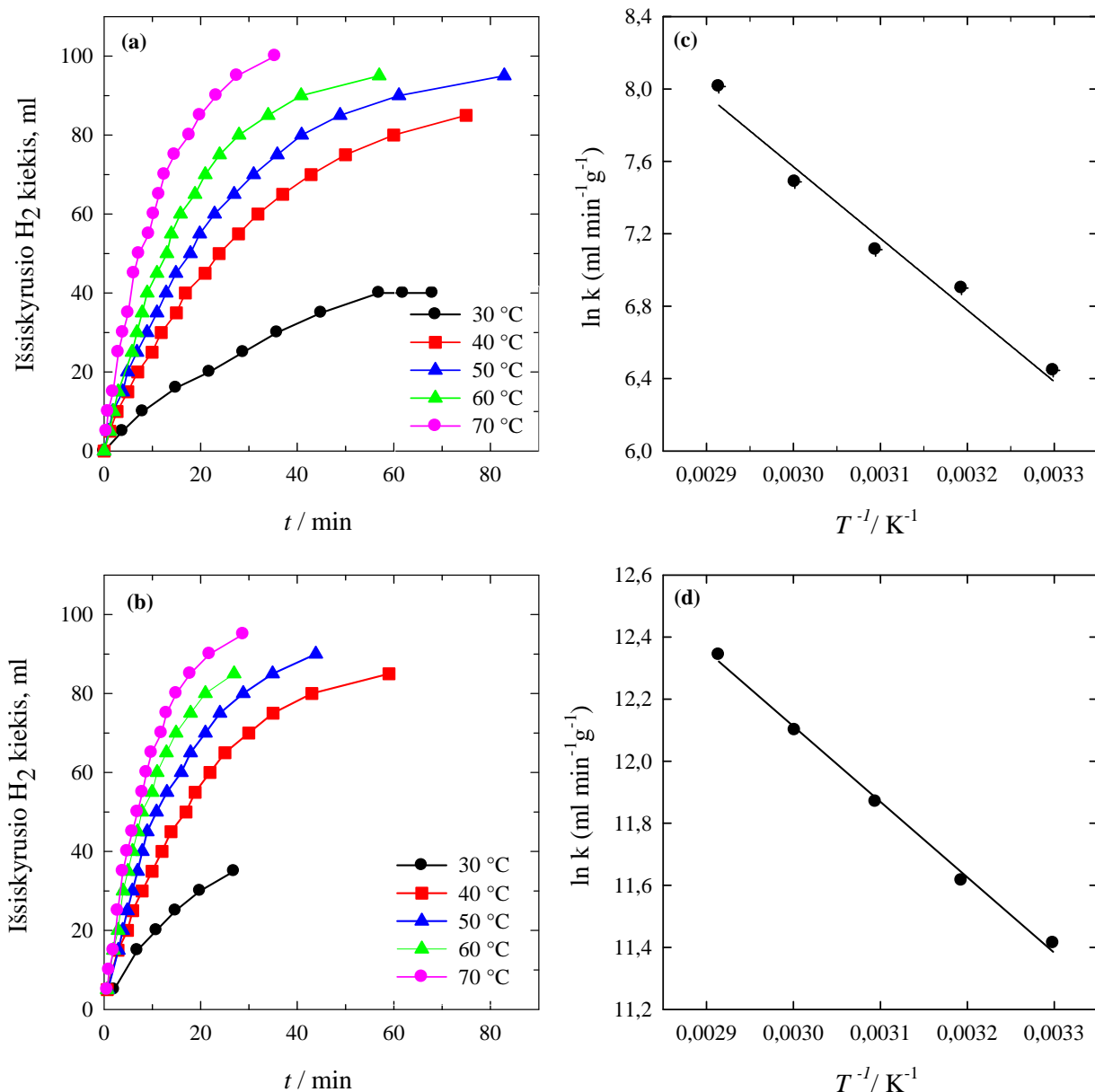
Siekiant apskai iuoti aktyvacijos energij ir Arenijaus konstant , buvo atid ta Arenijaus priklausomyb -  $\ln k$  nuo  $1/T$ , panaudojant pateiktus pav. 10 (a, b) duomenis. Arenijaus lygtis (11) nusako  $\text{H}_2$  išskyrimo grei io priklausomyb nuo temperat ros [83]:

$$k = Ae^{-E_a/RT}, \quad (11)$$

kur  $k$  - reakcijos grei io konstanta,  $E_a$  yra aktyvacijos energija ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $A$  – Arenijaus konstanta, priklausanti nuo reaguojan i medžiag prigimties,  $T$  – termodinamin temperatūra,  $R$  – molin duj konstanta ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

Apskai iuotos PtCoB/Cu ir CoB/Cu katalizatori aktyvacijos energijos iš Arenijaus kreivi (pav. 10 c, d), atitinkamai, yra  $\sim 20$  ir  $\sim 33 \text{ kJ mol}^{-1}$  (4, 5 lentel s).

Gauti rezultatai patvirtino, kad tiek CoB/Cu, tiek PtCoB/Cu katalizatoriai pasižymi kataliziniu aktyvumu natrio borhidrido hidroliz s reakcijai.



**10 pav.** Išsiskyrusio  $\text{H}_2$  t rio priklausomyb nuo temperat ros, panaudojant CoB/Cu (a) ir PtCoB/Cu (b) katalizatorius. Tirpalo sud t is yra 0,05 M  $\text{NaBH}_4$  + 1 M NaOH, t ris - 15 ml. (c, d) Arenijaus kreiv s, apskai iuotos iš  $\text{NaBH}_4$  hidroliz s grei io ver i tame pa iame tirpale.

4 lentel

NaBH<sub>4</sub> katalizin s hidroliz s duomenys, išmatuoti ant CoB/Cu katalizatori 0,05 M NaBH<sub>4</sub> + 1 M NaOH (v = 15 ml), esant skirtingoms temperat roms.

