

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.648>

<https://orcid.org/0000-0003-1947-2801>

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Antanas Nacys

Naujos medžiagos žemos temperatūros kuro elementams

DAKTARO DISERTACIJA

Gamtos mokslai,
Chemija (N 003)

VILNIUS 2024

Disertacija rengta 2019–2023 metais Fizinių ir technologijos mokslų centre Katalizės skyriuje.

Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinė vadovė – dr. Loreta Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Gynimo taryba:

Pirmininkas – prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Nariai:

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

dr. Asta Griguzevičienė (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija, N 003),

dr. Jolanta Rousseau (Artois universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003),

prof. dr. Aleksej Žarkov (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2024 m. rugsėjo mėn. 13 d. 13 val. VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centro posėdžių salėje E302. Adresas: Saulėtekio al. 3, LT-10257, Vilnius, Lietuva, tel. +37052649211; el. paštas office@ftmc.lt

Disertaciją galima peržiūrėti Fizinių ir technologijos mokslų centro, Vilniaus universiteto bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu:

<https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.648>

<https://orcid.org/0000-0003-1947-2801>

VILNIUS UNIVERSITY

CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Antanas Nacys

New Materials for Low Temperature Fuel Cells

DOCTORAL DISSERTATION

Natural Sciences,
Chemistry (N 003)

VILNIUS 2024

The dissertation was prepared between 2019 and 2023 at SRI Center for Physical Sciences and Technology, Department of Catalysis. The research was supported by Research Council of Lithuania.

Academic supervisor – Dr. Loreta Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė (SRI Center for Physical Sciences and Technology, Natural sciences, Chemistry, N003).

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

Chairman – Prof. Habil. Dr. Aivaras Kareiva (Vilnius University, Natural sciences, Chemistry, N003).

Members:

Prof. Dr. Ingrida Ancutienė (Kaunas University of Technology, Natural sciences, Chemistry, N003),

Dr. Asta Grigucevičienė (SRI Center for Physical Sciences and Technology, Natural sciences, Chemistry, N003),

Dr. Jolanta Rousseau (Artois University, Natural sciences, Chemistry, N003),

Prof. Dr. Aleksej Žarkov (Vilnius University, Natural sciences, Chemistry, N003).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 13:00 p.m. on 13th September 2024 in meeting room of the SRI Center for Physical Sciences and Technology.

Address: Saulėtekio ave. 3, Meeting Room No. E302, Vilnius, Lithuania

Tel. +37052649211; e-mail: office@ftmc.lt

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

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

SANTRUMPOS

Santrumpa ar sutartinis ženklas	Paaiškinimas
Ag/AgCl	Sidabro chloridinis elektrodas (angl. <i>Silver/Silver Chloride Electrode</i>)
A_M	Masės aktyvumas (angl. <i>Mass activity</i>) – srovės tankio vertės, normalizuotos pagal nusodintos Pt įkrovą katalizatoriuose ($\text{mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$)
A_s	Specifinis aktyvumas – srovės tankio vertės, normalizuotos pagal elektrochemiškai aktyvų Pt paviršiaus plotą (mA cm^{-2} (S_{ESA}))
AFC	Šarminis kuro elementas (angl. <i>Alkaline Fuel Cell</i>)
CA	Chronoamperometrija (angl. <i>Chronoamperometry</i>)
CAs	Chronoamperogramos
CO	Anglies monoksidas
CO _{ad}	Adsorbuotas anglies monoksidas
CV	Ciklinė voltamperometrija (angl. <i>Cyclic Voltammetry</i>)
CVs	Ciklinės voltamperogramos
DMFC	Tiesioginis metanolio kuro elementas (angl. <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>)
DEFC	Tiesioginis etanolio kuro elementas (angl. <i>Direct Ethanol Fuel Cell</i>)
DFAFC	Tiesioginis skruzdžių rūgšties kuro elementas (angl. <i>Direct Formic Acid Fuel Cell</i>)
DDFC	Tiesioginis formiato kuro elementas (angl. <i>Direct Formate Fuel Cell</i>)
EDS	Rentgeno Spindulių Energijos Dispersinė Analizė (angl. <i>Energy Dispersive X-Ray Analysis</i>)
FA	Skruzdžių rūgštis (angl. <i>Formic acid</i>)
KE	Kuro elementas (angl. <i>Fuel Cell</i>)
FAR	Skruzdžių rūgšties oksidacijos reakcija
FOR	Formiato oksidacijos reakcija
I	Srovė (mA)
j	Srovės tankio vertės (mA cm^{-2})
L	Pt įkrova katalizatoriuose - nusodintas Pt kiekis, perskaičiuotas katalizatoriaus geometriniam plotui (mg cm^{-2}).

MCFC	Lydyto karbonato kuro elementas (angl. <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>)
Ni _{KP}	Ni kietosios putos
Ni/Ni _{KP}	Ni kietosios putos, padengtos cheminio Ni danga
PAFC	Fosforo rūgšties kuro elementas (angl. <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)
PEMFC	Protonų mainų membranos kuro elementas ar Polimerinio elektrolito membranos kuro elementas (angl. <i>Protone Exchange Membrane Fuel Cell or Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells</i>)
Pt	Platina
PtNi/Ni _{KP}	Ni kietosios putos, padengtos cheminio Ni danga ir Pt danga
EDS	Rentgeno spindulių energijos dispersinė analizė (angl. <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
S _{ESA}	Elektrochemiškai aktyvus elektrodo paviršiaus plotas (cm ²)
SEM	Skenuojanti Elektronų Mikroskopija (angl. <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SOFC	Kietojo oksido kuro elementas (angl. <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)
RHE	Standartinis vandenilio elektrodas (angl. <i>Reversible Hydrogen Electrode</i>)
ρ	Tankis (g cm ⁻³)
XPS	Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija (angl. <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)

TURINYS

ĮVADAS.....	8
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	11
1.1. Kuro elementai.....	11
1.2. Protonų mainų membranos kuro elementai	17
1.3. Skruzdžių rūgšties/formiato kuro elementai	19
1.4. Katalizatorių formavimo metodai.....	22
2. EKSPERIMENTŲ METODIKA	25
2.1. Medžiagos, reagentai ir tirpalai	25
2.2. PtNi/Ni _{KP} katalizatoriaus formavimas.....	26
2.3. Katalizatorių paviršiaus charakterizavimas.....	27
2.4. Elektrocheminiai matavimai.....	28
3. REZULTATAI IR APTARIMAS	30
3.1. PtNi/Ni _{KP} katalizatoriaus formavimas ir savybių tyrimas.....	30
3.1.1. PtNi/Ni _{KP} gavimas ir apibūdinimas	30
3.1.2. Skruzdžių rūgšties oksidacijos ant PtNi/Ni _{KP} katalizatoriaus tyrimas rūgštinėje terpėje	33
3.1.3. Formiato oksidacijos ant PtNi/Ni _{KP} katalizatoriaus tyrimas šarminėje terpėje	43
IŠVADOS	65
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	66
SUMMARY	78
CURRICULUM VITAE	107
PADĖKA	109
PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS	110

ĮVADAS

Viena labiausiai akcentuojamų žmonijos problemų yra klimato kaita ir kitos pasekmės, ateinančios iš šiltnamo efekto, tokiu būdu dėl sparčiai augančios žmonių populiacijos ir jos augančių poreikių yra siekiama kuo daugiau sumažinti į aplinką išmetamų CO₂ dujų kiekį. Tai įmanoma padaryti, naudojant alternatyvius energijos šaltinius, jais pakeičiant iškastinį kurą. Vienas tų pagrindinių alternatyvių energijos šaltinių yra žemos temperatūros polimerinio elektrolito membranos kuro elementai (PEMKE), kurie kuro cheminę energiją (pvz.: vandenilio) verčia tiesiogiai į elektros energiją.

KE gali veikti didesniu efektyvumu išnaudodami energiją, nei tą daro iškastinį kurą naudojantys įrenginiai, kurie didelės dalies energijos netenka šilumos pavidalu. KE privalumas yra ir tas, kad jie gali naudoti tiek dujinį kurą (vandenilį), tiek skystą kurą: metanolio, etanolio, natrio borohidrido, hidrazino, skruzdžių rūgšties tirpalus. Dėl savo universalumo ir galimybių pritaikyti nešiojamuose įrenginiuose, transporto priemonėse ir kt., jie tampa vieni iš pagrindinių elektros energijos gaminimo alternatyvų moderniam technologijų pasaulyje.

Pagrindinės problemos, kodėl kaina yra didelė – taurieji metalai, tokie kaip platina (Pt), yra naudojami katalizatoriais kuro elementuose, kas yra viena esminių kuro elemento sudedamųjų dalių. Todėl mokslininkų ir tyrėjų komandų tikslas yra sukurti katalizatorius be tauriųjų metalų arba, kuriuose būtų kuo mažiau brangiųjų metalų, tačiau kuro elementų efektyvumas dėl to nenukentėtų.

Katalizatorių vystyme svarbų vaidmenį užima jų formavimui naudojamas padėklas. Padėklo medžiaga yra paprastai kieta ir turinti didelį paviršiaus plotą. Šios medžiagos paviršiuje ar joje yra inkorporuojama pati katalitiškai aktyvi medžiaga. Tipinės dažniausiai naudojamos medžiagos yra anglies alotropinės atmainos, aliuminis, silicio dioksidas ir kt. Tinkamo katalizatoriaus padėklo parinkimas lemia pagerintas mechaninio stiprumo ir terminio stabilumo savybes. Stabilus padėklas suteikia ir apsaugo katalizinius komponentus nuo deaktivacijos ar katalizatoriaus degradavimo.

Šiame darbe buvo kuriami katalizatoriai, nusodinant itin ploną platinos (Pt) sluoksnį ant 3D struktūros erdvinio nikelio kietųjų putų (Ni_{KP}) paviršiaus, siekiant susintetintą katalizatorių panaudoti kaip anodo medžiagą tiesioginiuose skruzdžių rūgšties/formiato kuro elementuose (DFAFC/DFFC).

Darbo tikslas:

Suformuoti platinos-nikelio sluoksnius ant nikelio kietųjų putų paviršiaus, juos apibūdinti ir pritaikyti anodo medžiagomis skruzdžių rūgšties/formiato kuro elementuose.

Uždaviniai:

1. Nusodinti platinos-nikelio (PtNi) sluoksnius ant nikelio kietųjų putų (Ni_{KP}) paviršiaus, taikant cheminio ir elektrocheminio metalų nusodinimo metodus.
2. Ištirti suformuotų PtNi/ Ni_{KP} katalizatorių paviršiaus morfologiją ir sudėtį, naudojant skenuojančiąją elektroninę mikroskopiją (SEM), Rentgeno spindulių energijos dispersinę (EDX) analizę ir Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopiją (XPS).
3. Įvertinti PtNi/ Ni_{KP} katalizatoriaus elektrokatalizinį aktyvumą skruzdžių rūgšties oksidacijos reakcijai (FAR) rūgštinėje terpėje ir formiato oksidacijos reakcijai (FOR) šarminėje terpėje, taikant ciklinės voltamperometrijos metodą.

Ginamieji teiginiai:

1. Nusodinant Ni ir Pt sluoksnius ant Ni_{KP} paviršiaus, galima suformuoti PtNi/ Ni_{KP} katalizatorių, tinkamą naudoti anodo medžiagomis tiesioginiuose skruzdžių rūgšties/formiato kuro elementuose.
2. Suformuotas PtNi/ Ni_{KP} katalizatorius pasižymi elektrokataliziniu aktyvumu skruzdžių rūgšties oksidacijos reakcijai rūgštinėje terpėje ir formiato oksidacijos reakcijai šarminėje terpėje.
3. Suformuotas PtNi/ Ni_{KP} katalizatorius pasižymi ženkliai didesniu elektrokataliziniu aktyvumu skruzdžių rūgšties ir formiato oksidacijos reakcijoms lyginant su grynos Pt elektrodu.

Darbo naujumas ir aktualumas:

Kuro elementų platų taikymą kasdieniniame gyvenime stabdo jų pačių kaina, eksploatacijos ir remonto kaštai, kadangi juose yra naudojami brangūs tauriųjų metalų katalizatoriai. Todėl ženklus kainos pokytis gali būti pasiektas sumažinant tauriųjų metalų kiekį pigesniais metalais, bet išlaikant ar pagerinant elektrokatalizinį efektyvumą.

Šio darbo metu efektyvių katalizatorių formavimui buvo naudojami nesudėtingi ir nebrangūs cheminio ir elektrocheminio metalų nusodinimo metodai. Itin ploni platinos sluoksniai buvo elektrocheminiu būdu nusodinami ant 3D struktūros erdvinių nikelio kietųjų putų paviršiaus, padengto cheminio nikelio danga. Nusodintos platinos įkrova katalizatoriuose buvo $0,071 \text{ mg cm}^{-2}$. Nustatyta, kad sukurtas katalizatorius pasižymi elektrokataliziniu aktyvumu tiek skruzdžių rūgšties, tiek formiato oksidacijos reakcijoms ir sėkmingai gali būti panaudotas tiesioginių skruzdžių rūgšties/formiato kuro elementų prototipų kūrimui.

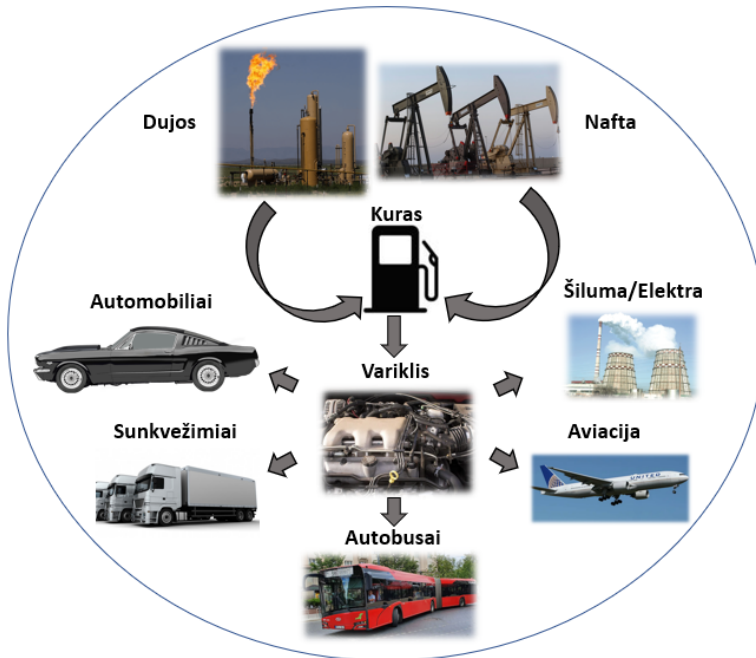
1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Kuro elementai

Mūsų amžiuje, kada sunku įsivaizduoti dieną be telefono, kompiuterio, transporto ir kitų technologijų, kurioms reikalinga naudoti elektros energiją, visas energetikos sektorius tampa vienu svarbiausiu pramonės sektorių, be kurio sunku įsivaizduoti šalies ekonomikos funkcionavimą. Pavyzdžiui, prekių ir paslaugų kainų augimas dažnai labai susijęs su elektros ar kuro kainų didėjimu. Taip pat reikia nepamiršti, kokią įtaką energetikos pramonė daro aplinkai, jos užterštumui: pagreitina ir sustiprina klimato kaitos efektus, kaip kad dažniausiai viešoje erdvėje minimas – šiltnamio efektas. O be jo seka ir kitos problemos: rūgštūs lietūs, ozono sluoksnio irimo, oro taršos miestuose ar biologinės įvairovės dėl žmogaus veiklos nykimo problemos. Todėl XXI a. pirmojoje pusėje ypatingai Europos Sąjungos (ES) narės ir kitos šalys, priklausančios Ekonominio Bendradarbiavimo ir Plėtros Organizacijai (EBPO), skiria dideles investicijas naujų technologijų, leisiančių tvariau ir cikliščiau gamintis energiją, kūrimą, taip išsaugant ir mažiau teršiant aplinką, kurioje gyvename, ir tuo pat metu patenkinant visuomenės energetinius poreikius.

Riboti iškastinio kuro išteklių ir esanti situacija su smarkiai spartėjančia klimato kaita bei augančiais energetiniais poreikiais didina dėmesį platesniam kuro elementų taikymui kaip alternatyviam energijos šaltiniui. Nepaslaptis, kad šiuo metu visų ES valstybių tikslas yra kuo didesnė energijos gamyba, naudojant atsinaujinančius energijos šaltinius ir iškastinio kuro (anglies, durpių), naftos produktų ir dujų suvartojimo mažinimas. ES šalys narės yra pasirašiusios Europos klimato teisės aktą, kuriuo iki 2030 m. privalo išmetamų šiltnamio dujų emisijas sumažinti bent 55% lyginant su 1990 m. lygiu, o pagrindinis tikslas yra iki 2050 metų užtikrinti ES poveikio klimatui neutralumą. Taip pat pasauliniu lygiu, 2016 metais 195 šalys yra pasirašiusios „Paryžiaus susitarimą“, kurio tikslas sumažinti šiltnamio dujų emisijas 50% iki 2030 metų ir išlaikyti vidutinės pasaulio temperatūros kitimą iki 1.5 °C, tai yra tokį, kuris buvo ir laikėsi iki pramoninės revoliucijos (XVIII – XIX a.). Pagrindiniai įrankiai galintys padėti įgyvendinti šiuos tikslus yra alternatyvūs energijos šaltiniai. Šio tyrimo atveju tai – kuro elementai (efektyvumas yra 40-60%), kurie yra efektyvesni už vidaus degimo variklius, nes pastaruosiuose didelė dalis energijos yra išskiriama šilumos pavidalu (efektyvumas yra 30–50%), taip pat yra tylesni ir kelia mažiau triukšmo, kas yra didelė problema miestuose, o svarbiausia, kad veikimo metu į aplinką neišskiria šiltnamio efektą sukeliančių dujų. Nepaisant to, iškastinio kuro deginimas lieka

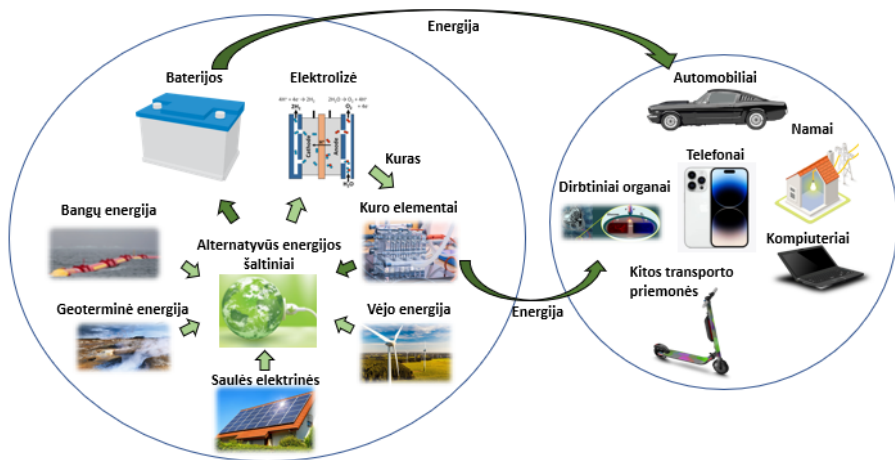
pagridiniu energijos šaltiniu (1 pav.), pavyzdžiui, 2021 metų duomenimis Lietuvoje daugiausia 38,7% energijos buvo suvartota transporto sektoriuje, o namų ūkiuose – 28,5% [1,2].



1 pav. Iškastinio kuro pagrindinės panaudojimo sritys kasdieniniame gyvenime [3-10].

Transporto sektoriuje pagrindiniu kuru išlieka dyzelinas, kuris sudaro 83,2%, benzinas 12,6% ir suskystintos dujos – 4,2%. O tuo tarpu 2021 m. daugiausiai elektros buvo suvartojama transporte: 46,6% troleibusai, 20,3% naftotiekis ir 12,1% geležinkelių transportas [1]. Nors elektromobilių skaičius didėja, tačiau elektros sunaudojimas transporte yra labai mažas, vien automobilių transporto sektoriuje yra daugiau nei 10 tūkst. ir tas skaičius auga, tačiau tai sudaro tik apie 1% viso automobilių parko [2]. Kalbant apie kuro suvartojimą namų ūkiuose 2021 metais, tai pagrindinės penkios kuro rūšys išlieka: akmens anglis, durpės ir durpių briketai, malkos, suskystintos dujos ir kūrenimui skirtas gazolis. Taigi šie keli pavyzdžiai rodo, kad kasdieniniame gyvenime vis dar labai stipriai dominuoja iškastinis kuras, tačiau keliami tikslai tvaresniai energetikai yra pakankamai aukšti ir jų įgyvendinimas yra labai smarkiai susijęs su vystomomis technologijomis. Mėginimas šiuos tikslus pasiekti per trumpą

laiko tarpą rodo, kokie aktualūs ir svarbūs šiuo metu yra alternatyvūs energijos šaltiniai, tarp jų ir kuro elementais išgaunama energija (2 pav.).



2 pav. Alternatyvių energijos šaltinių taikymas praktiniam naudojimui [11-17].

Dalis atsinaujinančių šaltinių, tokių kaip saulės ar vėjo energija, yra priklausomi nuo sezono, meteorologinių sąlygų, todėl tai vienas pagrindinių trūkumų, kad energija yra išgaunama nepastoviai ir nevienodu kiekiu. Šią problemą bandoma spręsti ieškant būdų pasaugoti didelius kiekius energijos, kada yra pagaminama jos daugiau, tam reikalingos didelės talpos baterijos. Šiuo atžvilgiu kuro elementai yra pranašesni, nes jų veikimas nepriklauso nuo klimatinės sąlygų, o ir pagamintas perteklius gali būti kaupiamas baterijose kaip šiuo metu ir yra su naujausiais vandenilio kuro elementais varomais automobiliais (pvz.: Toyota Mirai), kurių Jungtinėse Amerikos Valstijose skaičius išaugo iki daugiau nei 15500 vnt., lyginant su 2019 m. – 6500 vnt.

Taigi, kuro elementai yra unikalūs tuo, kad jie turi didelį pritaikymo galimybių spektrą, nes pirmiausia jie gali naudoti įvairių kurą ir žaliavas ir taip gaminti energiją nuo didelių jėgainių ir jų sistemų iki mažų prietaisų kaip nešiojami kompiuteriai ar energijos reikalingos dirbtiniams organams tiekimas. Kuro elementų tyrimai ir tobulinimas yra svarbi sritis, nes turi keletą pranašumų prieš tradicinio vidaus degimo technologijas. Kuro elementai turi didesnę efektyvumą nei tradiciniai vidaus degimo varikliai ir jie tiesiogiai cheminę energiją verčia į elektros energiją, kur efektyvumas siekia 60%. Taip pat kuro elementai priklausomai nuo kuro turi žemesnes šiltnamio efektą keliančių dujų emisijas arba visai jų neturi, nes vandenilio kuro elementuose gaunamas šalutinis produktas yra tik vanduo. Kuro elementai savo veikimo metu turi mažiau judančių dalių, ko pasekoje yra lengvesnė jų eksploatacija,

tačiau ilgaamžiškumo problema išlieka, norint juos taikyti praktikoje [18]. Nepaisant visų paminėtų kuro elementų privalumų, jie turi ir trūkumų, kurie neleidžia jų plačiai taikyti praktikoje. Kuro elementai dažniausiai yra naudojami integruotose hibridinėse sistemose, kurias sudaro tarpusavyje apjungti kuro elementai ir baterijos. Tokios sistemos integruotos į automobilius susiduria su pakankamai sudėtingomis aplinkos sąlygomis: temperatūra, drėgme, ore esančiomis priemaisomis, žemomis aplinkos temperatūromis šaltuoju metų laiku, vibracijomis, kurios gali pagreitinti kuro elementų sistemos komponentų degradaciją [19, 20, 21].

Kuro elementai yra pakankamai universalūs, todėl jų taikymo galimybės yra labai plačios, tačiau aukštos kainos ir lėtai auganti paklausa, infrastruktūros trūkumas - stabdo susidomėjimą ir konkurencingumą. Pagrindinės problemos, kodėl kaina yra didelė – taurieji metalai, tokie kaip platina (Pt), yra naudojami katalizatoriais kuro elementuose, kas yra viena esminių kuro elemento sudedamųjų dalių. Todėl mokslininkų ir tyrėjų komandų tikslas yra sukurti katalizatorius, kuriuose būtų kuo mažiau brangiųjų metalų, tačiau kuro elementų efektyvumas dėl to nenukentėtų. Kuro elementai turi būti konkurencingi savo kaina, norint konkuruoti prekyboje su kitais esamais ar būsimais produktais [22]. Žemiau pateiktame kuro elementų sistemų kainų modelyje matome, kad nepaisant augančios produkcijos apimčių, didžiąją kuro elementų sistemų kainos dalį sudaro išlaidos medžiagoms, tai yra apie 60% gamybos kainos [23] (3 pav.):

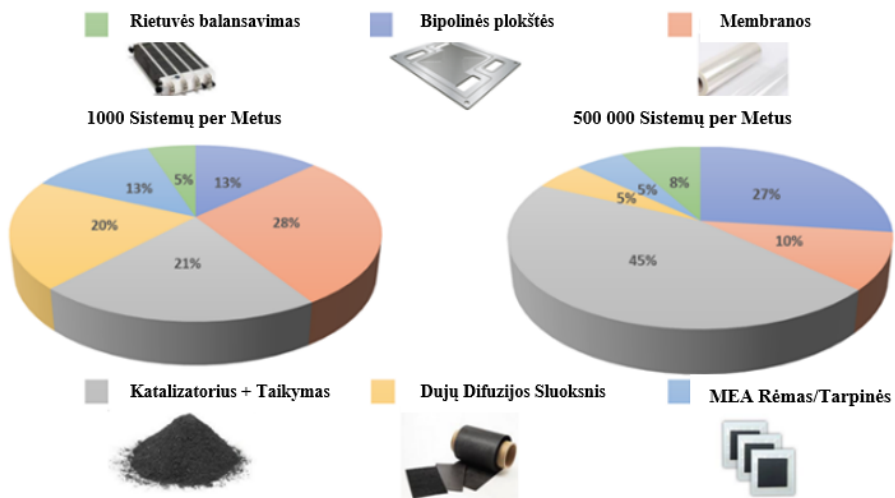


3 pav. Kuro elementų sistemų kainų priklausomybė nuo pagamintų sistemų skaičiaus per metus [23].

Mokslininkų atliktuose skaičiavimuose parodytas santykinis gamybos ir sunaudojamų medžiagų išlaidų pasiskirtymas gamybos kaštuose.

Modeliuojant buvo nustatyta, kad pagamins 30000 kuro elementų sistemų per metus, tikslinė jų kaina būtų 395 Eur/kW. Šie gamybos kiekiai sutampa su Toyota kompanijos 2020 m. paskelbtais duomenimis, kur gamintojas sekančiais metais planavo pagaminti 30000 kuro elementų sistemų antros kartos Toyota Mirai automobiliams [24]. Taip pat iš pateiktos priklausomybės matyti, kad staigiausias pokytis kainoje yra tik tarp produkcijos dydžio nuo 500 vienetų iki 2500 vienetų per metus, toliau gamybos kainos pokytis nėra toks staigus. Žinoma, šiuo metu gaminama produkcija daugeliu atveju yra ties mažesnėmis gamybos apimtims, todėl ne tik medžiagų kainos neleidžia sumažinti produktų kainos, bet ir per mažos gamybos apimtys neleidžia jų atpiginti. Todėl tai dar vienas faktorius, dėl kurio yra svarbi technologinė pažanga, leisianti sumažinti produkcijos kaštus ir leisianti pradėti masinę gamybą.

Didelis dėmesys yra skiriamas kuro elementų sistemų gamybos išlaidų sprendimui. 4 paveiksle pavaizduotos kuro elementų sistemoms reikalingų medžiagų kainos dalis procentine išraiška.



4 pav. Kuro elementų sistemų medžiagų kainos sudedamosios dalys priklausomai nuo pagaminamų sistemų skaičiaus per metus [25].

Galima pastebėti, kad ženkliai padidinus gamybos apimtį, keičiasi išlaidų dalies dinamika. Kuro elementų komponentų kainos pokytis priklauso nuo jų jautrumo gamybos apimtims. Matome (4 pav.), kad katalizatoriaus dalis gamybos kaštuose didėjant apimtims net padidėja, nuo to kai esant pagaminama tik 1000 sistemų per metus, tai sudaro šiek tiek mažiau nei ¼ sistemos kainos. O tuo tarpu pagaminant 0,5 milijono sistemų kaštai

katalizatoriui išauga iki 45% sistemos kainos t. y. praktiškai pusę sistemos kainos sudaro katalizatorius, jo gamyba ir pritaikymas kuro elementų sistemai. Toliau kuro elementų gamyboje yra reikalingos specialios medžiagos, pvz., membranos, dujoms pralaidžios medžiagos, yra jautrios gamybos apimtims, todėl matomas didelis sąnaudų sumažėjimas (atitinkamai nuo 28% iki 10% ir nuo 20% iki 5%), vadinasi tam tikrų medžiagų naudojimo kaštai gali sumažėti, didinant gamybos apimtį, tai yra jos bus produktyviau ir pilniau išnaudotos, nei tik gaminant kelis vienetus. Kitų gamybos komponentų kaštų dalis nuo gamybos apimčių taip stipriai nepriklauso.

Taigi matome, kad didėjant kuro sistemų gamybos apimtims, pagrindinę dalį sudaro katalizatorius ir jo pritaikymas sistemai. Platinos, platinos lydinių, platinos-rutenio, paladžio katalizatoriai yra klasikiniai katalizatoriai naudojami kuro elementų sistemose. Dažniausiai šie katalizatoriai yra nusodinami ant anglies. Tokie katalizatoriai naudojami įvairioms reakcijoms pagreitinti ir yra naudojami kaip katodo ar anodo medžiagos kuro elementuose. Pavyzdžiui, deguonies redukcijos reakcijai, vykstančiai ant katodo, reikia pakankamai didelių platinos įkrovų, kurios gali siekti $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$, o vandenilio oksidacijos reakcijai ant anodo užtenka nedidelių įkrovų, kurios siekia $0,05\text{--}0,1 \text{ mg cm}^{-2}$. Žinoma, katalizatorių įkrovos kinta ir priklauso nuo kuro elementų tipo ir jų taikymo.

Kuro elementų elektrodai yra kompleksinės struktūros ir jie atlieka funkcijas [26]:

- užtikrina stabilų paviršių tarp reaguojančių dujų ir elektrolito;
- katalizuoja reakcijas;
- leidžia judėti elektronams iš arba į reakcijos vietas.

Reikšminga ir svarbi problema kuro elementuose yra paviršiaus kontroliavimas tarp dujų fazės, elektrolito ir elektrodo, dar vadinama „trijų fazių riba“. Taigi, ši fazių riba yra kritinė ir nuo jos priklauso geras katalizatoriaus veikimas ir ilgaamžiškumas. Dėl to katalizatoriaus porėtumas ir paviršiaus drėkinimas privalo būti labai preciziškai sureguliuotas ir pritaikytas, nes turi didelę įtaką fazininei ribai.

Kuro elementai yra klasifikuojami pagal tai kokį elektrolitą ir kurą juose ketiname naudoti, nepaisant jų specializavimosi, pagrindinės rūšys yra [27]:

- Šarminiai kuro elementai (AFC);
- Protonų mainų membranos kuro elementai (PEMFC):
 - o Tiesioginiai metanolio kuro elementai (DMFC);
 - o Tiesioginiai etanolio kuro elementai (DEFC)
 - o Tiesioginiai skruzdžių rūgšties kuro elementai (DFAFC);
- Fosforo rūgšties kuro elementai (PAFC);
- Lydytų karbonatų kuro elementai (MCFC);

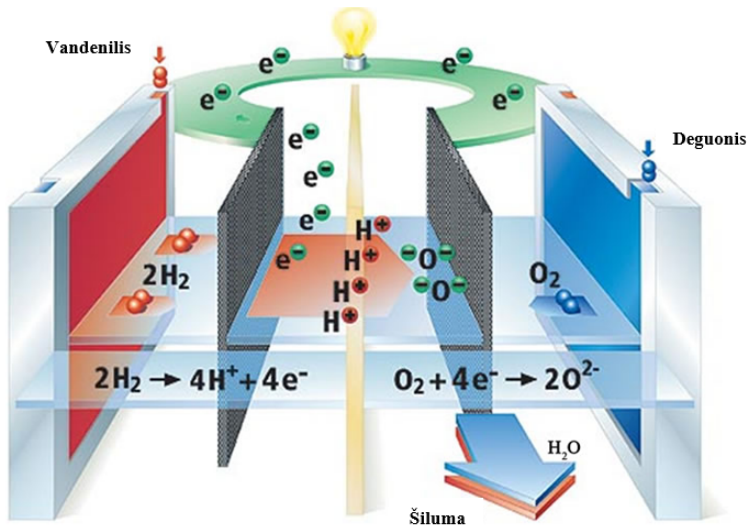
- Kietojo oksido kuro elementai (SOFC).

Kuro elementai taip yra klasifikuojami pagal tai, kokios yra jų darbinės veikimo temperatūros. Žemos veikimo temperatūros yra tarp 50 ir 250 °C, kuriose dirba AFC, PEMFC ir PAFC, o aukštose – tarp 650 – 1000 °C dirba MCFC ir SOFC [28].

1.2. Protonų mainų membranos kuro elementai

Protonų mainų membranos kuro elementai (PEMFC) naudoja kietą polimerinę membraną (Teflono tipo), kuri leidžia keistis jonais tarp dviejų porėtų elektrodų. Tokia membrana yra puiki protonų laidininkė ir elektronų izoliatorė. Veikimo temperatūros, kuriose dirba PEMFC, yra pakankamai žemos ir yra apie 100 °C. PEMFC privalumai yra didesnis galios tankis, galimybė naudoti skirtingus kurus, mažos emisijos, gali būti moduluojamas ir didinamas arba mažinamas galingumas pagal tai kokios galios kuro elementų reikia. Taip pat PEMFC pasižymi greitu paleidimo laiku, kas yra reikalinga transporto priemonėms, kurios reikalauja greito atsako laiko energijai gauti. Galiausiai šie kuro elementai pasižymi savo tyliu darbu ir yra pakankamai lengvi [29]. Žema darbinė temperatūra daro šią kuro elementų technologiją patrauklią ir konkurencingą keliose srityse: nešiojami kompiuteriai, elektriniai paspirtukai ir dviračiai, bei automobiliai. Didžiausi PEMFC trūkumai yra tai, kad jų efektyvumas siekia 40–45% ir juose naudojami brangūs platinos katalizatoriai. Todėl tyrėjų tikslas dirbant su PEMFC yra kuo labiau sumažinti Pt katalizatoriaus kiekius, tobulinant ir kuriant medžiagas, kurios yra pigesnės ir gali būti alternatyva pakeisti Pt katalizatorius [30].

PEMFC veikimo koncepcija yra schematiškai parodyta 5 paveiksle [31]. Į kuro elementą yra paduodamas kuras (dažnu atveju vandenilis) ir oksidantas (oras arba deguonis).



5 pav. Protonų mainų membranos kuro elemento veikimo schema [31].

Pats kuro elementas susideda iš protonams laidžios membranos ir ją iš abiejų pusių supančių anodo ir katodo, visos trys dalys yra vadinamos membranos-elektrodo kompleksas (MEA). Šis kompleksas yra papildomai užsandarinamas naudojant tarpines ir yra apsuptas iš abiejų pusių srovės surinkimo plokštėmis. Elektros srovė yra sukuriama elektrocheminių reakcijų metu, vykstančių ant anodo ir katodo, pvz., H_2/O_2 kuro elemente [32]:

Vandenilio oksidacijos reakcija, vykstanti ant anodo:



Deguonies redukcijos reakcija, vykstanti ant katodo:

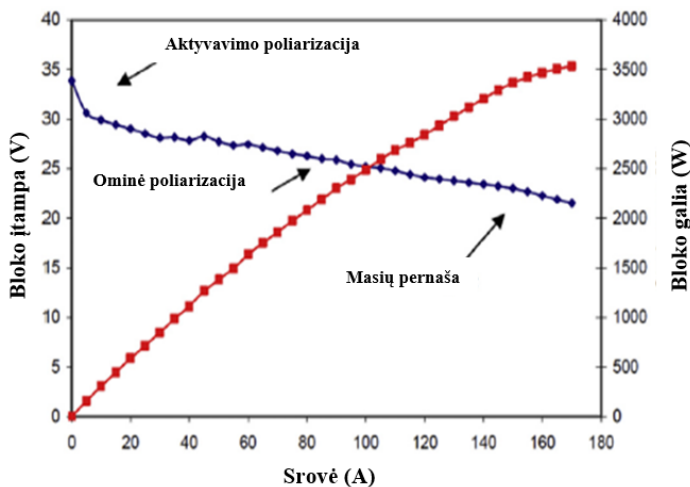


Suminė reakcijos lygtis:



Vandenilio molekulės yra oksiduojamos ant anodo katalizatoriaus paviršiaus ir pasidalina į protonus ir elektronus (1 reakcijos lygtis). Tuo tarpu deguonies molekulės ant katodo reaguoja su protonais, kurie praėjo protonams laidžią membraną, ir grandine į katodą tekančiais elektronais, taip suformuojant vandens molekules (2 reakcijos lygtis).