Katalizatorius	Co krova, μg cm <sup>-2</sup>	E <sub>a</sub> , kJ mol <sup>-1</sup>	T, °C	H <sub>2</sub> išsiskyrimo greitis, ml min <sup>-1</sup> g <sub>Co</sub> <sup>-1</sup>
CoB/Cu	934,13	32,9	30	629,72
			40	1014,04
			50	1227,34
			60	1784,98
			70	<b>3023,35</b>

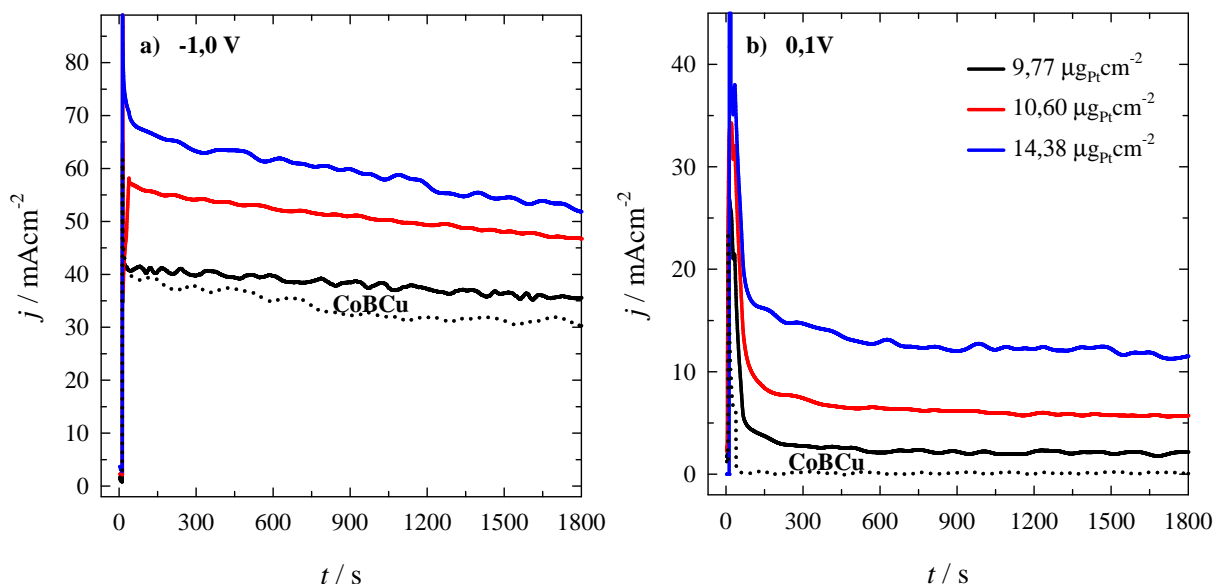
5 lentel

NaBH<sub>4</sub> katalizin s hidroliz s duomenys, išmatuoti ant tiriam PtCoB/Cu katalizatori 0,05 M NaBH<sub>4</sub> + 1 M NaOH (v = 15 ml), esant skirtingoms temperat roms.

Katalizatorius	Pt krova, μg cm <sup>-2</sup>	E <sub>a</sub> , kJ mol <sup>-1</sup>	T, °C	H <sub>2</sub> išsiskyrimo greitis, ml min <sup>-1</sup> g <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>
PtCoB/Cu	14,37	20,1	30	90532,2
			40	110258,3
			50	142812,5
			60	193712,1
			70	<b>229279,1</b>

CoB/Cu ir PtCoB/Cu katalizatori su skirtinga nusodintos Pt krova, katalizines charakteristikas bei stabilum galima vertinti, atlikus chronoamperometrinius matavimus. 11 paveiksle pateiktos chronoamperogramos, kuriomis remiantis galima vertinti katalizatori katalizin aktyvum H<sub>2</sub>, susidariusio BH<sub>4</sub><sup>-</sup> jon katalizin s hidroliz s metu, oksidacijai, o taip pat kuriomis remiantis galima vertinti katalizatori katalizin aktyvum natrio borohidrido oksidacijai. Chronoamperometrini s kreiv s buvo užrašomos ant CoB/Cu ir PtCoB/Cu katalizatori natrio borohidrido tirpale, esant pastovioms potencialo vert ms -1,0 ir 0,1 V (pav. 11). Iš 11 pav. matyti, kad skirtingai suformuot katalizatori srov s tankio vert s laike stabilizuoja ir išlieka pastovios.

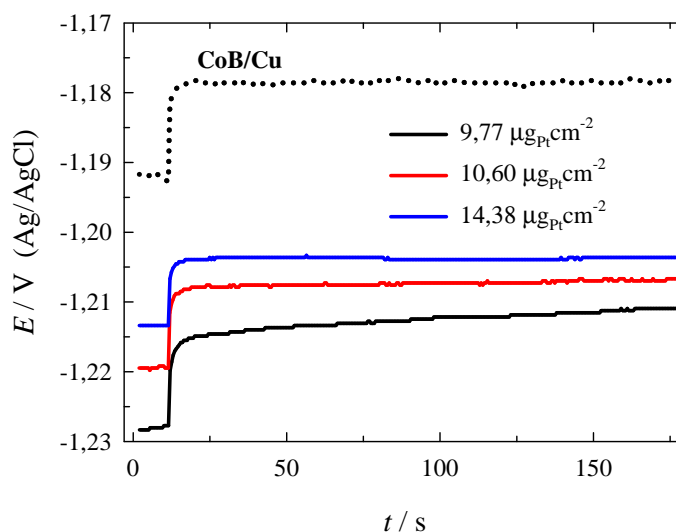




**11 pav.** CoB/Cu (*taškin linija*) ir PtCoB/Cu katalizatori chronoamperogramos, užrašytos 0,05 M NaBH<sub>4</sub> + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai  $E = -1,0$  (a) ir 0,1 (b) V,  $t = 30$  min. PtCoB/Cu katalizatoriai buvo gauti, merkiant Co/Cu 1 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 25 °C temperatūros tirpal 10 s (*juoda linija*), 30 s (*raudona linija*) ir 60 s (*mlyna linija*).