Protonų mainų membrana arba kietoji polimerinė elektrolito medžiaga yra protonams laidī polimerinė medžiaga, tačiau nepralaidi tiek dujoms, tiek elektronams ir jomis dažniausiai yra naudojamos tokios medžiagos kaip perfluorsulfoninė rūgštis (PSFA) arba Nafion, kurios yra puikios medžiagos užtikrinti protonų pralaidumą, bei mažinančios dujų ir elektronų pralaidumą, taip sumažinančios grandinės trumpo jungimosi galimybę. Darbinės tokių membranų temperatūros yra apie 80-90 °C. Teoriškai vieno H₂/O₂ kuro elemento atviros grandinės sąlygomis įtampa yra 1,23 V, tačiau prijungus apkrovą, elemento darbinė įtampa sumažėja ir dažniausiai yra apie 0,6 – 0,7 V. Įtampos praradimą sukelia keletas veiksnių: aktyvacijos poliarizacija, kuri sukelia lėtų elektrocheminių reakcijų ant anodo ir katodo, ominės poliarizacijos praradimų, kurie sukeliami vandenilio ar elektronų užtrumpinimo grandinėje, masių transporto poliarizacijos, kuri sukelia vandenilio ir deguonies koncentracijų gradientų ant abiejų elektrodų, kai reaguojančios medžiagos labai greitai sunaudojamos ir tuo būdu ominiai įtampos praradimai yra sukeliami dėl vidinio kuro elemento pasipriešinimo. Poliarizacijos ir masių transporto įtaka kuro elementų bloko įtampai atvaizduoda 6 paveiksle. Didesnės srovės gali būti išgaunamos kuro elemente, didinant elektrodų-katalizatorių aktyvų paviršiaus plotą [32–33].



6 pav. Kuro elementų poliarizacijos kreivių charakteristikos [33].

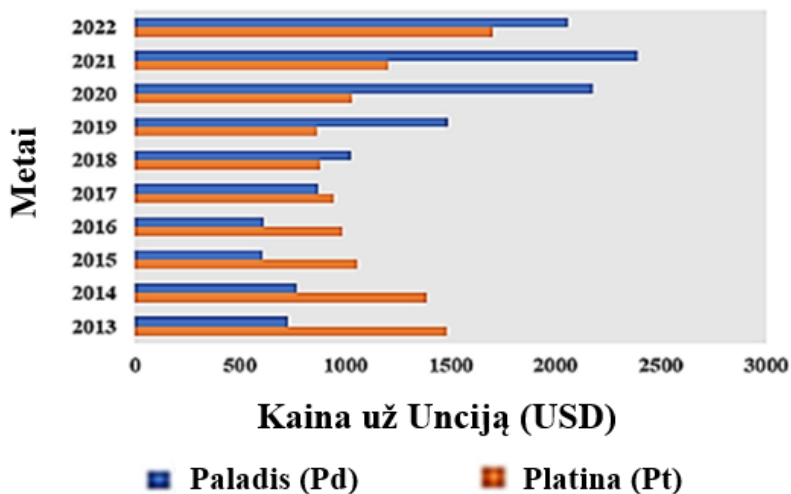
1.3. Skruzdzių rūgštis/formiato kuro elementai

Skruzdzių rūgštis/formiato pagrindu sukurtų kuro elementų (DFAFC/DFFC) praktinis pritaikymas plačiu mastu yra rimtas iššūkis, nes trūksta nebrangių ir

patvarių medžiagų, galinčių veiksmingai katalizuoti anodines oksidacijos reakcijas. Perspektyviomis katalizatorių medžiagomis yra laikoma Pt ar Pt grupės elementai [34, 35]. Vis tik pastaruoju metu Pd ir Pd pagrindu pagaminti katalizatoriai yra plačiausiai ištirti ir šiuo metu laikomi pažangiausiai ir moderniausiai elektrokatalizatoriais skruzdžių rūgšties/formiato oksidacijos reakcijai (FAR/FOR), ypač dėl jų didelio katalitinio aktyvumo ir gero paviršiaus atsparumo paviršiaus apnuodijimo rūgštinėje bei šarminėje terpėse [36, 37]. Jungiant Pd su kitais metalais ar tų metalų nanodalelėmis, pavyzdžiui: Ag [38, 39], Cu [39, 40], Ni [38], CeO₂ [41], In [42], ir B [43] pagerėja katalizatorių savybės, o kartu sumažinama jų kaina. Tam tikrais atvejais, ypač esant šarminėms sąlygoms, Pd pagrindu pagaminti katalizatoriai yra aktyvesni ir tolerantiškesni paviršiaus apnuodijimui anglies monoksidu (CO) nei Pt pagrindu pagaminti katalizatoriai [44]. Tačiau nepakankamas šių katalizatorių stabilumas lieka viena pagrindinių problemų. Tuo tarpu Pt pagrindu pagamintiems katalizatoriams yra skiriama mažiau dėmesio FOR tyrimuose. Norint sumažinti Pt pagrindu pagamintų katalizatorių kainą ir pagerinti jų veikimą, reikia toliau plėtoti šios srities mokslinius tyrimus, siekiant pagaminti katalizatorius, kurių paviršius būtų kuo mažiau apnuodijamas tarpiniais naudojamu kuro oksidacijos produktais, ypač CO. Pagrindinė problema, kad naudojant Pt katalizatorius yra tarpinio reakcijos produkto CO susiformavimas ir Pt paviršiaus užteršimas, t.y. apnuodijimas. Viena veiksmingiausių priemonių šiuo metu norint įveikti paminėtus trūkumus yra Pt įkrovų mažinimas ir nanostruktūrizuotų medžiagų, turinčių Pt, kūrimas, siekiant išnaudoti Pt masės aktyvumą ir stabilumą. Dekoruojuojant ir/ar modifikuojant katalizatorius, galima pasiekti geresnį atsparumą katalizatoriaus apnuodijimui pašaliniais reakcijos produktais [45, 46]. Kitas būdas pagerinti Pt elektrokatalizę – kontroliuoti tirpalų/elektrolitų rūgštingumą, stengiantis išlaikyti nedidelę FA koncentraciją ir/ar didelę formiato koncentraciją, kas sumažina adsorbuoto FA tūrį ant katalizatoriaus. Tokiu būdu yra prisidedama prie mažesnio Pt apnuodijimo lygio adsorbuotu CO. Kita vertus, mažinant FA koncentraciją, mažėja ir srovės tankio vertės, vykstant FA oksidacijai. Taip pat yra žinoma, kad laisvas formiatas skatina anodinę oksidaciją tiesioginiuose formiato kuro elementuose ir sumažina katalizatoriaus paviršiaus apnuodijimą [47]. FOR demonstruoja greitesnę reakcijos kinetiką, žemesnę perteklinį potencialą ir mažesnę anodinio katalizatoriaus apnuodijimą šarminėje terpėje nei rūgštinėje [48–49].

Galvojant apie lydinų formavimą ir skirtingų medžiagų panaudojimą, svarbu atkreipti dėmesį į tai, kad ir tauriųjų metalų kaina gali pakankamai skirtis. Dar 2013 metais Pt vienos uncijos kaina buvo 1500 \$, kai tuo tarpu Pd uncijos kaina buvo 700 \$ (7 paveikslas).

Paladžio ir Platinos Vidutinė Kaina už Unciją (USD)



7 pav. Vidutinė Pt ir Pd kaina nuo 2013 iki 2022 metų doleriais už unciją [50].

Tačiau per paskutinius 10 metų Pd kaina išaugo apie 315%, kai tuo tarpu Pt kaina buvo net 20% sumažėjusi [50]. Tokį stipriai pastebimą kainų pasikeitimą nulėmė išaugęs Pd poreikis automobilių pramonėje. Sumažėjęs Pt poreikis susijęs su jos panaudojimu kuro elementais varomuose automobiliuose, nes jų rinka ir prekyba nėra labai stipriai auganti. Kuro elementais varomi automobiliai varžosi ne tik su iškastiniu kuro varomais automobiliais, bet ir automobiliais kurie varomi įkraunamomis baterijomis [51]. Geopolitinė ar ekonominė situacija pasaulyje (pvz., COVID-19), ar nestabili politinė situacija valstybėse, užsiimančiose išgaunamų tauriųjų metalų tiekimu ir prekyba, pvz., Rusija, įtakoja platinos grupės metalų svyruojančią kainą [52, 53].

Norint komercializuoti kuro elementų technologijas yra būtina atsižvelgti į kiekvieną komponentą, kuris dalyvauja jų kūrimo ir tobulinimo procese, o ypač katalizatorius, kurie yra kertinis akmuo kuro elemente. Paspartinėti DFAFC/DFFC gamybos išlaidų mažinimą ir taikymą praktikoje galima pasiekti, kombinuojant technologijų inovacijas, optimizuojant procesus ir kuriant strateginius partnerystės santykius. Pagrindiniai strateginiai veiksmai, kurie gali padėti sumažinti gamybos išlaidas ir pagreiti DFAFC/DFFC technologijų plėtrą ateityje:

- Gerinti gamybos efektyvumą. Tai gali būti pasiekta, naudojant gamybos automatizaciją, optimizuojant tiekimo grandines ir

taikant pažangias gamybos technikas, tokias kaip pavyzdžiui 3D spausdintuvai.

- Optimizuojant medžiagų pasirinkimą. Kuro elementų gamybai naudojamų medžiagų kaina yra svarbus veiksnys plėtojant technologiją. Yra būtina ieškoti alternatyvių medžiagų, kurios leistų sumažinti bendras gamybos išlaidas.
- Bendradarbiavimas ir partnerystė. Tai gali apimti ir partnerystės santykius su kitomis įmonėmis, kurios dirba FC pramonėje, ir santykiai su akademinėmis ir vyriausybėmis institucijomis dirbant ties tyrimais. Šie bendradarbiavimo santykiai gali leisti pakelti išteklius ir ekspertines žinias į aukštesnį lygį, taip sumažinant išlaidas ir greitinant technologijos plėtrą.
- Investicijos į tyrimus ir plėtrą. Investavimas į tyrimus ir plėtrą gali padėti pagerinti KE technologijos efektyvumą ir našumą. Taip pat padėti atrasti naujus būdus sumažinti išlaidas, kas apimtų tyrimus naujoms medžiagoms, gamybos technologijas ir sistemų projektavimą.
- Skatinti valstybių vyriausybių paramą. Investicijų skatinimas padėtų gauti finansavimą. Sumažinti reguliavimo kliūtis, kurios leistų kurti palankesnes sąlygas KE vystymui.

Taip apjungiant visas šias strategijas į visumą, yra įmanoma tikėtis proveržio KE gamyboje ir pagreitinti DFAFC/DFFC taikymo praktikoje galimybes.

1.4. Katalizatorių formavimo metodai

Katalizatorių formavimui yra naudojami įvairūs metodai. Paruošimo metodai įtakoja katalizatorių aktyvumą, nes formavimo metu gali susidaryti skirtingos struktūros, morfologijos ir dydžio medžiagos. Dažniausiai pasitaikantys metodai naudojami katalizatorių sintezei: adsorbcijos, koloidų, impregnavimo, cheminės redukcijos, cheminio garų nusodinimo, galvaninio pakeitimo, elektrocheminio nusodinimo, švitinimo mikrobangomis [54, 55]. Kiti įtakojantys katalizatorių gaminimą veiksniai: sintezės temperatūra, tirpiklio pasirinkimas ir sintezei naudojamų medžiagų cheminės savybės.

Norint suformuoti dideliu aktyvumu pasižyminčius katalizatorius yra svarbu tinkamai parinkti pagrindą. Nuo pagrindo pasirinkimo priklauso katalizatoriaus kaina, taip pat kaip pavyks išvysti elektrodo paviršių norimai cheminei reakcijai katalizuoti. Dažniausiai katalizatorių pagrindu yra naudojami:

- Anglis. Anglis yra labai plačiai paplitusi pagrindu naudojama medžiaga katalizei. Pagrindinės anglinės medžiagos naudojamos katalizatorių gamybai: aktyvuota anglis, anglies nanovamzdeliai, grafitas, grafenas, juodoji anglis (ang. Carbon black). Šios medžiagos pasižymi dideliu paviršiaus plotu, žema kaina, geru ir apibrėžtu porų pasiskirstymu, cheminiu stabilumu, tiek šarminėje, tiek rūgštinėje terpėse [56–58].
- Aliuminio oksidas (Al_2O_3). Viena labiausiai paplitusių medžiagų, kuri naudojama kaip pagrindas katalizatoriams. Medžiaga, kuri pasižymi dideliu paviršiaus plotu, terminiu stabilumu, mechaniniu tvirtumu ir žema kaina. Pagrindė naudojama katalizei: naftos perdirbime (katalizinis krekings), heterogeninėje katalizėje, katalizuoti oksidacijos reakcijas, ypač su organiniais junginiais [59–61].
- Silicio dioksidas (SiO_2). Dar viena medžiaga, kuri taip pat gali būti panaudojama katalizatorių pagrindu, nes pasižymi dideliu paviršiaus plotu, stabilumu, inertiškumu ir nedidele kaina. Naudojama kataliziniame hidrinime, hidrokrekinge, krekinge, oksidacijos reakcijose [62–64].
- Metalų oksidai. Metalų oksidai tokie kaip cerio oksidas (CeO_2) ir cirkonio oksidas (ZrO_2) yra naudojami kaip katalizatorių pagrindas dėl unikalių savo savybių, mechaninio atsparumo, terminio ir cheminio stabilumo, deguonies kaupimo galimybių (vakancijų) ir suderinamumo su kitomis medžiagomis [65, 66].
- Metaliniai padėklai. Nikelio (Ni), vario (Cu), geležies (Fe) ir kiti metalai bei jų oksidai yra naudojamos medžiagos kaip padėklai įvairiuose katalizatoriuose. Dažnu atveju metalai tokie kaip Ni ir patys pasižymi kataliziniu aktyvumu ir savybėmis, kurių reikia katalizuoti tam tikras chemines reakcijas. Kitos savybės: stabilumas, selektyvumas, universalumas, sinergija su kitais metalais ir žinoma žemesnė medžiagų kaina. Pagrindinės sritys, kuriose yra naudojami metalų ir jų oksidų padėklai yra hidrinimo ir oksidacijos reakcijos [67-69].

Tradiciniai katalizatorių formavimo principai yra taikomi, siekiant pagerinti jų atsparumą paviršiaus apnuodijimui ir pagerinti paviršiaus nusivalymą. Yra naudojamos pagrindiniai šios dvi strategijos. Pirmoji, kai Pt yra apjungiamas su kitais metalais, tokiais kaip: Ni [70, 71], Au [72], Bi [73, 74], Sb [75] ir Rh [76], siekiant sumažinti CO adsorbciją ant Pt paviršiaus.

Antroji, kai su Pt yra formuojami dariniai, kur Pt jungiama su oksofiliniais pereinamaisiais metalais ar tų metalų oksidais, tokiais kaip – NiO_x [77, 78], CoO_x [79], Cu₂O [80], FeO_x [81], MnO_x [82, 83] ir SnO₂ [84]. Šiuo būdu adsorbuoto CO pasišalinimas nuo Pt paviršiaus yra skatinamas per bifunkcinį mechanizmą, esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms, kai paviršius yra praturtinamas deguonies turinčiais junginiais. Oksofilinių junginių, įskaitant ir Ni-oksi junginius, buvimas katalizatoriuje palengvina vandens elektrocheminę disociaciją, susidarant OH⁻ jonams ir esant daug neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms, lyginant su elektrodo potencialo vertėmis ant grynos Pt elektrodo, reikalingomis susidaryti OH⁻ jonams [79, 85–87]. Be to, katalizatoriaus atsparumą apnuodijimui taip pat įtakoja vykstanti Ni ir NiO oksidacija per Ni(OH)₂, susidarant β-NiOOH junginiams, kurie yra atsparūs apnuodijimui ir veikia kaip katalizinis mediatorius per grįžtamąją Ni(II) ir Ni(III) redokso reakciją, taip užtikrinant ir palengvinant krūvio pernašą FA oksidacijos reakcijos metu [79]. Ni oksidų ir/ar hidroksidų turintys katalizatoriai yra patrauklūs dėl jų žemos kainos, draugiškumo aplinkai ir gausaus paplitimo gamtoje. Literatūroje yra pateikti katalizatoriai, nusodinant Pt kristalitus ant komercinių Ni kietųjų putų padėklų, naudojant galvaninio pakeitimo metodą [88]. Tokie pagaminti 3D elektrodai dėl didelio paviršiaus ploto bei tarpusavio veikimo (sinergetinio efekto), kuris stebimas tarp Pt nanodalelių ir naudojamo padėklo (šiuo atveju Ni) yra potencialūs kandidatai veiksmingai katalizei vykdyti. Unikali trimatė struktūra turi daug privalumų ją naudojant kartu su tauriaisiais metalais. Todėl Ni kietosios putos su ypatinga erdvine struktūra pasižymi puikiu laidumu ir yra sėkmingai naudojamos kaip padėklas, ruošiant katalizatorius įvairioms elektrocheminėms reakcijoms, tokioms kaip: vandenilio išskyrimas [89], vandens skaidymas šarminėje terpėje [90], tiesioginė amoniako oksidacija [91], metanolio oksidacija [92], etanolio oksidacija [93], natrio borohidrido hidrolizė [94], hidrazino oksidacija [95], karbamido oksidacija [96]. Tačiau nepavyko rasti tyrimų apie Ni kietųjų putų, juo labiau modifikuotų Pt dalelėmis, naudojimą FA oksidavimui.