Išmatuotos BH<sub>4</sub><sup>-</sup> oksidacijos srovės tankio vertės ant PtCoB/Cu katalizatorių, suformuotų įvairiomis sąlygomis, yra didesnės nei jos yra ant CoB/Cu katalizatoriaus. Lyginant PtCoB/Cu katalizatorių aktyvumą tarpusavyje, matyti, kad didesnės BH<sub>4</sub><sup>-</sup> oksidacijos srovės tankio vertės yra gaunamos, kai Pt nusodinimo laikas buvo 60 s (pav. 11, mlyna linija).

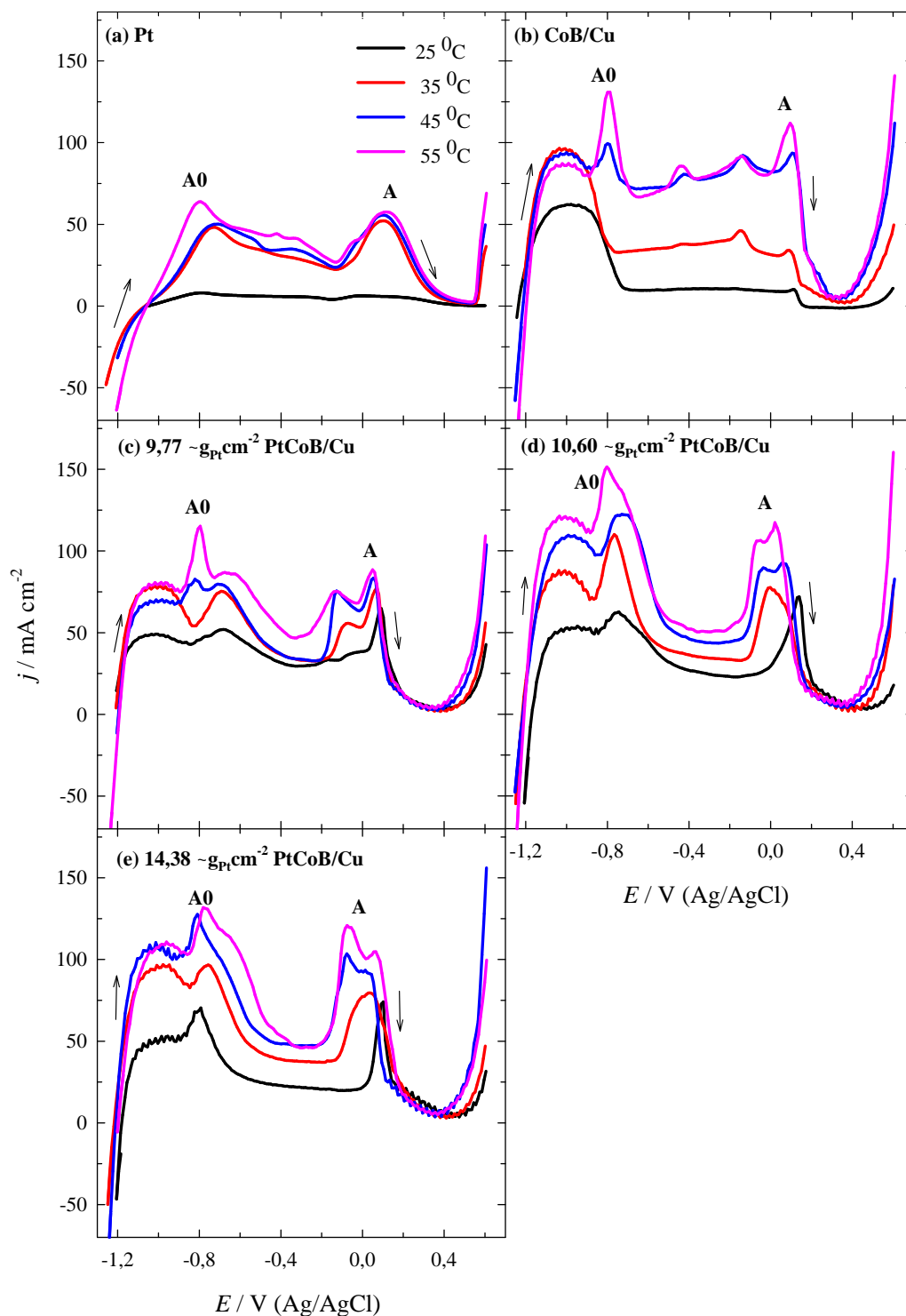
Taip pat buvo atlikti šie katalizatorių chronopotenciometriniai tyrimai natrio borohidrido tirpale, esant pastoviai srovės tankio vertei 10 mA cm<sup>-2</sup>. Katalizatorių atviros grandinės potencialo vertės yra nuo -1,192 iki 1,228 V.



**12 pav.** CoB/Cu (*taškin linija*) ir PtCoB/Cu katalizatori chronopotenciogramos, užrašytos 0,05M NaBH<sub>4</sub> + 1M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai  $j = 10$  mA cm<sup>-2</sup>,  $t = 180$  s. PtCoB/Cu katalizatoriai buvo gauti, merkiant CoB/Cu 1 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 25 °C temperatūros tirpal 10 s (*juoda linija*), 30 s (*raudona linija*) ir 60 s (*mlyna linija*).

Elektrodo potencialo vertės skirtumas tarp potencialo, išmatuoto atviros grandinės sąlygomis, ir potencialo, išmatuoto, esant pastoviai srovės tankio vertei, kai  $t = 180$  s, nusako katalizatoriaus aktyvumą bei stabilumą. Mažesnis šio potencialo vertės skirtumas nusako didesnį katalizatoriaus aktyvumą. Nustatyta, kad mažiausias potencialo vertės skirtumas tarp potencialo atviros grandinės sąlygomis ir stacionarios potencialo vertės yra PtCoB/Cu ( $14,38 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ ) katalizatoriaus atveju ir yra lygus  $0,0098$  V, kas rodo didesnį šio katalizatoriaus aktyvumą. PtCoB/Cu ( $10,60 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ ) katalizatoriaus atveju šios vertės yra  $0,0125$  V, CoB/Cu –  $0,0131$  V ir PtCoB/Cu ( $9,77 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ ) –  $0,0177$  V.

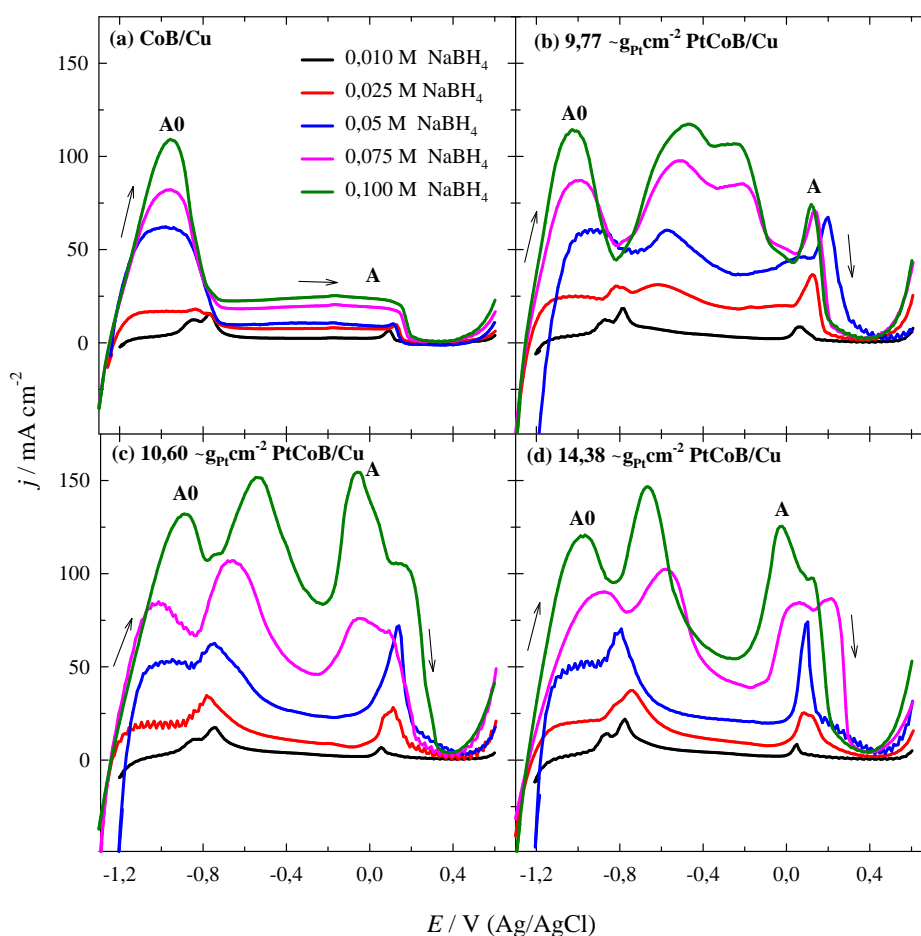
Pt, CoB/Cu ir skirtingo Pt kiekio turinti PtCoB/Cu katalizatoriaus stabilumas ir aktyvumas laike taip pat buvo ištirtas, registruojant ciklines voltamperogramas tokios pačios sudėties tirpale, tokia pačia potencialo intervale ir esant tokiam pačiam elektrodo potencialo skleidimo greičiui, kaip buvo minima anksčiau, tačiau didinant darbinio tirpalo  $0,05\text{M NaBH}_4 + 1\text{M NaOH}$  temperatūrą. 13 pav. pateiktos anodinio skleidimo voltamperogramos ant grynos Pt (a), CoB/Cu (b) ir PtCoB/Cu katalizatoriaus su nusodintos Pt krovu  $9,77$  (c),  $10,60$  (d) ir  $14,38$  (e)  $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$   $0,05\text{M NaBH}_4 + 1\text{M NaOH}$  tirpale, esant skirtingai tirpalo temperatūrai (nuo  $25^\circ\text{C}$  iki  $55^\circ\text{C}$ ). Kaip matyti iš 13 pav. pateiktų anodinio skleidimo kreivių (5 ciklo anodinis skleidimas), didėjant temperatūrai,  $\text{BH}_4^-$  oksidacijos srovės tankio vertės išlieka beveik tos pačios arba šiek tiek didėja, priklausomai nuo pagamintų katalizatorių, kas rodo, kad šie katalizatoriai elektrokatalizinis aktyvumas natrio borhidrido oksidacijai, keliant tirpalo temperatūrą, didėja, o pats katalizatorius išlieka stabilus viso proceso metu.



**13 pav.** Anodinio skleidimo voltamperogramos (5 ciklo), užrašytos ant grynos Pt (a), CoB/Cu (b) ir PtCoB/Cu (c-e) katalizatori 0,05 M NaBH<sub>4</sub> + 1 M NaOH, esant tirpalo temperat rai nuo 25 iki 55 °C. Elektrodo potencialo skleidimo greitis 10 mV s<sup>-1</sup>. PtCoB/Cu katalizatoriai buvo gauti, merkiant CoB/Cu elektrodus 1 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 25 °C temperat ros tirpal 10 s (c), 30 s (d) ir 60 s (e).

Anodinio skleidimo voltamperogramos, išmatuotos ant CoB/Cu ir PtCoB/Cu katalizatori 1 M NaOH tirpale, esant skirtingoms natrio borhidrido koncentracijoms, pateiktos 14 paveiksle. Natrio borhidrido koncentracija 1 M NaOH tirpale buvo didinama nuo 0,01 iki 0,1 M. Kaip matyti iš gaut duomen , natrio borhidrido oksidacijos srov s tankio vert s, išmatuotos ant CoB/Cu ir

PtCoB/Cu katalizatori , priklauso nuo natrio borhidrido koncentracijos: didinant natrio borhidrido koncentracij , srov s tankio vert s abiejose smail se **A0** ir **A** did ja (14 pav.).