2. EKSPERIMENTŲ METODIKA

2.1. Medžiagos, reagentai ir tirpalai

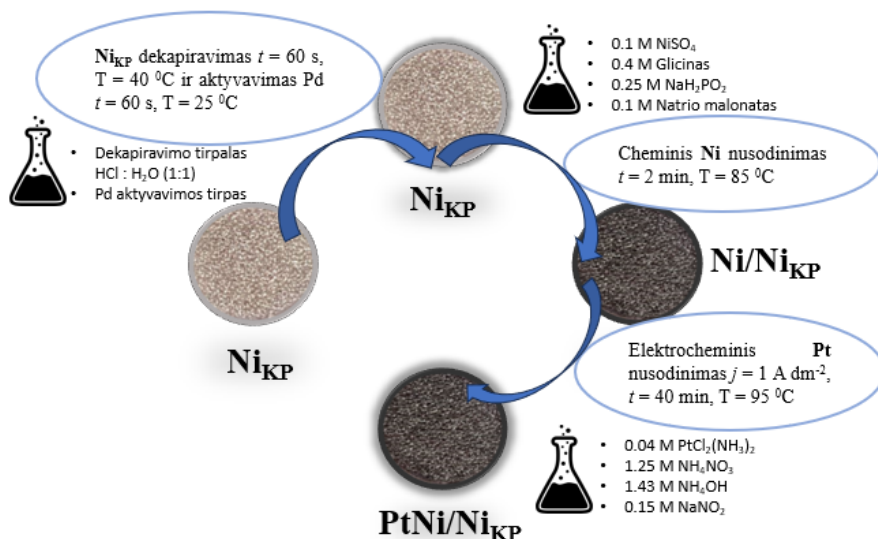
Darbe buvo naudotos šios medžiagos:

- Druskos rūgštis, HCl (35 – 38 %, Reachem Slovakia S.r.o.);
- Sieros rūgštis, H₂SO₄ (96 %, Chempur);
- Natrio hidroksidas, NaOH (99 %, Chempur);
- Skruzdžių rūgštis, HCOOH (85%, Penta);
- Glicinas, C₂H₅O₂N (99%, Reachem);
- Nikelio sulfatas, NiSO₄·6H₂O (99%, Alfa Aesar);
- Paladžio chloridas, PdCl₂ (59,5% Pd, Alfa Aesar);
- Natrio hipofosfitas, NaH₂PO₂·H₂O (97%, Alfa Aesar);
- Natrio malonatas, CH₂(COONa)₂ (98%, Alfa Aesar);
- Platinos (II) dichlorodiaminas, Pt(NH₃)₂Cl₂ (99%, Sigma-Aldrich);
- Amonio nitratas, NH₄NO₃ (98%, Sigma-Aldrich);
- Natrio nitritas, NaNO₂ (99%, Sigma-Aldrich);
- Amoniakinis vanduo, NH₃·H₂O (28–30%, Chempur);
- Etanolis, C₂H₅OH (96%, Sigma-Aldrich);
- Nikelio kietosios putos (porų tankis 20 porų cm⁻¹, medžiagos tankis 0,45 g cm⁻³, storis 1,6 mm, Zhenjiang Global Industrial Components Trading Co., Ltd.)

Visi naudoti reagentai buvo ypatingo švarumo. Tirpalų ruošimui naudotas triskart distiliuotas vanduo, kurio varža 18,2 MΩ cm⁻¹.

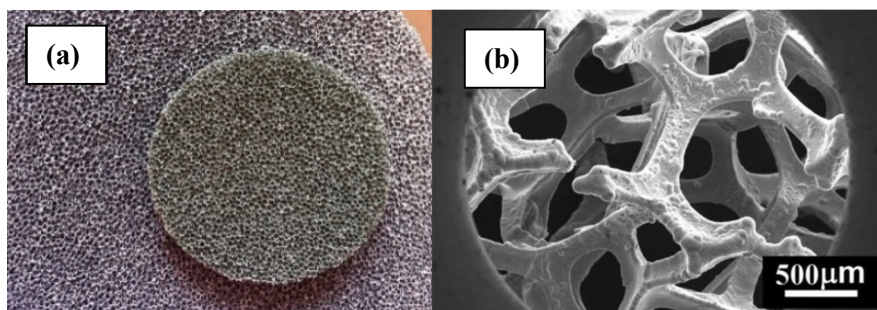
2.2. PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus formavimas

PtNi/Ni_{KP} katalizatorius buvo susintetintas, naudojant cheminį Ni ir elektrocheminį Pt nusodinimą ant Ni_{KP}. PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus sintezei naudojamų reakcijos mišinių sudėtis ir sintezės sąlygos pavaizduoti 8 paveikslo schemoje.



8 pav. PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus formavimo schema.

Kaip padėklas PtNi katalizatoriaus nusodinimui buvo naudojamos Ni_{KP}, kurių porų tankis 20 porų cm⁻¹, medžiagos tankis 0,45 g cm⁻³, o storis 1,6 mm. 9 paveiksle pateiktas Ni_{KP} padėklo vaizdas (a) ir jo SEM nuotrauka (b).



9 pav. (a) Ni_{KP} padėklo nuotrauka ir (b) jo SEM nuotrauka.

Ni ir PtNi sluoksnių nusodinimui buvo naudoti apvalios formos ($d = 1$ cm) Ni_{KP} padėklo pavyzdžiai, kurių geometrinis plotas buvo 2,45 cm². Iš pradžių Ni_{KP} padėklas buvo pamerkiamas į tūriniu santykiu (1:1 tūr.)

praskiestą HCl 40 °C temperatūros tirpalą 60 s, praplaunamas dejonizuotu vandeniu. Tada apdorotas padėklas buvo aktyvuojamas 0,5 g l⁻¹ PdCl₂ tirpale 60 s, kad ant jo paviršiaus susidarytų kataliziškai aktyvūs Pd centrai. Aktyvuotas Pd paviršius nuplaunamas dejonizuotu vandeniu ir įmerkiamas į nikeliavimo tirpalą. Nikeliavimo tirpalo sudėtis: 0,4 M NiSO₄, 0,4 M glicino, 0,25 M NaH₂PO₂, 0,1 M CH₂(COONa)₂. Tirpalo pH buvo lygus 8, o koregavimui buvo naudojamas 10 M NaOH tirpalas. Cheminio Ni dangos nusodinimo trukmė – 2 min, darbinė temperatūra – 85 °C.

Pt sluoksnis buvo nusodinamas ant Ni/Ni_{KP} paviršiaus elektrocheminiu būdu. Nusodinimas buvo vykdomas termostatuojamoje celėje, katodu naudojant Ni/Ni_{KP}, o anodu – nerūdijančio plieno plokštelę. Siekiant nustatyti optimalias Pt nusodinimo sąlygas ant Ni_{KP} padėklo, buvo atlikta eilė eksperimentų, naudojant įvairios sudėties platinavimo elektrolitus bei nusodinimo parametrus – srovės tankį, laiką. Buvo nustatytos optimalios Pt nusodinimo sąlygos. Platinavimo tirpalo sudėtis: 0,04 M PtCl₂(NH₃)₂, 1,25 M NH₄NO₃, 1,43 M NH₃·H₂O, 0,15 M NaNO₂. Tirpalo pH – 8. Pt nusodinimo trukmė – 40 min, darbinė temperatūra – 95 °C, srovės tankio vertė – 1 A dm⁻².

2.3. Katalizatorių paviršiaus charakterizavimas

Susintetintų katalizatorių elektroninei būsenai ir kompozicijai analizuoti buvo naudojama Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija (XPS). Tam buvo naudojamas rentgeno fotoelektronų spektrometras AXIS Supra+ (Kratos Analytical, Manchester, UK, 2019) su monochromatinių rentgeno spindulių šaltiniu su Al anodu (K α = 1486.6 eV). Bazinis slėgis kameroje analizės metu buvo mažesnis nei 1 × 10⁻⁸ mbar. Taip pat buvo naudojamas krūvio neutralizatorius, turintis žemos energijos elektronų šaltinį. Kiekvieno mėginio tyrimo spektrai buvo užfiksuoti esant 80 eV praėjimo energijai kas 1 eV. Ryšio energijos skalė buvo sukalibruota nustatant anglies smailę ties 284,8 eV. XPS matavimų duomenys buvo konvertuojami į VAMAS formatą ir apdoroti naudojant Advantage programinę įrangą (Thermo Scientific, Eas Grinstead, UK).

Morfologija ir sudėtis paruoštų katalizatorių buvo tiriami, naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą Helios NanoLab 650 kartu su rentgeno spindulių spektrometru INCAEnergy (Oxford Instruments) X-Max 20 rentgeno kvantų detektoriumi. Elementų pasiskirstymas tiriamuose katalizatoriuose buvo analizuojamas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu TM4000Plus su AZetecOne detektoriumi (Hitachi, Tokijas, Japonija).

2.4. Elektrocheminiai matavimai

Elektrocheminiai matavimai atlikti, naudojant potenciostatą Zennium (ZAHNER-Elektrik GmbH & Co. KG, Kronach, Germany) ir trijų elektrodų celę. Darbiniu elektrodu buvo naudojamas susintetintas PtNi/Ni_{KP} katalizatorius, kurio geometrinis plotas 2,45 cm². Pagalbinis elektrodu buvo naudojama platinos vielos spiralė, o palyginamuoju elektrodu – sidabro/sidabro chloridinis elektrodas (Ag/AgCl (3 M KCl)).

PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus elektrokatalizinis aktyvumas formiato oksidacijos reakcijai (FOR) šarminėje terpėje buvo įvertinamas, užrašant ciklines voltamperogramas (CVs) x M HCOOH + 1 M NaOH (kur x koncentracija nuo 0,1 iki 0,7 M) 25 °C temperatūros tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s⁻¹ greičiu nuo -0,9 V iki 0,6 V. Srovės tankio vertės (j) buvo apskaičiuojamos, išmatuotas srovės vertes dalinant iš geometrinio bandinio paviršiaus ploto.

PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus elektrokatalizinis aktyvumas skrudžių rūgšties oksidacijos reakcijai (FAR) rūgštinėje terpėje buvo įvertinamas, užrašant CVs x M HCOOH + 0.5 M H₂SO₄ (kur x nuo 0,05 iki 0,7 M) 25 °C temperatūros tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s⁻¹ greičiu nuo -0,2 V iki 1,4 V.

Elektrochemiškai aktyvus Pt paviršiaus plotas (S_{ESA}) PtNi/Ni_{KP} katalizatoriuje buvo įvertinamas, užrašant CVs 0,5 M H₂SO₄ tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s⁻¹ greičiu ir apskaičiuojant vandenilio adsorbcijos ant Pt paviršiaus krūvį (Q). Teorinis vandenilio monosluksnio susiformavimo (H_{ad}) ant Pt elektrodo krūvis (Q_H) yra 220 μC cm⁻² [97]. Elektrochemiškai aktyvus Pt paviršiaus plotas susintetintuose katalizatoriuose buvo apskaičiuojamas pagal 4 lygtį:

$$S_{ESA} \text{ (cm}^2\text{)} = Q \text{ (}\mu\text{C)} / Q_H \text{ (220 } \mu\text{C cm}^{-2}\text{)} \quad (4)$$

Visi tirpalai buvo deaeruojami prieš kiekvieną matavimą 15 minučių su azoto dujomis. Gauti rezultatai buvo apdorojami naudojantis Microsoft Excel ir SigmaPlot programomis.

Siekiant įvertinti susintetinto PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus aktyvumą skrudžių rūgšties oksidacijai rūgštinėje terpėje ir formiato oksidacijai šarminėje terpėje, išmatuotos srovės tankio vertės buvo perskaičiuotos pagal nusodintos Pt įkrovas kiekvienam katalizatoriui atskirai. Šis specifinis dydis yra vadinamas katalizatoriaus masės aktyvumu (A_m) (angl. Mass activity), kuris nusako, kiek srovės tankio vienetų tenka nusodintos Pt kiekiui (mA mg⁻¹_{Pt}) [98]. Jis apskaičiuojamas pagal 5 lygtį:

$$A_m = j / L \quad (5)$$

kur j – išmatuotas srovės tankis (mA cm^{-2}), L – Pt įkrova katalizatoriuose (mg cm^{-2}).

Taip pat išmatuotos srovės (I) vertės buvo perskaičiuotos pagal nustatytą elektrochemiškai aktyvų Pt paviršiaus plotą (S_{ESA}) kiekvienam katalizatoriui atskirai. Šis dydis dar vadinamas specifiniu aktyvumu (A_s) (angl. Specific activity) ir apskaičiuojamas pagal formulę (6 lygtis):

$$A_s = I / S_{\text{ESA}} \quad (6)$$

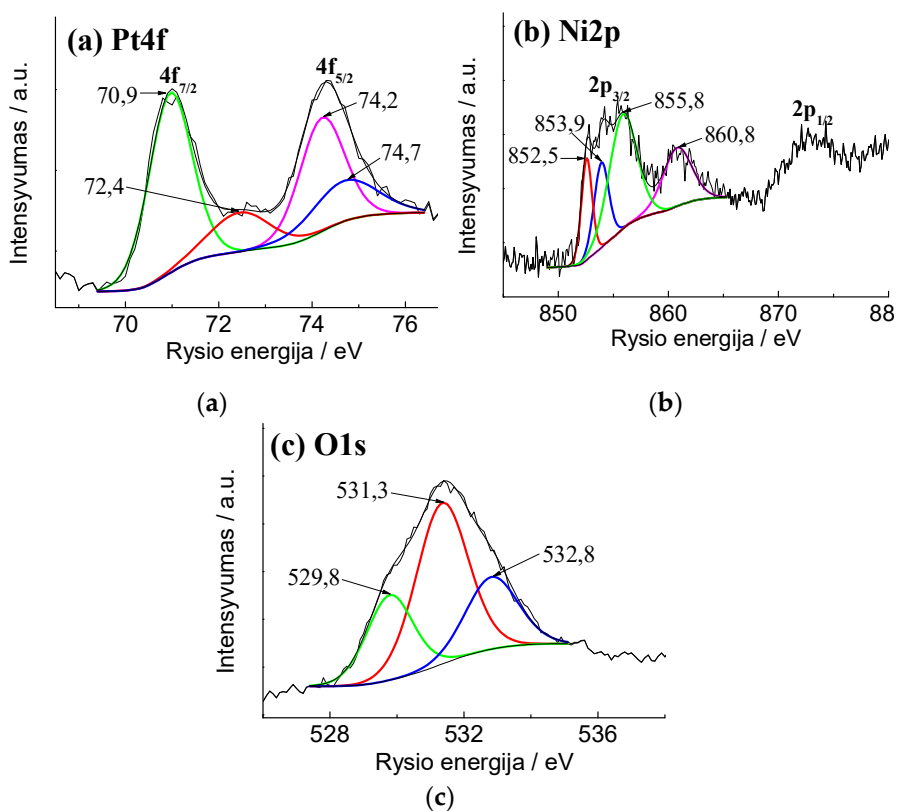
kur I – srovė (mA), S_{ESA} – elektrochemiškai aktyvus Pt paviršiaus plotas (cm^2).

3. REZULTATAI IR APTARIMAS

3.1. PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus formavimas ir savybių tyrimas

3.1.1. PtNi/Ni_{KP} gavimas ir apibūdinimas

Šiame darbe tiriamieji PtNi katalizatoriai buvo nusodinti ant Ni_{KP} padėklo paviršiaus, taikant cheminį ir elektrocheminį metalų nusodinimo metodus. Pt sluoksnis buvo nusodinamas ant Ni_{KP}, padengtų cheminio Ni sluoksniu. Susintetintų katalizatorių elektroninei būsenai ir kompozicijai analizuoti buvo naudojama Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija. 10 pav. pateikiami užrašyti PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus XPS spektrai platinai (a), nikeliumi (b) ir deguoniui (c).



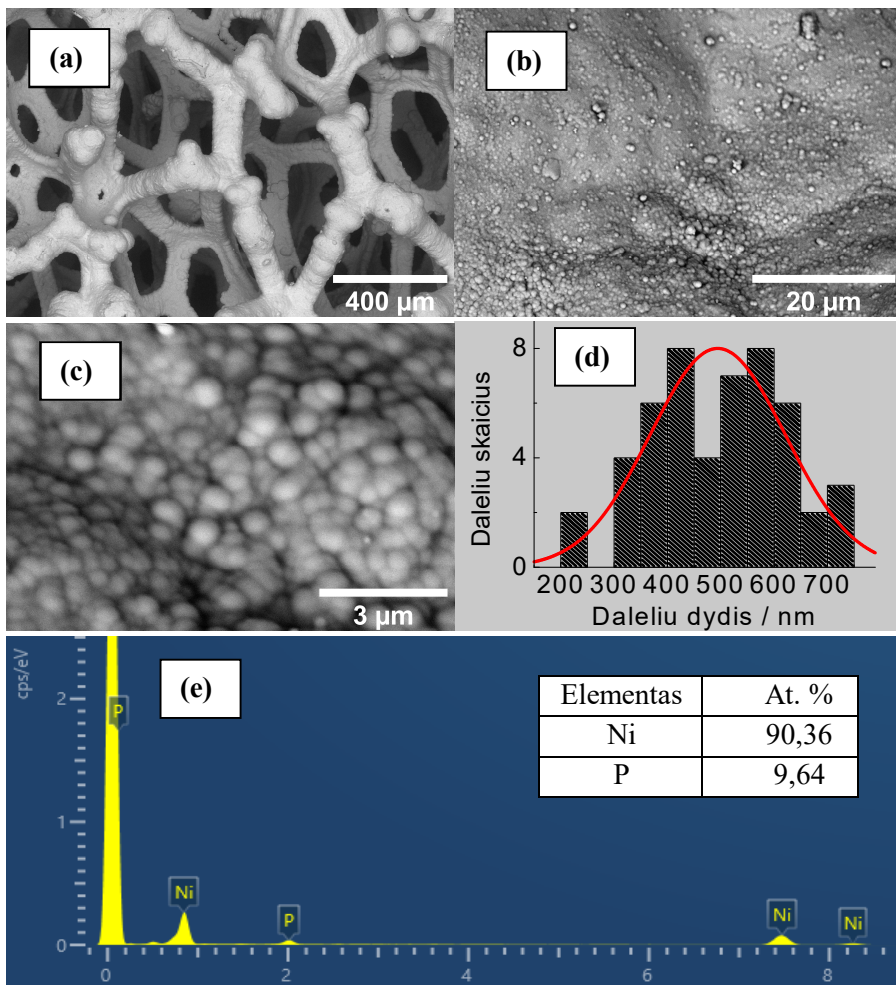
10 pav. PtNi/Ni_{KP} aukštos raiškos XPS spektrai (a) Pt 4f; (b) Ni 2p ir (c) O 1s.