**14 pav.** Anodinio skleidimo voltamperogramos (5 ciklai), užrašytos ant CoB/Cu (a) ir PtCoB/Cu (b-d) katalizatori 1 M NaOH 25 °C temperat ros tirpale, esant skirtingoms natrio borhidrido koncentracijoms (M): 0,01, 0,025, 0,05, 0,075 ir 0,1. Elektrodo potencialo skleidimo greitis 10 mV s<sup>-1</sup>. PtCoB/Cu katalizatoriai buvo gauti, merkiant CoB/Cu elektrodus 1 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 25 °C temperat ros tirpal 10 s (b), 30 s (c) ir 60 s (d).

Taigi, suformuoti PtCoB/Cu katalizatoriai pasižymi ženkliai didesniu kataliziniu aktyvumu natrio borhidrido oksidacijos reakcijai lyginant su CoB/Cu katalizatoriumi ir gali b ti naudojami kaip anodo medžiagos tiesioginiuose borhidrido kuro elementuose.

## IŠVADOS

1. PtCoB/Cu katalizatoriai buvo suformuoti, taikant cheminį metalų nusodinimo ir galvaninio pakeitimo metodus. Pt nanodalelių dydis katalizatoriuose yra nuo 10 iki 45 nm, o nusodintos Pt krova katalizatoriuose yra nuo 9,77 iki 14,38  $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ .
2. Nustatyta, kad PtCoB/Cu katalizatoriai pasižymi didesniu elektrokataliziniu aktyvumu natrio borhidrido oksidacijos reakcijai nei Pt ir CoB/Cu katalizatoriai. Natrio borhidrido oksidacijos srovės tankio vertės, išmatuotos ant PtCoB/Cu katalizatoriaus su nusodintos Pt krova nuo 9,77 iki 14,38  $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ , yra 10-12 kartų didesnės nei jos yra ant gryno Pt elektrodo bei 4,1-4,5 karto didesnės nei jos yra ant CoB/Cu elektrodo.
3. CoB/Cu ir PtCoB/Cu katalizatoriai pasižymi kataliziniu aktyvumu natrio borhidrido hidrolizės reakcijai. Didžiausi  $\text{H}_2$  išsiskyrimo greičiai buvo gauti ant PtCoB/Cu katalizatoriaus su nusodintos Pt krova 14,38  $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$  ir CoB/Cu katalizatoriaus, esant 70 °C temperatūrai, ir yra lygūs 229,3  $\text{L min}^{-1}\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$  ir 3,0  $\text{L min}^{-1}\text{g}_{\text{Co}}^{-1}$ , atitinkamai. Suformuoti PtCoB/Cu katalizatoriai yra perspektyvios bei katalitiškai aktyvios medžiagos ir gali būti naudojamos anodu tiesioginiuose borhidrido kuro elementuose.

## SUMMARY

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
CHEMIJOS FAKULTETAS  
TAIKOMOSIOS CHEMIJOS KATEDRA

### **PtCoB/Cu catalysts for alkaline borohydride fuel cells: synthesis, characterization and properties**

Žana in ien  
Chemija

Supervisors:  
Dr. L. Tamašauskait Tamaši nait

At present one of renewable energy sources is fuel cells, where chemical energy is directly converted to electrical energy. Designing new or enhancing the existing fuel cells, much attention is devoted to the search of new effective catalysts, which would allow increasing the effectiveness of fuel cells as well as to create the background for designing of new technologies for catalysts formation.

The aim of the work is to form effective PtCoB/Cu catalyst using electroless metal deposition and galvanic displacement method and study their properties towards the oxidation of sodium borohydride by means of cyclic voltammetry, chronoamperometry and chronopotentiometry.

CoB/Cu and PtCoB/Cu catalysts were formed, using the electroless metal deposition and galvanic exchange methods. A Co adlayer was deposited on the Cu surface, using autocatalytic Co(II) ions reduction, using morpholine borane as a reducing agent. PtCoB/Cu electrodes were prepared by immersion of cobalt-boron coated Cu electrodes (CoB/Cu) into a 1 mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  solution at 25 °C for 10 s, 30 s and 60 s. The activity of the PtCoB/Cu and CoB/Cu catalysts towards borohydride oxidation in alkaline solutions was studied by the cyclic voltammetry, chronoamperometry and chronopotentiometry methods.

Optimal conditions of formation of catalysts have been determined and their electrocatalytic activity towards sodium borohydride oxidation has been evaluated. By changing the duration of Pt deposition, Pt nanoparticles in size of 10-45 nm have been deposited on the CoB/Cu electrode. It has been determined that the PtCoB/Cu catalysts have enhanced electrocatalytic activity towards the oxidation of sodium borohydride as compared with that of Pt and CoB/Cu. Sodium borohydride current densities are ca. 10-12 and 4.1-4.5 times higher at the PtCoB/Cu catalysts with the Pt loadings in the range of 9.77 and 14.38  $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$  than those at pure Pt and CoB/Cu catalysts, respectively. It was found that CoB/Cu and PtCoB/Cu catalyze the hydrolysis of sodium borohydride. These catalysts are promising materials and can be used in alkaline sodium borohydride fuel cells as anode.

## KONFERENCIJOS

1. Ž. in ien , Z. Sukackien , A. Bal i nait , L. Tamašauskait Tamaši nait , A. Selskis, E. Norkus. “Fabrication, characterization and properties of PtCoB/Cu catalysts”. International Conference of Lithuanian Society of Chemistry “Chemistry and chemical technology 2016“, dedicated to 210<sup>th</sup> anniversary of publication of the first theory of electrolysis proposed by Theodor Grotthuss, Vilnius, Lithuania, April 28-29 (2016) p. 106. (Poster presentation – P52). ISBN 978-609-95511-3-5.

## LITERAT ROS S RAŠAS

1. J. Appleyby, F. Foulkes, Texas A&M University, Van Nostrand Reinhold, New York (out of print), republished by Krieger Publishing Co., Melbourne, FL, „Fuel Cell Handbook“, 1989.
2. C. Rayment, S. Sherwin, *Introduction to Fuel Cell*, University of Notre Dame, USA, p. 156, (2003).
3. J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd, p. 433, (2003).
4. B.H. Liu, Z.P. Li, *Current status and progress of direct borohydride fuel cell technology development*, *J. Power Sources* **187** (2009) 291-297.
5. D.M.F. Santos, C.A.C. Sequeira, Cyclic voltammetry investigation of borohydride oxidation at a gold electrode, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 6775-6781.
6. J. Ma, N. A. Choudhury, Y. Sahai, *A comprehensive review of direct borohydride fuel cells*, *Renew. Sustain. Energy Reviews* **14** (2010) 183-199.
7. D.M.F. Santos C.A.C. Sequeira, *Sodium borohydride as a fuel for the future*, *Renew. Sustain. Energy Reviews* **15** (2011) 3980-4001.
8. I. Merino-Jiménez, C. Ponce de León, A.A. Shah, F.C. Walsh, Developments in direct borohydride fuel cells and remaining challenges, *J. Power Sources* **219** (2012) 339-357.
9. C. Ponce de Leon, F.C. Walsh, *Direct and Indirect Borohydride Fuel Cells*, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, 2015, doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.11190-4.
10. J. H. Morris, H. J. Gysing, D. Reed, *Electrochemistry of boron compounds*, *Chem. Rev.* **85** (1985) 51-76.
11. J. A. Gardiner, J. W. Collat, *Kinetics of stepwise hydrolysis of tetrahydroborate ion*, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 1692-700.
12. B. H. Liu, S. Suda, *Hydrogen storage alloys as the anode materials of the direct borohydride fuel cell*, *J. Alloys Compds.* **454** (2008) 280-285.
13. M. V. Mirkin, H. Yang, A. J. Band, *Borohydride oxidation at a gold electrode*, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 2212-2217.
14. M. V. Mirkin and A. J. Band, *Voltammetric method for the determination of borohydride concentration in alkaline aqueous solutions*, *Anal. Chem.* **63** (1991) 532-533.
15. E. Gyenge, *Electrooxidation of borohydride on platinum and gold electrodes: Implications for direct borohydride fuel cells*, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 965-978.



16. M. Chatenet, F. Micoud, I. Roche, E. Chainet, *Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium hydroxide electrolyte - Part I:  $BH_4^-$  electro-oxidation on Au and Ag electrocatalysts*, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 5459-5467.
17. M. H. Atwan, C. L. B. Macdonald, D. O. Northwood, E. L. Gyenge, *Colloidal Au and Au-alloy catalysts for direct borohydride fuel cells: Electrocatalysis and fuel cell performance*, *J. Power Sources* **158** (2006) 36-44.
18. F. A. Coowar, G. Vitins, G. O. Mepsted, S. C. Waring, J. A. Horsfall, *Electrochemical oxidation of borohydride at nano-gold-based electrodes: Application in direct borohydride fuel cells*, *J. Power Sources* **175** (2008) 317-324.
19. G. Rostamikia, M. J. Janik, *Borohydride oxidation over Au(111): A first-principles mechanistic study relevant to direct borohydride fuel cells*, *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009) B86-B92.
20. F. H.B. Lima, A. M. Pasqualetti, M. Belen Molina Concha, M. Chatenet, E. A. Ticianelli, *Borohydride electrooxidation on Au and Pt electrodes*, *Electrochim. Acta* **84** (2012) 202-212.
21. C.T.J. Low, C. Ponce-de-León, F.C. Walsh, *A gold-coated titanium oxide nanotube array for the oxidation of borohydride ions*, *Electrochem. Commun.* **22** (2012) 166-169.
22. L. H.S. Gasparotto, A. C. Garcia, J. F. Gomes, G. Tremiliosi-Filho, *Electrocatalytic performance of environmentally friendly synthesized gold nanoparticles towards the borohydride electro-oxidation reaction*, *J. Power Sources* **218** (2012) 73-78.
23. R. Ojani, R. Valiollahi, J.-B. Raouf, *Au hollow nanospheres on graphene support as catalyst for sodiumborohydride electrooxidation*, *Appl.Surf. Sci.* **311** (2014) 245-251.
24. Z. Jusys, R. J. Behm, *Borohydride electrooxidation over Pt/C, AuPt/C and Au/C catalysts: Partial reaction pathways and mixed potential formation*, *Electrochem. Commun.* **60** (2015) 9-12.
25. R. Valiollahi, R. Ojani, J.-B. Raouf, *Gold nano-cages on graphene support for sodium borohydride electrooxidation*, *Electrochim. Acta* **191** (2016) 230-236.
26. E. Gyenge, M. Atwan, D. Northwood, *Electrocatalysis of borohydride oxidation on colloidal Pt and Pt-alloys (Pt-Ir, Pt-Ni, and Pt-Au) and application for direct borohydride fuel cell anodes*, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A150-A158.
27. U. B. Demirci, *Direct borohydride fuel cell: Main issues met by the membrane–electrodes-assembly and potential solutions*, *J. Power Sources* **172** (2007) 676-687.
28. J. I. Martins, M. C. Nunes, R. Koch, L. Martins, M. Bazzaoui, *Electrochemical oxidation of borohydride on platinum electrodes: The influence of thiourea in direct fuel cells*, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 6443-6449.