Pt 4f spektras (10 pav. (a)) rodo du dubletus, susidedančius iš mažesnės energijos juostos (Pt 4f_{7/2}) ir didesnės energijos juostos (Pt 4f_{5/2}) linijų, kurių

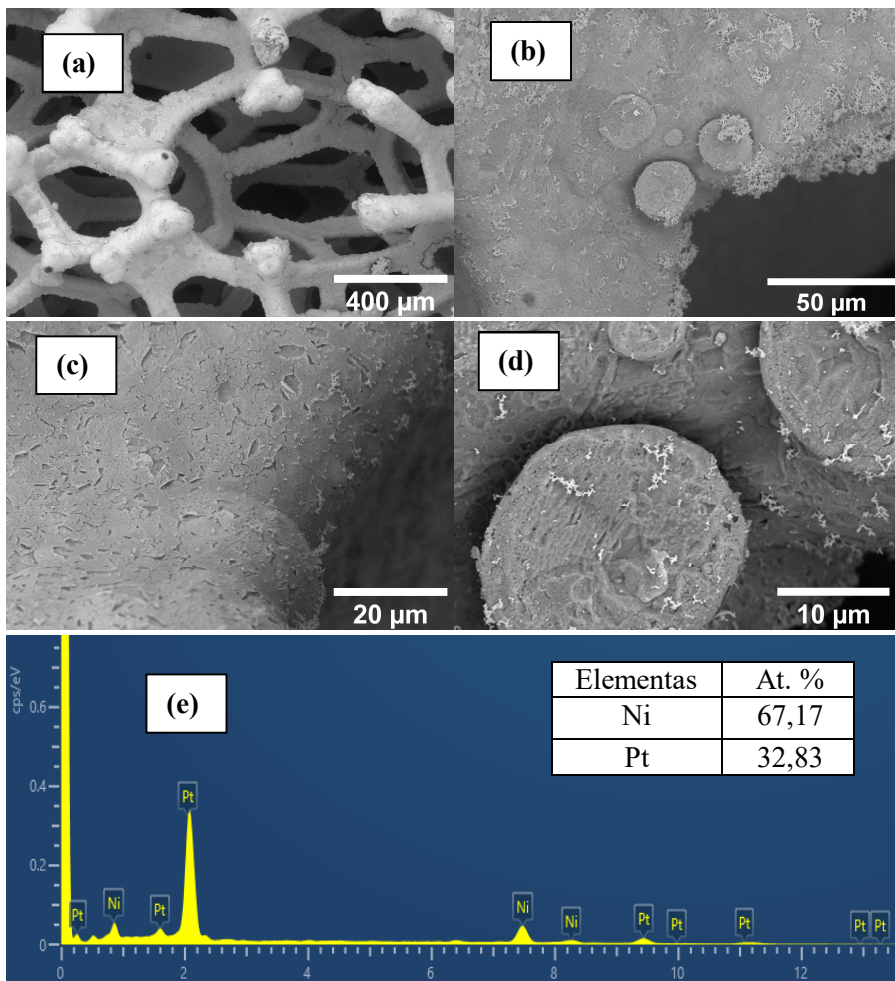
dekonvoliucija išskiria dvi smailes, rodančias, kad Pt yra dviejose skirtingose oksidacijos būsenose. Stebimos smailės, esant ryšio energijai 70,9 eV ($4f_{7/2}$) ir 74,2 eV ($4f_{5/2}$) gali būti siejamos su metaline Pt (Pt^0). Kita smailių pora stebima, esant ryšio energijoms 72,4 eV ($4f_{7/2}$) ir 74,7 eV ($4f_{5/2}$), gali būti priskirta Pt^{2+} būsenai, t.y. PtO ir Pt(OH)₂. Palyginus ryšio energijų smailių intensyvumus, matyti, kad metalinė Pt dominuoja PtNi/Ni_{KP} katalizatoriuje. Ni 2p_{3/2} XPS spektre išskiriamos trys išreikštos smailės, esant 852,3 eV, 853,9 eV ir 855,8 eV, kurios atitinkamai nusako Ni, NiO ir Ni(OH)₂ buvimą (10 pav. b). O 1s spektre stebimos trys smailės, esant ryšio energijoms 529,8, 531,3 ir 532,8 eV (10 pav. c). Ryšio energijos smailės, atitinkančios 529,8 ir 531,3 eV, yra priskiriamos oksidų ir hidroksidų dalelių susiformavimui, tokių kaip NiO ir Ni(OH)₂. Tuo tarpu didžiausia energijos juotos vertė, esant 532,8 eV, yra paprastai siejama su adsorbuotomis vandens molekulėmis katalizatoriaus paviršiuje [99, 100].

11 paveiksle vaizduojamos Ni/Ni_{KP} SEM nuotraukos (a-c), iš kurių matyti, kad Ni dangos sluoksnis ant Ni kietųjų putų pagrindo tiksliai atkartoja 3D Ni tinklelio struktūrą su atvirais mikronarveliais ir plačiais srauto kanalais jų viduje. Nusodinto Ni sluoksnį sudaro Ni granulės. Iš 11 (d) pateiktos Ni dalelių pasiskirstymo histogramos matyti, kad vyrauja Ni granulės, kurių dydis yra nuo 400 iki 600 nm. Atitinkamas EDS analizės spektras pateiktas 11 (e) paveiksle. Ni dangą sudaro 90,36 at. % Ni ir 9,6 % P.

12 paveiksle vaizduojamos PtNi/Ni_{KP} SEM nuotraukos (a-d), esant skirtingam didinimui. Nusodinti Pt kristalitai yra tolygiai pasiskirstę visame Ni/Ni_{KP} paviršiuje, kaip parodyta 12 (b,c) paveiksle. Pt ir Ni buvimą patvirtina ir EDS analizės duomenys, rodantys, kad PtNi/Ni_{KP} katalizatoriuje nusodintos Pt kiekis siekia 32,83 at%, o Ni – 67,17 at% (12 pav. e).



11 pav. Ni/Ni_{KP} (a-c) katalizatorių SEM nuotraukos, esant skirtingam didinimui, ir (e) Ni/Ni_{KP} katalizatoriaus EDS analizės spektras. (d) Dalelių pasiskirstymo histograma.

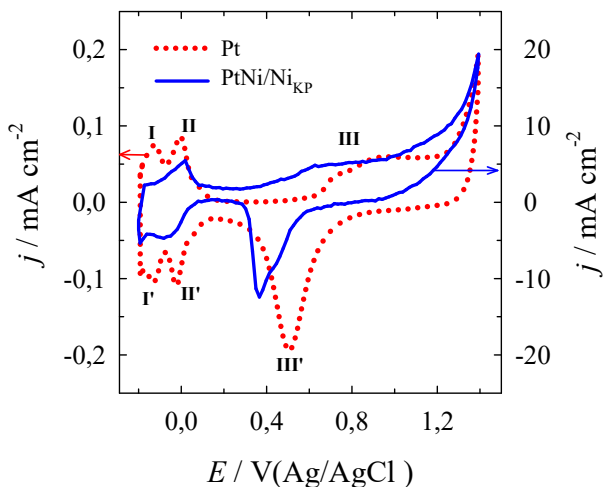


12 pav. PtNi/Ni_{KP} (a-d) katalizatorių SEM nuotraukos, esant skirtingam didinimui. (e) PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus EDS analizės spektras.

3.1.2. Skruzdžių rūgšties oksidacijos ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus tyrimas rūgštinėje terpėje

Elektrochemiškai aktyvus Pt paviršiaus plotas katalizatoriuose buvo nustatytas iš Pt ir PtNi/Ni_{KP} katalizatorių CVs, užrašytų azoto dujomis deaeruoatame 0,5 M H₂SO₄ tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s⁻¹ greičiu ir apskaičiuojant krūvį, susijusį su vandenilio adsorbcija ant Pt paviršiaus (220 μC cm⁻²) (13 pav.) [97]. Nustatyta, kad Pt katalizatoriaus elektrochemiškai aktyvaus paviršiaus ploto vertė yra 1,5 cm², o PtNi/Ni_{KP} vertė yra gerokai didesnė ir siekia 71 cm². Taip pat reiktų paminėti, kad prieš kiekvieną matavimą tiek Pt, tiek PtNi/Ni_{KP} buvo stabilizuojami, t.y., buvo

užrašomos nepertraukiamo skleidimo CVs 0,5 M H₂SO₄ tirpale, kol kreivių forma nebesikeičia ir tik po to buvo atliekamas ESA įvertinimas.



13 pav. Grynos Pt ir PtNi/Ni_{KP} CVs, užrašytos 0,5 M H₂SO₄ tirpale, kai $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

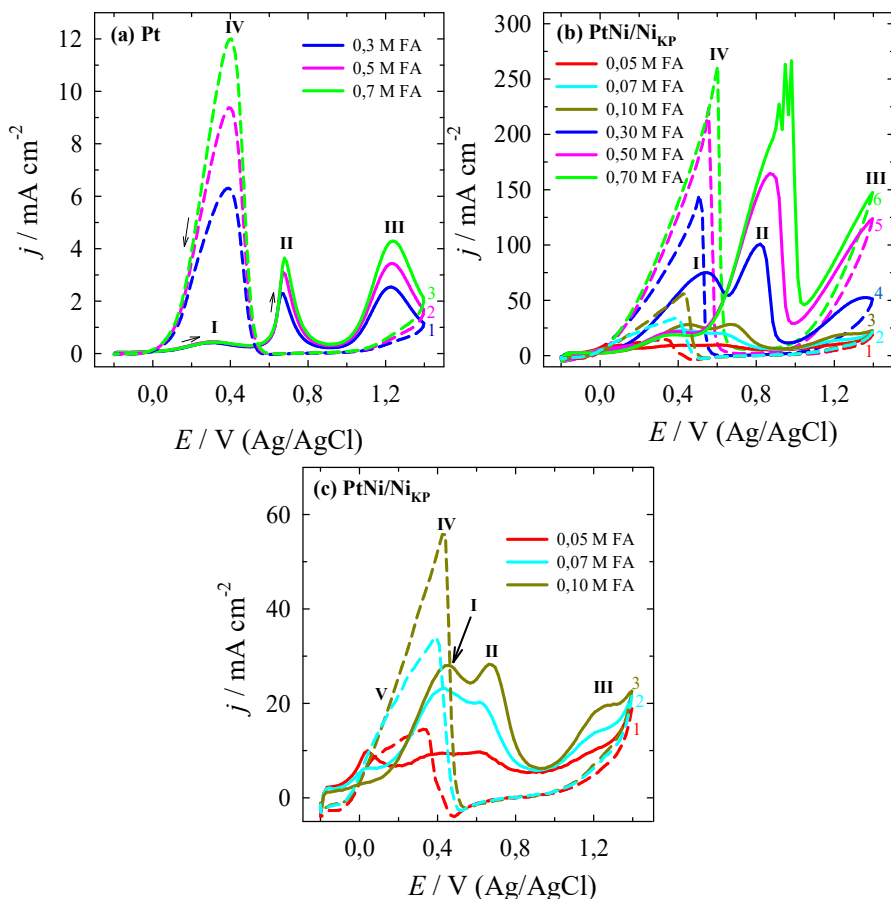
Išmatuotų CVs forma atitinka tipinę Pt elektrocheminę elgseną H₂SO₄ tirpale, t.y., stebimos būdingos smailės, kurios pažymėtos I/I', II/II' ir III/III'. Pirmosios dvi poros – I'/I, II'/II, esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms, atitinka vandenilio adsorbiciją/desorbciją. Trečioji smailių pora, esant teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms, atitinka Pt oksido susidarymą (III) bei jo redukciją (III'), skleidžiant elektrodo potencialą į neigiamesnių verčių pusę. Užrašant CVs ant PtNi/Ni_{KP} 0,5 M H₂SO₄ tirpale kartu vyksta ir Ni tirpimas. Ni anodinis tirpimas rūgštinėje terpėje gali vykti pagal šias reakcijas [101]:



Suminė reakcija:



Reiktų pažymėti tai, kad Ni įprastai yra jautrus ir linkęs tirpti rūgštinėje terpėje, tačiau buvo nustatyta, kad Ni-Pt dangos yra atparesnės korozijai, ypač esant didesniems Pt kiekiams dangoje, nei gryno Ni dangos [102]. Buvo padaryta prielaida, kad Pt veikia kaip elektrokatalizatorius ir pasižymi didžiausiu aktyvumu $\text{Ni}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{NiOOH}$ redokso reakcijai sieros rūgšties tirpale [102]. 14 paveiksle pavaizduotos CV kreivės, užrašytos ant grynos Pt elektrodo (a) ir PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus (b ir c) 0,5 M H₂SO₄ tirpale, esant skruzdžių rūgšties koncentracijai, atitinkamai, 0,3, 0,5, 0,7 M (a) ir 0,05, 0,07, 0,1, 0,3, 0,5 ir 0,7 M (b ir c).



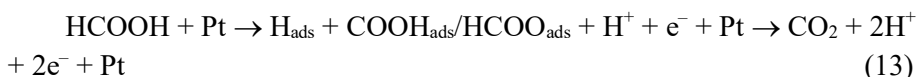
14 pav. Pt (a) ir PtNi/Ni_{KP} (b, c) CVs, užrašytos, esant skirtingoms FA koncentracijoms 0,5 M H₂SO₄ tirpale, kai $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Užrašytose voltamperogramose nestebima jokių radikalių skruzdžių rūgšties oksidacijos transformacijų, o jų forma yra panaši į FA oksidacijos kreivių formą ant Pt ir kitų elektrodų, aprašytų literatūroje [103–105]. Iš pateiktų grafikų matyti, kad vykstant skruzdžių rūgšties oksidacijai rūgštinėje terpėje yra stebimos trys anodinės smailės: I, II ir III, o skleidžiant elektrodo potencialą į katodinę pusę, t.y. į neigiamesnių elektrodo potencialo verčių pusę, išryškėja smailė IV ir nedidelė smailė V. Išmatuotos srovės tankio vertės smailėje I (j^d), smailėje II (j^{ind}), smailėje III (j) ir smailėje IV (j^b) ant Pt ir PtNi/Ni_{KP} bei jas atitinkančios elektrodo potencialo vertės (E_{pc}) yra pateiktos lentelėse 1 ir 2.

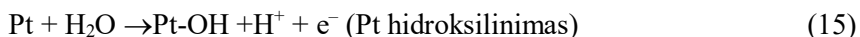
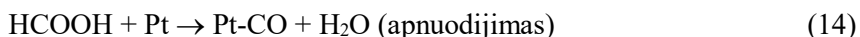
1 lentelė. Pt elektrodo elektrocheminių matavimų rezultatai.

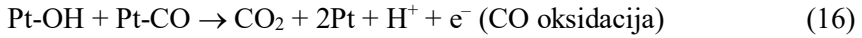
c_{FA}, M	Smailė I		Smailė II		j^d/j^{ind}
	E_{pc}, V	$j^d, mA cm^{-2}$	E_{pc}, V	$j^{ind}, mA cm^{-2}$	
0,3	0,320	0,42	0,661	2,29	0,18
0,5	0,319	0,45	0,671	3,10	0,14
0,7	0,327	0,44	0,679	3,64	0,12
c_{FA}, M	Smailė III		Smailė IV		j^d/j^b
	E_{pc}, V	$j, mA cm^{-2}$	E_{pc}, V	$j^b, mA cm^{-2}$	
0,3	1,227	2,54	0,39	6,30	0,07
0,5	1,236	3,43	0,391	9,37	0,05
0,7	1,234	4,29	0,405	12,00	0,04

Pirmoji smailė I išryškėja ant Pt ir PtNi/Ni_{KP} katalizatorių, esant atitinkamai apie 0,32 V ir 0,39–0,55 V potencialo vertėms, priklausomai nuo FA koncentracijos. Ši smailė yra priskiriama tiesioginei FA oksidacijai, vykstančiai per reaktyvų tarpinį junginį (formiatą) iki CO₂ (vad. dehidrinimas) [106]:



Antroji oksidacijos smailė II, esant teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms >0,5 V, atitinka netiesioginę FA oksidaciją, kur CO adsorbuotas (CO_{ad}) vykstančių reakcijų metu oksiduojasi iki CO₂ [106]:





2 lentelė. PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus elektrocheminių matavimų rezultatai.

c_{FA}, M	Smailė I		Smailė II		$j^{\text{d}}/j^{\text{ind}}$
	E_{pc}, V	$j^{\text{d}}, \text{mA cm}^{-2}$	E_{pc}, V	$j^{\text{ind}}, \text{mA cm}^{-2}$	
0,05	0,426	9,47	0,618	9,70	0,98
0,07	0,439	23,18	0,615	20,27	1,14
0,1	0,456	28,01	0,680	28,14	1,00
0,3	0,549	75,10	0,821	100,80	0,75
0,5	0,390	21,71	0,870	164,55	0,13
0,7	0,390	18,90	0,949	263,10	0,07
c_{FA}, M	Smailė III		Smailė IV		$j^{\text{d}}/j^{\text{b}}$
	E_{pc}, V	$j, \text{mA cm}^{-2}$	E_{pc}, V	$j^{\text{b}}, \text{mA cm}^{-2}$	
0,05	0,326	14,52	0,086	8,865	0,65
0,07	0,393	34,14	0,249	25,740	0,68
0,1	0,441	55,75	0,297	38,565	0,50
0,3	0,508	145,30			0,52
0,5	0,556	223,55			0,10
0,7	0,603	261,50			0,07

Netiesioginiu keliu vykstančios FA oksidacijos metu sugeneruotos srovės vertė (j^{ind}) yra susijusi su katalizatoriaus paviršiaus apnuodijimu, t.y., CO adsorbcijos procesu, kurio metu efektyviai yra blokuojamas Pt paviršius, reikalingas OH_{ad} formavimuisi (15 reakcijos lygtis) ir CO_{ad} oksidacijai iki CO₂ (16 lygtis). Bendrai, dėl OH_{ad} neefektyvaus prieinamumo, CO_{ad} kaupiasi ant elektrodo paviršiaus ir FA oksidacija iki CO₂ yra ribojama. Reiktų pažymėti, kad tiesioginė FA oksidacija negali būti visiškai atmesta ir gali vykti smailės II potencialo ribose [107, 108]. Smailė III, esant teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms >1,0 V, yra priskiriama paviršiaus oksidų formavimuisi.

Skleidžiant elektrodo potencialą į neigiamesnių verčių pusę, vyksta įvairios elektrocheminės reakcijos, įskaitant susidariusio anodinio skleidimo metu PtO redukciją bei FA oksidaciją, vykstant tiesioginiu ir galimai netiesioginiu keliu. Smailė IV yra priskiriama anglies junginių oksidacijai ant švaraus ir katalitiškai aktyvaus nusodintos Pt paviršiaus, kuris buvo dalinai nuvalytas po jo paviršiuje susidariusių oksidų redukcijos [109]. Esant

elektrodo potencialo vertei apie 0,3 V, stebima smailė V, ypač pastebima ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus (14 pav. c), kuri įtakoja CO_{ad} oksidaciją ir pasišalinimą nuo paviršiaus [109].