29. J. I. Martins, M. C. Nunes, *Comparison of the electrochemical oxidation of borohydride and dimethylamine borane on platinum electrodes: Implication for direct fuel cells*, J. Power Sources **175** (2008) 244-249.
30. G. Rostamikia, M. J. Janik, *First principles mechanistic study of borohydride oxidation over the Pt(111) surface*, Electrochim. Acta **55** (2010) 1175-1183.
31. X. Liu, L. Yi, X. Wang, J. Su, Y. Song, J. Liu, *Graphene supported platinum nanoparticles as anode electrocatalyst for direct borohydride fuel cell*, Int. J. Hydrogen Energy **37** (2012) 17984-17991.
32. J. Liu, H. Wang, C. Wu, Q. Zhao, X. Wang, L. Yi, *Preparation and characterization of nanoporous carbon-supported platinum as anode electrocatalyst for direct borohydride fuel cell*, Int. J. Hydrogen Energy **39** (2014) 6729-6736.
33. V. Briega-Martos, E. Herrero, J. M. Feliu, *Borohydride electro-oxidation on Pt single crystal electrodes*, Electrochem. Commun. **51** (2015) 144-147.
34. P.-Y. Olu, A. Bonnefont, M. Rouhet, S. Bozdech, N. Job, M. Chatenet, E. Savinova, *Insights into the potential dependence of the borohydride electrooxidation reaction mechanism on platinum nanoparticles supported on ordered carbon nanomaterials*, Electrochim. Acta **179** (2015) 637-646.
35. P.-Y. Olu, F. Deschaps, G. Caldarella, M. Chatenet, N. Job, *Investigation of platinum and palladium as potential anodic catalysts for direct borohydride and ammonia borane fuel cells*, J. Power Sources **297** (2015) 492-503.
36. B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda, *Electrocatalysis for the anodic oxidation of borohydrides*, Electrochim. Acta **49** (2004) 3097-3105.
37. C. Celik, F. G. B. San, H. I. Sarac, *Improving the direct borohydride fuel cell performance with thiourea as the additive in the sodium borohydride solution*, Int. J. Hydrogen Energy **35** (2010) 8678-8682.
38. B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda, *Anodic oxidation of alkali borohydrides catalyzed by nickel*, J. Electrochem. Soc. **150** (2003) A398-A402.
39. A. Verma, S. Basu, *Direct use of alcohols and sodium borohydride as fuel in an alkaline fuel cell*, J. Power Sources **145** (2005) 282-285.
40. Z. P. Li, B. H. Liu, K. Arai, K. Asaba, S. Suda, *Evaluation of alkaline borohydride solutions as the fuel for fuel cell*, J. Power Sources **126** (2004) 28-33.
41. C. P. Ponce de Leon, F. C. Walsh, D. Pletcher, D. J. Browning, J. B. Lakeman, *Direct borohydride fuel cells*, J. Power Sources **155** (2006) 172-181.

42. H. Çelikkan, M. ahin, M. L. Aksu, T. N. Veziro lu, *The investigation of the electrooxidation of sodium borohydride on various metal electrodes in aqueous basic solutions*, Int. J. Hydrogen Energy **32** (2007) 588-593.
43. A. Verma, S. Basu, *Direct alkaline fuel cell for multiple liquid fuels: Anode electrode studies*, J. Power Sources **174** (2007) 180-185.
44. C. Celik, F. G. Boyaci, H. I. Sarac, *Effects of operation conditions on direct borohydride fuel cell performance*, J. Power Sources **185** (2008) 197-201.
45. C. Celik, F. G. Boyaci, H. I. Sarac, *Influences of sodium borohydride concentration on direct borohydride fuel cell performance*, J. Power Sources **195** (2010) 2599-2603.
46. R. Jamard, A. Latour, J. Salomon, Ph. Capron, A. Martinent-Beaumont, *Study of fuel efficiency in a direct borohydride fuel cell*, J. Power Sources **176** (2008) 287-292.
47. D. Zhang, K. Cheng, N. Shi, F. Guo, G. Wang, D. Cao, *Nickel particles supported on multi-walled carbon nanotubes modified sponge for sodium borohydride electrooxidation*, Electrochem. Commun. **35** (2013) 128-130.
48. H. Qin, K. Chen, C. Zhu, J. Liu, J. Wang, Y. He, H. Chi, H. Ni, Z. Ji, *High electrocatalytic activity for borohydride oxidation on palladium nanocubes enclosed by {200} facets*, J. Power Sources **299** (2015) 241-245.
49. C. Grimmer, M. Grandi, R. Zacharias, B. Cermenek, H. Weber, C. Morais, T. W. Napporn, S. Weinberger, A. Schenk, V. Hacker, *The electrooxidation of borohydride: A mechanistic study on palladium (Pd/C) applying RRDE, <sup>11</sup>B-NMR and FTIR*, Appl. Catal. B: Environ. **180** (2016) 614-621.
50. T. H. Oh, B. Jang, S. Kwon, *Electrocatalysts supported on multiwalled carbon nanotubes for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell*, Int. J. Hydrogen Energy **39** (2014) 6977-6986.
51. D. Cao, Y. Gao, G. Wang, R. Miao, Y. Liu, *A direct NaBH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fuel cell using Ni foam supported Au nanoparticles as electrodes*, Int. J. Hydrogen Energy **35** (2010) 807-813.
52. P. He, Y. Wang, X. Wang, F. Pei, H. Wang, L. Liu, L. Yi, *Investigation of carbon supported Au-Ni bimetallic nanoparticles as electrocatalyst for direct borohydride fuel cell*, J. Power Sources **196** (2011) 1042-1047.
53. P. He, X. Wang, Y. Liu, L. Yi, X. Liu, *Reverse micelle synthesis of AuNi alloy as electrocatalyst of borohydride oxidation*, Int. J. Hydrogen Energy **37** (2012) 1254-1262.
54. D. Duan, J. Liang, H. Liu, X. You, H. Wei, G. Wei, S. Liu, *The effective carbon supported core-shell structure of Ni@Au catalysts for electro-oxidation of borohydride*, Int. J. Hydrogen Energy **40** (2015) 488-500.

55. Fan Yang, Kui Cheng, Guiling Wang, Dianxue Cao, *Preparation of Au nanosheets supported on Ni foam and its electrocatalytic performance towards NaBH<sub>4</sub> oxidation*, *Electrochim. Acta* **159** (2015) 111-115.
56. F. Pei, Y. Wang, X. Wang, P. He, Q. Chen, X. Wang, H. Wang, L. Yi, J. Guo, *Performance of supported Au-Co alloy as the anode catalyst of direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell*, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 8136-8142.
57. S. Li, L. Wang, J. Chu, H. Zhu, Y. Chen, Y. Liu, *Investigation of Au@Co-B nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride fuel cells*, *Int. J. Hydrogen Energy* **41** (2016) 8583-8588.
58. L. Yi, W. Wei, C. Zhao, L. Tian, J. Liu, X. Wang, *Enhanced activity of Au-Fe/C anodic electrocatalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell*, *J. Power Sources* **285** (2015) 325-333.
59. L. Yi, Y. Song, X. Liu, X. Wang, G. Zou, P. He, W. Yi, *High activity of Au-Cu/C electrocatalyst as anodic catalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell*, *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 15775-15782.
60. P. He, X. Wang, P. Fu, H. Wang, L. Yi, *The studies of performance of the Au electrode modified by Zn as the anode electrocatalyst of direct borohydride fuel cell*, *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 8857-8863.
61. X. Geng, H. Zheng, W. Ye, Y. G. J. Wang, Y. Z. Gao, Z. B. Wang, C. Y. Du, J. J. Wang, G. P. Yin, *Investigation of PtNi/C anode electrocatalysts for direct borohydride fuel cell*, *J. Power Sources* **195** (2010) 185-189.
62. J. Ma, H. Zhong, *Ni-Pt/C as anode electrocatalyst for a direct borohydride fuel cell*, *J. Power Sources* **185** (2008) 627-632.
63. A. Tegou, S. Papadimitriou, I. Mintsouli, S. Armyanov, E. Valova, G. Kokkinidis, et al., *Rotating disc electrode studies of borohydride oxidation at Pt and bimetallic Pt-Ni and Pt-Co electrodes*, *Catal Today* **170** (2011) 126-133.
64. B. Šljukić, J. Milikić, D.M.F. Santos, C.A.C. Sequeira, *Carbon-supported Pt<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub> (M = Ni or Co) electrocatalysts for borohydride oxidation*, *Electrochim. Acta* **107** (2013) 577-583.
65. L. Yi, L. Liu, X. Liu, X. Wang, W. Yi, P. He, X. Wang, *Carbon-supported Pt-Co nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell: Electrocatalysis and fuel cell performance*, *Int. J. Hydrogen Energy* **37** (2012) 12650-12658.
66. L. Yi, B. Hu, Y. Song, X. Wang, G. Zou, W. Yi, *Studies of electrochemical performance of carbon supported Pt-Cu nanoparticles as anode catalysts for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell*, *J. Power Sources* **196** (2011) 9924-9930.

67. L. Jing, Q. Zhao, S. Chen, L. Yi, X. Wang, W. Wei, *Nanoporous carbon supported platinum-copper nanocomposites as anode catalysts for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell*, *Electrochim. Acta* **171** (2015) 96-104.
68. L. Yi, W. Wei, C. Zhao, C. Yang, L. Tian, J. Liu, X. Wang, *Electrochemical oxidation of sodium borohydride on carbon supported Pt-Zn nanoparticle bimetallic catalyst and its implications to direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell*, *Electrochim. Acta* **158** (2015) 209-218.
69. J. Liu, L. Yi, X. Wang, Q. Zhao, Y. Zhang, J. Gao, W. Wei, *Investigation of nanoporous carbon supported palladium-zinc nanocomposites as anode catalysts for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell*, *Int. J. Hydrogen Energy* **40** (2015) 7301-7307.
70. D. Duan, H. Liu, X. You, H. Wei, S. Liu, *Anodic behavior of carbon supported Cu@Ag core-shell nanocatalysts in direct borohydride fuel cells*, *J. Power Sources* **293** (2015) 292-300.
71. A. Drury, S. Chaure, M. Kröll, V. Nikolosi, N. Chaure, W. J. Blau, *Chem. Matter*, **19** (2007) 4252.
72. D. Mickevičius. *Chemijos analizės metodai 2*. Vilnius (p. 130-170) 1999.
73. A. J. Salkind. *Techniques of electrochemistry*. Volume 1. New York. 208-212, 1972.
74. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2<sup>nd</sup> edition, Wiley, New York, (2000).
75. R. J. Mortimer, *Spectroelectrochemistry. Methods and Instrumentation Encyclopedia of Spectroscopy and spectrometry*. Great Britain, Loughborough university press (2009).
76. C. H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*. New York, Weinheim (1998).
77. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*. New York, Wiley-VCH (2006).
78. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. New York, Wiley (2001).
79. L. D. Burke and M. M. Murphy, *The electrocatalytic behavior of cobalt (and iron) electrodes at low potential in base*, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 88-94.
80. W. K. Behl, J. E. Toni, *Anodic oxidation of cobalt in potassium electrolytes*, *J. Electroanal. Chem.* **31** (1971) 63-75.
81. L. D. Burke, M. E. Lyons, O. J. Murphy, *Formation of hydrous oxide films on cobalt under potential cycling conditions*, *J. Electroanal. Chem.* **132** (1982) 247-261.
82. S. Lichušina, A. Chodosovskaja, K. Leinartas, A. Selskis, E. Juzeliūnas, *J. Solid State Electrochem.* **14** (2010) 1577-1584.
83. S.A. Arrhenius, *Über die dissociationswärme und den einfluß der temperatur auf den dissociationsgrad der elektrolyte*, *Z. Phys. Chem.* **4** (1889) 96-116.