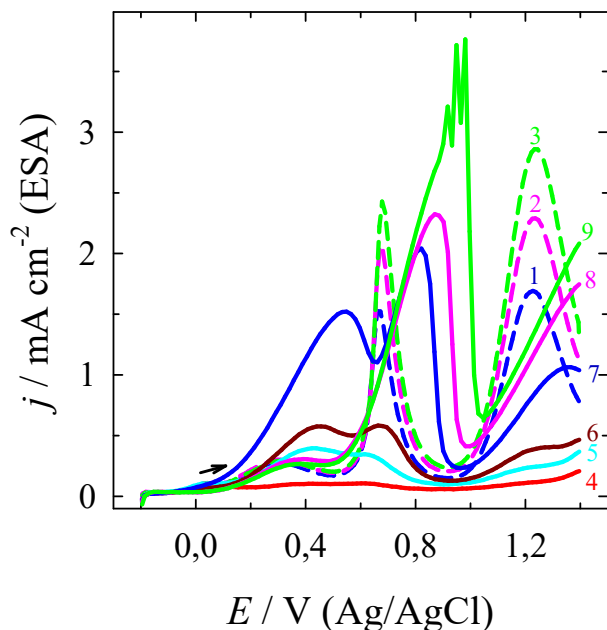
Nustatyta, kad didėjant FA koncentracijai, didėja ir srovės tankio vertės smailėje II ant abiejų katalizatorių, toliau stebimi srovės smailių poslinkiai į teigiamesnę elektrodo potencialo sritį rodo, kad FA oksidacijos procesas yra negrįžtamas. PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus atveju pastebimas didelis srovės tankio padidėjimas, lyginant su srovės tankio vertėmis ant grynos Pt elektrodo 0,5 M H₂SO₄ tirpale. Išmatuotos srovės tankio vertės ant PtNi/Ni_{KP} 0,5 M H₂SO₄ tirpale, kuriame yra 0,3, 0,5 ir 0,7 M FA, yra atitinkamai apie 0,44, 53,1 ir 72,3 karto didesnės lyginant su Pt elektrodu. Toks pastebimas ir efektyvus pagerinimas yra susijęs su PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus porėta struktūra, turinčia didelį specifinį paviršiaus plotą ir daug aktyvių vietų FA oksidacijos reakcijai vykti.

Srovės tankio verčių padidėjimas smailėje I stebimas ant abiejų katalizatorių, tačiau Pt katalizatoriaus atveju jis yra gana nereikšmingas, o PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus atveju jis aptinkamas tik esant mažesnėms FA koncentracijoms – 0,05, 0,07, 0,1 ir 0,3 M, kai smailės potencialo vertė pasislenka link teigiamesnių potencialo verčių. Didėjant FA koncentracijoms, srovės tankio vertės smailėje I mažėja, kas rodo, kad FAO vykstanti netiesioginiu oksidacijos keliu pradeda dominuoti. Pt elektrodui nustatytų dviejų oksidacijos srovės smailių I ir II (j^d)/(j^{ind}) santykio analizė rodo, kad vertė sumažėjo nuo 0,18 iki 0,12, skruzdžių rūgšties koncentracijai pakitus nuo 0,3 iki 0,7 M (1 lentelė). Tai reiškia padidėjusį katalizatoriaus apsinuodijimo lygį ir rodo gana mažą katalizinį aktyvumą FAO atžvilgiu, reakcijai vykstant tiesioginiu oksidacijos keliu. Nedidelis laisvų Pt aktyviųjų vietų skaičius yra prieinamas FAO per dehidrinimo kelią (14 lygtis). Prastą FA elektro-oksidaciją teigiamo potencialo skleidimo metu ir Pt paviršiaus jautrumą apnuodijimui CO_{ad} patvirtina maža smailės I ir smailės IV srovės tankio verčių santykio (j^d)/(j^b) vertė – 0,05.

Kita vertus, modifikuojant Ni/Ni_{KP} Pt dalelėmis, yra stebimos didesnės arba vienodos srovės tankio vertės (j^d) (srovės smailė I), kai FA koncentracija padidinama iki 0,3 M (14 pav. b ir 2 lentelė), o tai reiškia, kad žymiai mažiau susidaro CO ant modifikuoto katalizatoriaus paviršiaus. Srovės tankio verčių (j^d)/(j^{ind}) santykis smailėse I ir II yra lygus 0,98, 1,14 ir 1,00, atitinkamai kai FA koncentracija yra 0,05, 0,07 ir 0,1 M. Faktiškai tai rodo, kad FA oksidacija, vykstanti ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus tiesioginiu keliu, dominuoja ir vyksta intensyviau nei netiesioginiu FAO keliu. Žinoma, paklaidos ribose, galima teigti, kad abu procesai yra vienodi, kai FA koncentracijos yra 0,05, 0,07 ir 0,1 M. Tačiau ryškus kontrastas yra su vykstančiais FA oksidacijos procesais

ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus ir ant grynojo Pt elektrodo, pastebėtai esant didesnėms FA koncentracijoms, kur netiesioginiu keliu vykstanti FAO dominuoja. Stebint iš šios perspektyvos procesą, matyti, kad FAO vyksta intensyviau tiesioginiu keliu ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus, esant mažesnėms FA koncentracijoms. Šis santykis yra maždaug 10 kartų didesnis ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus, lyginant su gryna Pt. Tačiau didėjant FA koncentracijai nuo 0,3 iki 0,5 ir 0,7 M, šis santykis sumažėja nuo 0,75 iki 0,13 ar net 0,07. Tai rodo, kad PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus apnuodijimas padidėja dėl ne visiškai oksiduotų anglies junginių kaupimosi, o tai indikuoja FAO reakcijos pokyčius dominuojančiame reakcijos kelyje. Atitinkamai srovės tankio verčių smailėse I ir IV (j^d)/(j^b) santykio vertė taip pat sumažėja nuo 0,65 iki 0,07, kai FA koncentracija didėja nuo 0,05 iki 0,7 M, o tai reiškia akumuliacinį PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus paviršiaus apnuodijimą. Matavimai rodo didesnę PtNi/Ni_{KP} elektrodo elektrokatalizinę aktyvumą FAO atžvilgiu ir žymiai geresnę katalizatoriaus atsparumą apnuodijimui reakcijų produktais, ypač esant mažesnėms FA koncentracijoms, palyginus su grynojo Pt elektrodo kataliziniu atsaku, patvirtinančiu sinergiją tarp Pt ir Ni sluoksnių ant porėtos Ni_{KP} padėklo struktūros [110]. Ni sluoksnio buvimas galimai leidžia išvengti anglies junginių kaupimosi paviršiuje, ypač esant mažoms FA koncentracijoms, taip suteikiant daugiau elektrochemiškai aktyvių Pt vietų tiesioginės FA oksidacijos vykimui.

Siekiant įvertinti tirtų katalizatorių elektrokatalizinę aktyvumą FAO reakcijai rūgštinėje terpėje, kiekvieno katalizatoriaus srovės tankio vertės buvo normalizuotos pagal ESA. 15 paveiksle pateikiamos tik anodinio skleidimo voltamperogramos, kai srovės tankio vertės yra normalizuotos pagal ESA. Šios vertės parodo specifinį Pt ir PtNi/Ni_{KP} katalizatorių aktyvumą. Matyti, kad srovės tankio vertės ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus ties smailėmis I ir II yra žymiai didesnės, lyginant su grynos Pt elektrodo srovės tankio vertėmis toje pačioje potencialo verčių srityje prie visų tirtų FA koncentracijų. Tuo atveju, kai FA koncentracija yra 0,3 M, ši j^d vertė ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus yra 5,5 karto didesnė, lyginant su grynoju Pt elektrodu, kur jo oksidacijos pradžios potencialas jau yra pasislinkęs į neigiamesnių potencialo verčių pusę. Tokie geresni katalizatoriaus rodikliai yra siejami su sinergetiniu efektu tarp Pt ir Ni sluoksnių, padengtų ant porėtos Ni kietųjų putų struktūros, kuri leidžia išvengti likusio neoksiduoto CO_{ad} akumuliacijos ant paviršiaus, nukreipiant FAO reakcijos vyksmą dehidrinimo keliu.



15 pav. Anodinio potencialo skleidimo kreivės, užrašytos ant grynos Pt elektrodo, esant 0,3, 0,5 ir 0,7 M FA koncentracijai (1–3 brūkšninės linijos) ir PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus, esant 0,05, 0,07, 0,1, 0,3, 0,5 ir 0,7 M FA koncentracijai (4-9 ištinės linijos) 0,5 M H₂SO₄ tirpaluose, ir normalizuotos pagal ESA kiekvienam katalizatoriui, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

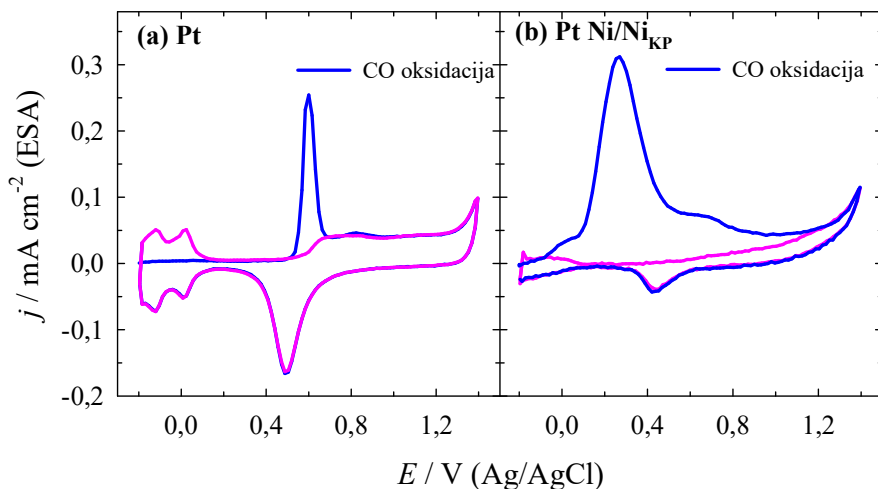
Į šį tyrimą įtrauktų katalizatorių elektrocheminių charakteristikų (j^d/j^{ind}) palyginimas su Pt ir Pt pagrindu pagamintais elektrokatalizatoriais, naudojamais FAO rūgštiniėje terpėje, aprašytais literatūroje, pateiktas 3 lentelėje. Lentelėje apibendrinti atitinkami šaltiniai aiškiai rodo, kad keičiant natrio hidroksido kiekį, galima pasiekti didesnę (j^d/j^{ind}) santykio vertę. Daugeliu atvejų buvo naudojamas tirpalas, kurio pH 3,5, kai didelis FA kiekis jonizuojamas iki formiato anijono (maždaug trečdalis FA kiekio), o tai sumažina poliarizacinį pasipriešinimą ir padidina elektrolito joninį laidumą, taip pat sumažina difuzijos sluoksnio storį [78, 80, 87, 88]. Tuo tarpu šiame tyrime atlikti tyrimai ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus labai rūgštiniame tirpale, kurio pH yra 0,3, parodė, kad tam tikromis sąlygomis šis santykis j^d/j^{ind} gali būti lygus ~1, nusakantis, kad vyrauja tiesioginė FAO.

3 lentelė. Katalizatorių elektrocheminio aktyvumo (j^d/j^{ind} santykio) palyginimas su Pt ir Pt pagrindu pagamintų katalizatorių, naudojamų FA oksidacijai rūgštinėje terpėje, aktyvumu.

Katalizatorius	j^d/j^{ind}	Eksperimento sąlygos			Lit.
		Elektrolitas	pH	V, mV s ⁻¹	
NiO _x /Pt/GC	0,33	0,3 M FA	3,5	100	[96]
NiO _x /Pt/CNTs/GC	∞	0,3 M FA	3,5	100	[96]
Pt/GC	0,69	0,3 M FA	3,5	100	[96]
Komercinis Pt/C	0,16	0,5 M FA + 0,1 M HClO ₄	≈1,0	50	[56]
Pt _{11.1} Ni _{88.9} /C	0,33	0,5 M FA + 0,1 M HClO ₄	1,0	50	[56]
Pt _{10.9} Au _{0.2} Ni _{88.9} /C	0,34	0,5 M FA + 0,1 M HClO ₄	≈1,0	50	[56]
Pt/C	0,29	0,5 M FA + 0,5 M H ₂ SO ₄	0,3	50	[97]
Pt black	0,24	0,5 M FA + 0,5 M H ₂ SO ₄	0,3	50	[97]
PtPd/C	0,87	0,5 M FA + 0,5 M H ₂ SO ₄	0,3	20	[97]
Pt-TiO _x (700 C)	10	0,3 M FA	3,5	100	[98]
Pt/MWCNTs-GC	7,5	0,3 M FA	3,5	100	[99]
MnO _x /Au/Pt/GC	30,2	0,3 M FA	≈3,5*	100	[67]
NiO _x /Au/Pt/GC	∞	0,3 M FA	3,5*	100	[62]
nano-NiO _x /Pt	50	0,3 M FA	3,5*	100	[72]
nano-NiO _x /Pt/GC	17	0,3 M FA	3,5*	100	[73]
Au ₂₃ /Pt ₆₃ C ₀₁₄	3,6	0,5 M FA + 0,1 M HClO ₄	≈1,0	50	[100]
PtNi/Ni _{KP}	1,14	0,07 M FA + 0,5 M H ₂ SO ₄	0,3	50	Šis darbas
PtNi/Ni _{KP}	1,0	0,1 M FA + 0,5 M H ₂ SO ₄	0,3	50	Šis darbas
PtNi/Ni _{KP}	0,75	0,3 M FA + 0,5 M H ₂ SO ₄	0,3	50	Šis darbas

*—pH = 3,5 + atitinkamas kiekis NaOH

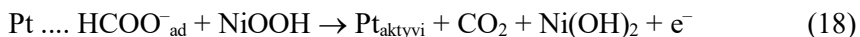
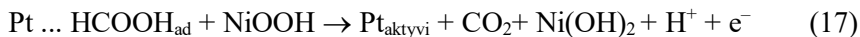
Siekiant patvirtinti geresnį katalizatorių atsparumą apnuodijimui adsorbuotais angliniais junginiais, buvo atlikti palyginamieji CO oksidacijos (pasišalinimo nuo paviršiaus) matavimai ant Pt ir PtNi/Ni_{KP} katalizatorių. Išmatuotos srovės vertės ant Pt ir PtNi/Ni_{KP} buvo normalizuotos pagal ESA vertes ir yra pateiktos 16 paveiksle.



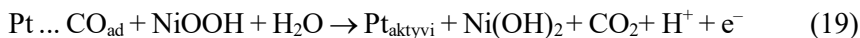
16 pav. CO pasišalinimo CVs ant Pt (a) ir PtNi/Ni_{KP} (b) katalizatorių 0,5 M H₂SO₄ tirpale, kai $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. CO buvo adsorbuojamas ant katalizatorių paviršiaus, esant $-0,2 \text{ V}$ prisotintame CO-0,5 M H₂SO₄ tirpale 15 minučių, o potencialo skleidimas buvo atliktas N₂ prisotintame 0,5 M H₂SO₄ tirpale.

Matyti, kad CO oksidacijos smailė ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus yra ties 0,28 V (16 pav. b), o ant Pt – 0,6 V (16 pav. a). CO oksidacija ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus vyksta esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms, lyginant su Pt elektrodu, kas rodo, kad PtNi/Ni_{KP} katalizatorius pasižymi didesniu atsparumu CO apnuodijimui (CO lengviau pasišalina nuo katalizatoriaus paviršiaus), lyginant su Pt katalizatoriumi. Efektyvi susidariusių ir adsorbuotų anglies junginių ant katalizatoriaus paviršiaus elektro-oksudacija, pvz., CO į CO₂, gali būti siejama su pereinamųjų metalų oksidų, tokių kaip NiO_x, susidarymu, kurie leidžia elektrochemiškai disocijuoti vandenį esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms, lyginant su gryna Pt [87, 88]. Padidinta FA oksidacija gali būti aiškinama tuo, kad susidarę Ni oksidiniai junginiai, kurie, kaip manoma, veikia kaip kataliziniai tarpininkai (per pirmiau minėtą reakciją), palengvindami krūvio pernašą tiesioginės FA oksidacijos į CO₂ metu, bei kartu yra oksiduojamas

CO, esant gana neigiamoms elektrodo potencialo vėrtėms, vykstant šioms reakcijoms [79, 87, 88]:



Ir/arba



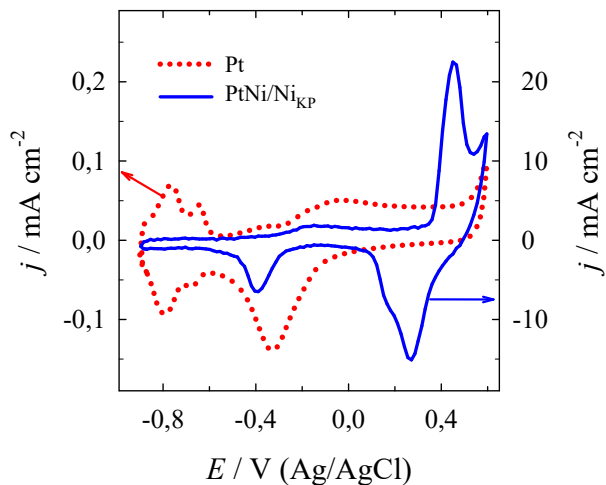
Šios paminėtos 17-19 reakcijos rodo, kad Ni(OH)₂ dalelių buvimas gali gana sėkmingai atlaisvinti aktyvias Pt vietas (Pt_{aktyvi}) tolimesnei FA oksidacijai, nukreipiant ją dehidrinimo keliu, ypač esant mažesnėms FA koncentracijoms. Aiškinant padidintą skruzdžių rūgšties oksidaciją ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus, reikėtų paminėti tris būtinus komponentus, kurių kiekvienas atlieka labai specifinę funkciją ir turi indėlį į katalizatoriaus sinergijos efektą: Pt kristalitai suteikia aktyvių vietų FA oksidacijai vykti; Ni-oksido dalelės palengvina CO pašalinimą nuo Pt paviršiaus, taip išvengiant CO_{ad} kaupimosi ant katalizatoriaus paviršiaus ir galiausiai Ni kietosios putos užtikrina didelį paviršiaus plotą ir gerą elektros laidumą, reikalingą greitai elektrokatalizei.

Buvo susintetintas katalizatorius, kuris yra sudarytas iš Pt dalelėmis modifikuoto Ni sluoksnio, padengto ant Ni_{KP} padėklo, bei ištirtas jo aktyvumas FA oksidacijai rūgštinėje terpėje. Nustatyta, kad PtNi/Ni_{KP} katalizatorius, turintis 71 cm² elektrochemiškai aktyvų paviršiaus plotą, pasižymi žymiai didesniu elektrokataliziniu aktyvumu FA oksidacijai, esant mažesnėms FA koncentracijoms, ir vykstančiai tiesioginiu keliu, lyginant su grynos Pt elektrodu. Taip pat PtNi/Ni_{KP} katalizatorius pasižymi didesniu atsparumu CO apnuodijimui nei Pt elektrodas rūgštiniame tirpale. Didesnio elektrokatalizinio aktyvumo priežastis yra sinergetinis ryšys tarp Pt dalelių ir Ni. Taip pat susidarę Ni oksidiniai junginiai palengvina krūvio pernašą tiesioginės FA oksidacijos į CO₂ metu, ir CO yra oksiduojamas, esant gana neigiamesnėms elektrodo potencialo vėrtėms.

3.1.3. Formiato oksidacijos ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus tyrimas šarminėje terpėje

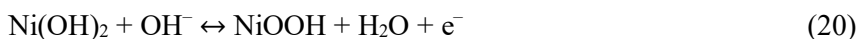
Taip pat PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus elektrokatalizinis aktyvumas buvo įvertintas formiato oksidacijos reakcijai (FOR) šarminėje terpėje. Grynos Pt

elektrodo ir PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus CVs užrašytos 1 M NaOH tirpale, esant 50 mV s⁻¹ potencialo skleidimo greičiui, pateiktos 17 paveiksle.

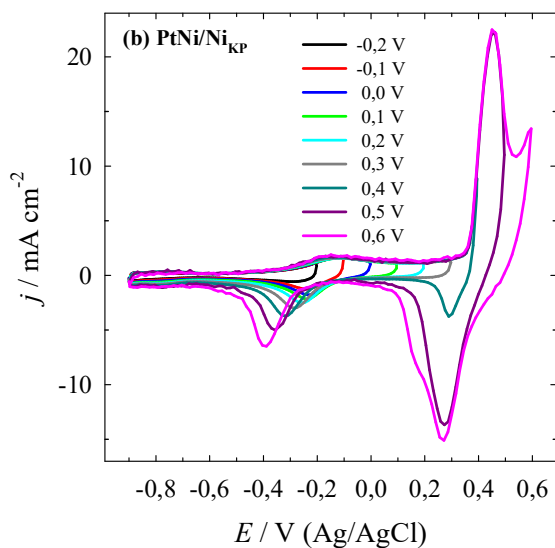
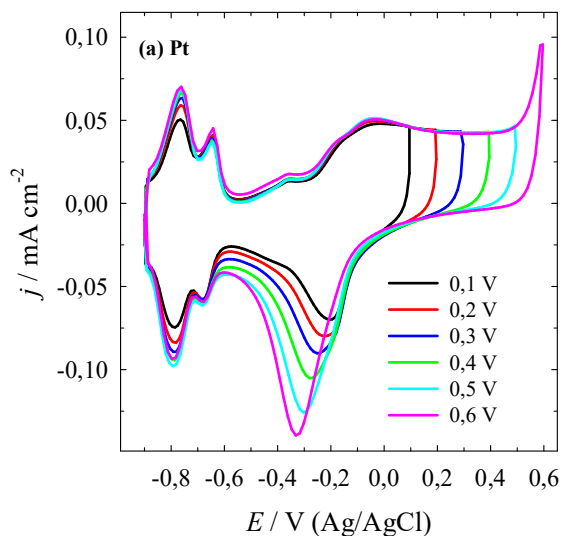


17 pav. Pt (raudona) ir PtNi/Ni_{KP} (mėlyna) CVs, užrašytos 1 M NaOH, kai $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

CV kreivėje, išmatuotoje ant Pt elektrodo, vandenilio adsorbcijos/desorbcijos smailės matomos, esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms, o PtNi/Ni_{KP} atveju yra stebimos smailių poros, esančios ties +0,46 V ir +0,25 V potencialo vertėmis, yra paprastai priskiriamos grįžtamajai Ni(II)/Ni(III) reakcijai, susidarant Ni(OH)₂ ir NiOOH (lygtis 20) [87]:



Pt buvimą ant Ni/Ni_{KP} elektrodo paviršiaus patvirtina Pt būdinga smailė, užfiksuota katodinio potencialo skleidimo metu, esant maždaug apie -0,3 – -0,4 V 1 M NaOH tirpale (17 pav.). Elektrocheminė Pt ir PtNi/Ni_{KP} katalizatorių elgsena buvo įvertinta, palaipsniui didinant anodinio potencialo ribą (E_{ra}). 18 paveiksle pateiktos CVs, užrašytos ant Pt ir PtNi/Ni_{KP} katalizatorių 1 M NaOH tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s⁻¹ greičiu.



18 pav. CVs, užrašytos ant Pt (a) ir PtNi/Ni_{KP} (b) katalizatorių 1 M NaOH tirpale, kai $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

CV kreivės išmatuotos ant grynos Pt elektrodo (18 pav. a) atitinka tas, kurios yra paprastai būdingos Pt elektrodams šarminiame tirpale. Stebimos būdingos šios trys potencialų sritys [116–118]:

- a) Vandenilio adsorbcijos ir desorbcijos sritis:

$$-0,9 \text{ V} < E < -0,6 \text{ V}$$

b) Dvigubo sluoksnio sritis:

$$-0,6 \text{ V} < E < -0,45 \text{ V}$$

c) Hidroksidų ir oksidų formavimosi sritis:

$$-0,45 \text{ V} < E < +0,6 \text{ V}$$

Taikomo potencialo ribose ant Pt elektrodo paviršiaus gali susiformuoti deguonies turintys paviršiniai junginiai, t.y., PtOH ir PtO [119]. Potencialo skleidimo riba iki $-0,1 \text{ V}$ yra siejama su OH^- jonų elektro-adsorbicija, kurios metu vyksta krūvio pernaša ir hidroksidų formavimasis elektrodo paviršiuje šarminiam tirpale [117, 120, 121]:



Ši potencialo sritis iki $-0,1 \text{ V}$ yra siejama su grįžtamu ir silpnu OH_{ad} adsorbicijos procesu prieš susiformuojant oksidų sluoksniui. Esant teigiamesnėms potencialo vertėms vyksta stipriau surišų OH_{ad} jonų ir kitų aukštesnio valentingumo oksidų susidarymas. Pati teigiamiausia potencialų sritis apie $+0,6 \text{ V}$ yra siejama su stochiometriškai skirtingų Pt-OH junginių transformacija į Pt-O⁻, Pt=O ar Pt₂O junginius, priklausomai nuo to kaip gausiai katalizatoriaus paviršius padengiamas adsorbuotu OH_{ad} .

18 (a) paveiksle stebima katodinė smailė, esant $-0,3 \text{ V}$, susidariusi grįžtamojo (katodinio) elektrodo potencialo skleidimo metu, kai anodinio potencialo skleidimo riba (E_{ra}) buvo palaipsniui didinama, yra siejama su Pt oksidų redukcija. Smailės augimas ir poslinkis į neigiamesnių potencialo verčių sritį, didėjant anodinei potencialo ribai, rodo, kad vyksta oksidų formavimasis, kuris yra negrįžtamas procesas. Vandenilio adsorbicijos ir desorbicijos smailės ant grynos Pt elektrodo priklausomai nuo pritaikytos E_{ra} vertės keičiasi pastebimai mažiau, lyginant su Pt oksidų formavimosi/redukcijos smailėmis. Kita vertus, anksčiau minėti procesai šarminėje terpėje nėra taip ryškiai atskirti potencialų diapazonuose kaip rūgštinėje terpėje [121, 122]. Manoma, kad H^+ ir OH^- adsorbicijos/desorbicijos procesas ant Pt (100) ir Pt (110) šarminėje terpėje vyksta grįžtamai iki $+0,65 \text{ V}$ potencialo vertės pagal RHE [121, 122]. OH^- jonų adsorbicija ant Pt šarminėje terpėje prasideda esant gana neigiamoms potencialo vertėms ($+0,35 \text{ V}$ pagal RHE), išsyk po to kai baigiasi vandenilio desorbicijos procesas. Svarbu pažymėti, kad buvo nustatyta, jog Pt paviršiuje yra aptinkami nedideli

adsorbuotų OH_{ad} kiekiai, net ir H_{upd} potencialo srityje šarminiuose tirpaluose [122, 123]. Tarpusavyje vienas su kitu konkuruojantys H_{upd} ir OH_{ad} adsorbcijos ir desorbcijos procesai vyksta H_{upd} potencialų ribose [118, 120].

Analogiški matavimai laipsniškai didinant teigiamą E_{ra} ribą iki +0,6 V buvo atlikti su PtNi/Ni_{KP} katalizatoriumi (18 pav. b). Palyginus Pt ir PtNi/Ni_{KP} CV kreives, matome, kad ant tiriamojo PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus, priešingai nei ant Pt, yra stebima gana ryški anodinės/katodinės srovių smailių pora, esant +0,46 V potencialui, kuri yra siejama su Ni(II) ir Ni(III) junginių susidarymu bei jų redukcija (20 lygtis), vykstant atitinkamai anodiniam ir katodiniam potencialo skleidimui. Didinant E_{ra} yra stebimas nedidelis neigiamas Pt oksido susidarymo/redukcijos potencialo poslinkis, kartu su srovės verčių padidėjimu tiek anodinio, tiek katodinio potencialo skleidimo metu. Tuo tarpu vandenilio adsorbcijos/desorbcijos srovės vertės PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus atveju visai išnyksta, skirtingai nei ant grynos Pt elektrodo. Apibendrintos Pt ir PtNi/Ni_{KP} katalizatorių Pt oksido redukcijos srovės tankio smailės vertės (j_{pc}), nustatytos 1 M NaOH tirpale, didėjant E_{ra} , pateiktos 4 lentelėje.

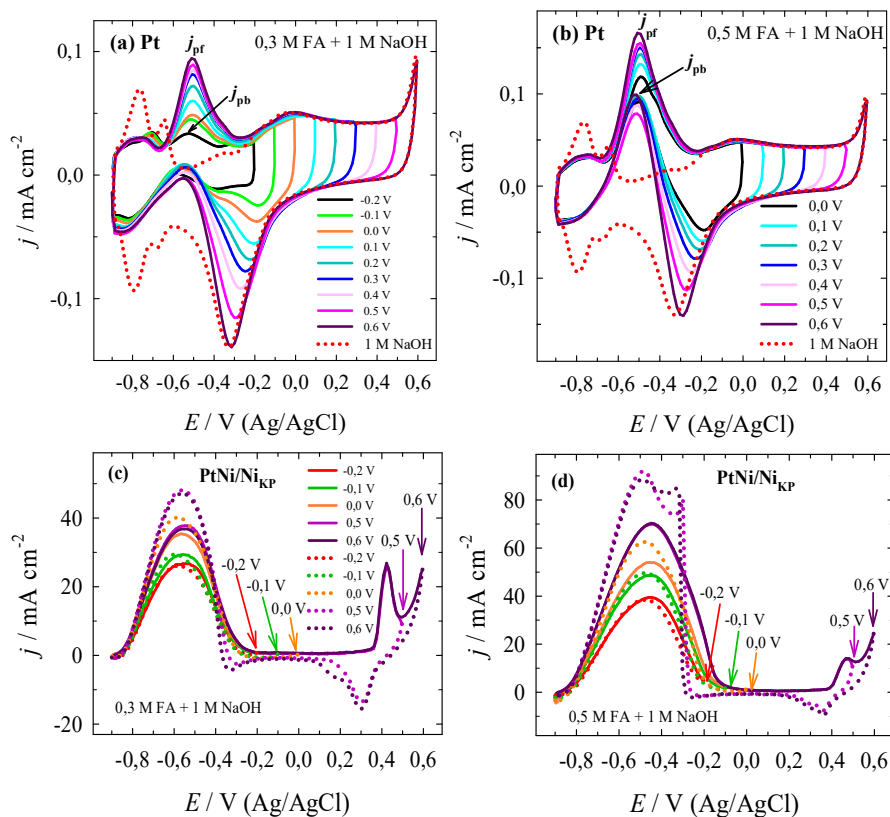
4 lentelė. Pt ir PtNi/Ni_{KP} katalizatorių elektrocheminio aktyvumo palyginimas 1 M NaOH tirpale, atsižvelgiant į skirtingas anodinio potencialo skleidimo ribas (E_{ra}).

E_{ra}, V	Pt		PtNi/Ni _{KP}		$j_{\text{pc}} \text{ PtNi/Ni}_{\text{KP}} / j_{\text{pc}} \text{ Pt}$
	E_{pc}, V	$j_{\text{pc}}, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_{pc}, V	$j_{\text{pc}}, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	
+0,1	-0,205	-0,069	-0,235	-2,151	30,77
+0,2	-0,221	-0,079	-0,256	-2,508	31,39
+0,3	-0,252	-0,090	-0,288	-2,988	33,13
+0,4	-0,281	-0,105	-0,321	-3,711	35,32
+0,5	-0,303	-0,125	-0,356	-5,004	39,78
+0,6	-0,332	-0,139	-0,389	-6,489	46,49

Gauti rezultatai rodo, kad didėjant anodinio potencialo skleidimo ribai, didėja j_{pc} , o išmatuotos potencialo vertės slenkasi į labiau neigiamesnių verčių sritį. Susidariusių Pt oksidų redukcijos srovės tankio smailių vertės ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus padidėjo 39,78 ir 46,49 karto, lyginant su vertėmis gautomis ant grynos Pt elektrodo, kai E_{ra} vertės yra atitinkamai 0,5 ir 0,6 V (4 lentelė). Šie duomenys rodo, kad kai pasiekama E_{ra} vertė, kuriai esant vyksta Ni(II) oksidacija iki Ni(III), daugiau Pt oksidų yra redukuojama iki metalinės

Pt grįžtamo katodinio potencialo skleidimo metu, matomai, dėl sinergetinės sąveikos tarp Pt ir Ni dalelių.

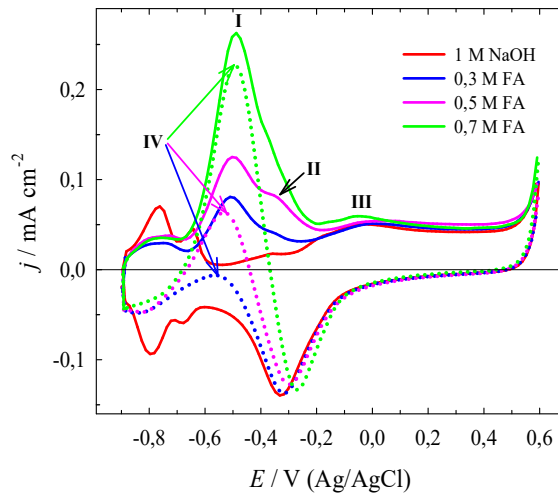
Pt ir PtNi/Ni_{KP} katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas buvo įvertinamas atliekant CV matavimus 1 M NaOH tirpale ir 1 M NaOH tirpale, esant 0,3 ir 0,5 M FA koncentracijoms, taip pat ir esant skirtingoms elektrodo potencialo skleidimo riboms E_{ra} . 19 paveiksle pateiktos CVs užrašytos, kai potencialo skleidimo greitis 50 mV s^{-1} .



19 pav. Stabilizuotos Pt (a ir b) ir PtNi/Ni_{KP} (c ir d) katalizatorių CVs, užrašytos esant skirtingoms potencialo skleidimo riboms 1 M NaOH tirpale, kai FA koncentracijos: 0,3 M (a ir c), 0,5 M (b ir d), $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Taškais pažymėtos kreivės rodo stabilizuotas CV kreives Pt elektrodui, užrašytas 1 M NaOH tirpale, kai $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Vientisos ir taškinės linijos (c ir d grafikuose) rodo anodinio ir atitinkamai katodinio potencialo skleidimo ribas ciklinėse voltamperogramose.

Pateiktose stabilizuotose formiato oksidacijos CVs, išmatuotose ant Pt elektrodo, išryškėja viena plati anodinė smailė, skleidžiant elektrodo

potencialą į teigiamesnių potencialo verčių pusę, ir kita katodinio skleidimo metu, nepriklausomai nuo taikomų skirtingų anodinio potencialo skleidimo ribų (19 pav. a ir b). Tuo tarpu, 20 paveiksle pateikti pirmieji ciklai gerokai skiriasi nuo stabilizuotų.



20 pav. Pirmieji Pt elektrodo CVs ciklai, užrašyti 1 M NaOH tirpale (raudona linija), ir 1 M NaOH tirpale su skirtingomis FA koncentracijomis: 0,3, 0,5 M ir 0,7 M. Matavimai atlikti, kai $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Ištininė linija – anodinis potencialo skleidimas ir taškinės linijos – katodinio potencialo skleidimas.

Trys anodinės smailės, pažymėtos I, II ir III, yra stebimos teigiamo potencialo skleidimo metu (ištininės linijos) ir dar viena smailė (pažymėta IV smaile, punktyrinės linijos) yra stebima, skleidžiant elektrodo potencialą į neigiamesnių verčių pusę. Smailių prigimtį galima aiškinti atsižvelgiant į tai, kad visi tirti skirtingos koncentracijos FA tirpalai yra stipriai šarminiai, kurių pH gerokai viršija HCOOH $\text{pK}_a \sim 3,8$, todėl neišvengiamai įvyks formiato (HCOO^-) oksidacijos reakcija [48]. Šarminėje terpėje ant polikristalinės Pt, esant pH 14, oksidacijos mechanizmas yra analogiškas oksidacijos mechanizmui rūgštinėje terpėje ir vyksta dviem keliais (t.y., tiesioginiu ir netiesioginiu) [48]. Paprastai formiatas oksiduojasi per reaktyvų tarpinį junginį tiesiogiai iki CO_2 , arba netiesiogiai per stipriai chemiškai adsorbuotą tarpinį produktą CO_{ad} , kuris toliau oksiduojamas iki CO_2 , esant teigiamesnėms elektrodo potencialo vėrtėms. Be to, oksidacija gali vykti ir trečiu nepriklausomu keliu, susijusiu su formiato oksidacija, susidarant mažiau aktyviam paviršiaus formiatui (HCOO_{ad}), kuris oksiduojasi iki CO_2 ant Pt

paviršiaus, esant daug teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms [124]. Pirmoji smailė I esant maždaug $-0,5$ V potencialo vertei (20 pav.) yra priskiriama tiesioginei formiato oksidacijai, antroji menkiausiai pastebima smailė II, esanti ties $-0,35$ V potencialo verte, priskiriama netiesioginei oksidacijai, vykstančiai per stipriai adsorbuotą tarpinį CO_{ad} [48]. Trečioji smailė III, esanti ties $0,0$ V potencialo verte, siejama su nepriklausomu reakcijos keliu, kurio metu formiato oksidacija vyksta per mažiau aktyvaus adsorbuoto formiato (HCOO_{ad}) susidarymą ir jo adsorbciją iki CO_2 [124]. Galiausiai esant $-0,5$ V potencialo vertei yra matoma paskutinioji smailė IV, kuri susiformuoja katodinio elektrodo potencialo skleidimo metu, t.y., potencialo verčių srityje, kurioje nebevyksta vandenilio adsorbcija ant katalizatoriaus paviršiaus. Pt oksidai buvo beveik visiškai redukuoti. Paskutiniosios IV smailės savybės priklauso nuo keleto faktorių: susidariusių paviršinių Pt oksidų redukcijos, CO adsorbcijos ant elektrodo paviršiaus ir masių pernešos apribojimų [124]. Esant teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms katalizatoriaus aktyvūs centrai nusivalo nuo adsorbuotų tarpinių produktų, o Pt oksidai/hidroksidai yra redukuojami. Labai tikėtina, kad ši smailė yra susijusi su tiesioginiu FA oksidacijos keliu dar vadinamu dehidrinimu. Be to, šios smailės buvimas ir smailės I potencialo sritis rodo šią reakcijos kelią. Smailė IV šioje potencialo srityje gali turėti įtakos likusių adsorbuotų tarpinių produktų oksidacijai, bet mūsų tyrimo sąlygomis, panašu, kad tai yra mažai tikėtina.

Didinant potencialo ciklų skaičių ant Pt elektrodo, tai yra lyginant stabilizuotas CV kreives su kreivėmis, užrašytomis 1-ojo ciklo metu, stebimas nedidelis CV formos pokytis, susijęs su formiato oksidacijos smailių išplatėjimu (19 pav. a ir b). Sunku vienareikšmiškai interpretuoti oksidacijos smailės kilmę stabilizuotų CV atveju ant grynos Pt elektrodo, nes neatmetama smailių persidengimo galimybė, taigi galima numanyti tiesioginio ir netiesioginio FOR kelių susiliejamą. Formiato oksidacijos srovės tankio vertės, esant anodiniam ir katodiniam elektrodo potencialo skleidimui, yra pažymėtos atitinkamai kaip j_{pf} ir j_{pb} . Stabilizuotos CVs (19 pav. a ir b) aiškiai rodo, kad laipsniškas E_{ra} didėjimas pagreitina Pt oksidų formavimąsi ir lemia didesnes Pt oksidų redukcijos smailės vertes katodinio potencialo skleidimo metu bei taip pat didesnes formiato oksidacijos srovės tankio vertes ant Pt elektrodo, esant anodiniam potencialo skleidimui. Rezultatai yra panašūs į gautus ir su FA padidintomis koncentracijomis nuo $0,3$ iki $0,5$ M. Didėjant E_{ra} ribai, Pt oksidų redukcijos iki metalinės Pt metu yra stebimas srovės tankio smailės vertės padidėjimas kartu su redukcijos potencialo pasislinkimu į labiau neigiamesnių verčių pusę. Tai rodo, kad Pt oksidų redukcija vyksta sunkiau. Tuo tarpu formiato oksidacijos potencialai tiek j_{pf} , tiek j_{pb} lieka beveik nepakitę, nepriklausomai nuo taikomos E_{ra} ribos. Keičiant E_{ra} nuo $-0,2$

iki 0,6 V, formiato oksidacijos ant Pt elektrodo j_{pf} vertė 0,3 M FA + 1 M NaOH tirpale padidėja tris kartus (19 pav. a) ir yra maždaug 1,4 karto didesnė 0,5 M FA + 1 M NaOH tirpale (5 lentelė).

5 lentelė. Pt katalizatoriaus elektrocheminių matavimų 0,5 M FA + 1 M NaOH tirpale rezultatai, remiantis 19 pav. b pateiktais duomenimis.

E_{ra} , V	E_{pf} , V	j_{pf} , mA·cm ⁻²	E_{pb} , V	j_{pb} , mA·cm ⁻²	j_{pf}/j_{pb}	$j_{pf}(E_{pf})/j_{pf}(E = +0,2 \text{ V})$
+0,0	-0,493	0,1185	-0,497	0,0913	1,30	1,00
+0,1	-0,490	0,1332	-0,500	0,0976	1,35	1,12
+0,2	-0,500	0,1423	-0,507	0,0978	1,46	1,20
+0,3	-0,495	0,1501	-0,501	0,0943	1,59	1,27
+0,4	-0,499	0,1537	-0,507	0,0875	1,76	1,30
+0,5	-0,493	0,1549	-0,509	0,0785	1,97	1,31
+0,6	-0,507	0,1661	-0,512	0,0989	1,68	1,40

Ypatingai švarios metalinės Pt paviršiaus buvimas termodinamiškai pagerina CO_{ad} oksidacijos reakciją. Tačiau anodinio potencialo skleidimo metu 0,3 M FA + 1 M NaOH tirpale stebimas j_{pb} mažėjimas, didėjant E_{ra} , yra labiau siejamas su nepilnai oksiduotų likusių anglies junginių katalizatoriaus paviršiuje oksidacija, nei su susidariusių chemiškai adsorbuotų junginių oksidacija. Tuo tarpu aiškios koreliacijos nebuvimą tarp j_{pb} vertės pokyčio ir E_{ra} 0,5 M FA + 1 M NaOH tirpale galima paaiškinti konkurencine oksidacija tarp likusių nepilnai oksiduotų anglinių junginių ir šviežiai chemisorbuotų junginių dėl paviršiaus aktyvavimo, vykstant Pt oksidų ir (arba) hidroksidų redukcijai. Manoma, kad Pt hidroksidų ir (arba) oksidų, tokių kaip PtO₂, buvimas katalizatoriaus paviršiuje padeda oksiduoti CO_{ad} ir taip sumažinti katalizatoriaus apnuodijimą, panašiai kaip PdO₂ ir Au₂O₃ atvejais šarminėje terpėje [124–127]. Nepaisant to, šių rezultatų visuma rodo, kad E_{ra} ribos padidėjimas visais atvejais yra palankus vyksti tiesioginei formiato oksidacijai I ir IV smailių srityje.

Taip pat stabilizuotos CVs buvo užregistruotos ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus, didinant E_{ra} (19 pav. c ir d). Stebima viena plati anodinė smailė, esant labai neigiamoms potencialo vertėms (~ -0,6 V) ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus, kuri rodo, kad vyksta formiato oksidacija tiesioginiu keliu. Po jos seka kita, aiški srovės tankio smailė, esant teigiamesnėms potencialo vertėms (~ 0,45 V), kuri atitinka Ni(II) ir Ni(III) junginių susidarymą. Formiato oksidacijos srovės tankio vertė (j_{pf}) akivaizdžiai padidėja, didinant

teigiamo skleidimo potencialo ribas. Pastebėta, kad formiato oksidacijos srovės tankio vertės ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus yra apie 400 kartų didesnės nei tos, kurios buvo išmatuotos ant Pt elektrodo. Tai patvirtina, kad PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas yra kur kas didesnis nei Pt ir jis turi daug daugiau aktyviųjų centrų, galinčių katalizuoti ir ženkliai pagerinti formiato oksidaciją. Tai matomai galima aiškinti sinergijos sąveika tarp Pt ir poringo Ni sluoksnio, nusodinto ant Ni_{KP} padėklo. FA koncentracijos didinimas tirpale taip pat skatina srovės tankio verčių didėjimą. PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus elektrocheminių matavimų rezultatai 1 M NaOH, esant 0,3 arba 0,5 M FA koncentracijoms (19 pav.), pateikti 6 ir 7 lentelėse.

6 lentelė. PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus elektrocheminių matavimų 0,3 M FA + 1 M NaOH tirpale rezultatai, remiantis 19 pav. c pateiktais duomenimis.

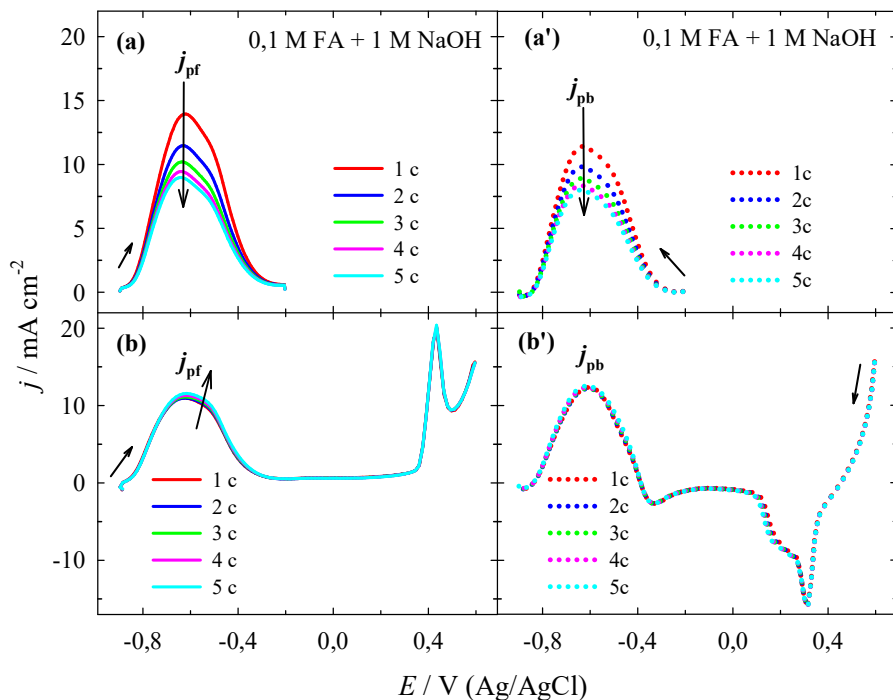
E_{ra} , V	E_{pf} , V	j_{pf} , mA·cm ⁻²	E_{pb} , V	j_{pb} , mA·cm ⁻²	j_{pf}/j_{pb}	$j_{pf}(E_{pf})/j_{pf}(E = -0,2 \text{ V})$
-0,2	-0,530	26,75	-0,591	25,99	1,03	1,00
-0,1	-0,563	29,30	-0,597	29,57	0,99	1,10
+0,0	-0,570	35,38	-0,582	40,10	0,88	1,32
+0,5	-0,549	37,77	-0,565	48,04	0,79	1,41
+0,6	-0,552	36,80	-0,557	47,22	0,78	1,38

7 lentelė. PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus elektrocheminių matavimų 0,5 M FA + 1 M NaOH tirpale rezultatai, remiantis 19 pav. d pateiktais duomenimis.

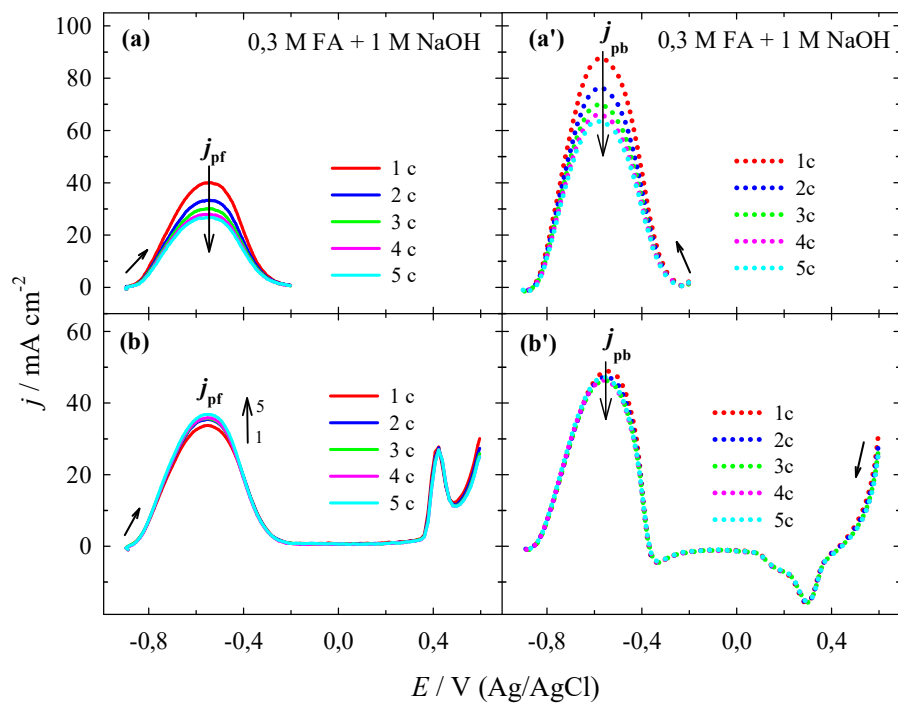
E_{ra} , V	E_{pf} , V	j_{pf} , mA·cm ⁻²	E_{pb} , V	j_{pb} , mA·cm ⁻²	j_{pf}/j_{pb}	$j_{pf}(E_{pf})/j_{pf}(E = -0,2 \text{ V})$
-0,2	-0,461	39,48	-0,479	38,40	1,03	1,00
-0,1	-0,446	48,73	-0,490	49,55	0,98	1,23
+0,0	-0,454	54,00	-0,483	62,53	0,86	1,37
+0,5	-0,451	69,91	-0,481	91,95	0,76	1,77
+0,6	-0,449	70,32	-0,496	88,61	0,79	1,78

j_{pf} vertės, išmatuotos ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus, padidėja apie 1,4 arba 1,8 kartus 1 M NaOH tirpale, kuriame yra atitinkamai 0,3 M arba 0,5 M FA, kai E_{ra} buvo keičiama nuo -0,2 iki +0,6 V. j_{pf}/j_{pb} santykis svyruoja maždaug nuo 1,0 iki 0,8, o tai patvirtina, kad Ni-oksadinių junginių susidarymas efektyviai pagerina Pt katalizatorių elektrokatalizinę kinetiką ir gali užkirsti kelią nepilnai oksiduotų anglies junginių (CO_{ad}) kaupimuisi ant katalizatoriaus paviršiaus, orientuojant formiatų oksidaciją dehidrinimo (tiesioginės oksidacijos) kryptimi.

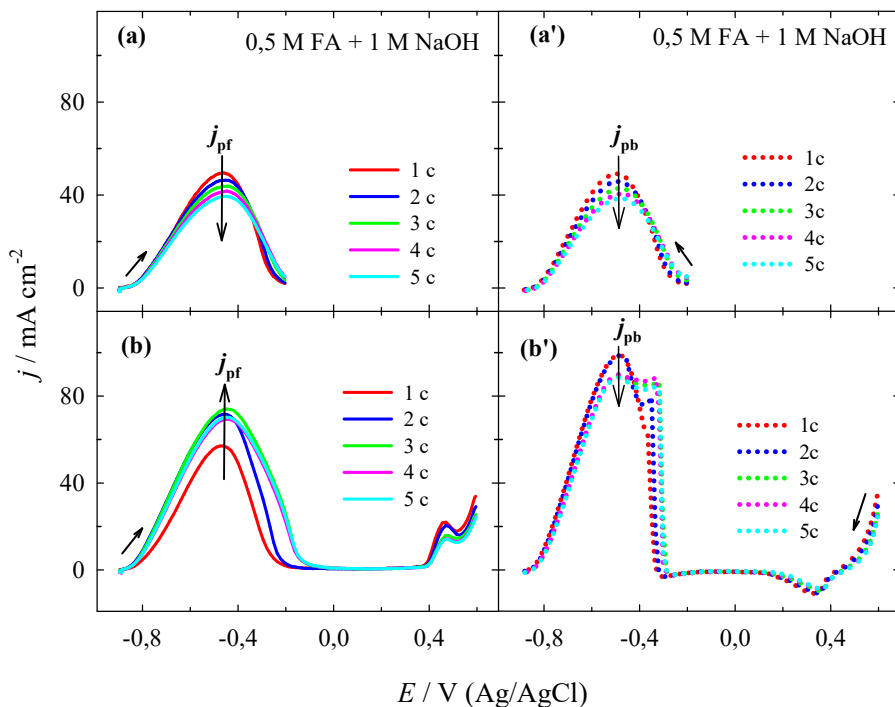
Taip pat buvo tiriama E_{ra} verčių įtaka formiato oksidacijai nuo potencialo skleidimo ciklų skaičiaus ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus šarminėje terpėje, esant skirtingoms FA koncentracijoms. 21-23 paveiksluose yra pateikiamos anodinio potencialo skleidimo kreivės (a, b) ir atitinkamos katodinio potencialo skleidimo kreivės (a', b'), užrašytos esant dviem skirtingom E_{ra} vertėms, t.y., $-0,2$ V (a) ir $+0,6$ V (b), 1 M NaOH tirpale, kuriame FA koncentracijos yra 0,1 (21 pav.), 0,3 (22 pav.) ir 0,5 (23 pav.) M.



21 pav. Anodinio potencialo skleidimo kreivės PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus, užrašytos 0,1 M FA + 1 M NaOH tirpale, esant skirtingoms potencialo skleidimo riboms E_{ra} : $-0,2$ V (a) ir $+0,6$ V (b). (a') ir (b') atitinkamos katodinio potencialo skleidimo kreivės. $v = 50$ mV s⁻¹; T = 25 °C.



22 pav. Anodinio potencialo skleidimo kreivės PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus, užrašytos 0,3 M FA + 1 M NaOH tirpale, esant skirtingoms potencialo skleidimo riboms E_{ra} : $-0,2 \text{ V}$ (a) ir $+0,6 \text{ V}$ (b). (a') ir (b') atitinkamos katodinio potencialo skleidimo kreivės. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.



23 pav. Anodinio potencialo skleidimo kreivės PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus, užrašytos 0,5 M FA + 1 M NaOH tirpale, esant skirtingoms potencialo skleidimo riboms E_{ra} : $-0,2$ V (a) ir $+0,6$ V (b). (a') ir (b') atitinkamos katodinio potencialo skleidimo kreivės. $v = 50$ mV s⁻¹; $T = 25$ °C.

Nuoseklus ciklinimas potencialų srityje, kai E_{ra} yra $-0,2$ V, parodė akivaizdų j_{pf} sumažėjimą, naudojant PtNi/Ni_{KP} katalizatorių visose taikytose skruzdžių rūgšties koncentracijose (21-23 pav. a). Tuo tarpu, padidinus E_{ra} iki $+0,6$ V, j_{pf} padidėjo, skirtingai nei kai $E_{ra} = -0,2$ V, ir dar labiau išaugo, padidinus skruzdžių rūgšties koncentraciją, kas rodo geresnę formiato oksidaciją (21-23 pav. b). Pakeitus E_{ra} nuo $-0,2$ iki $+0,6$ V, j_{pf} vertės, išmatuotos ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus, padidėjo maždaug 1,3, 1,4 ir 1,8 karto, atitinkamai, 0,1, 0,3 ir 0,5 M skruzdžių rūgšties turinčiuose šarminiuose tirpaluose (21-23 pav. a ir b). Padidinus FA koncentraciją nuo 0,1 iki 0,5 M, j_{pf} vertės padidėjo apie 4,4–6,1 kartų, kai E_{ra} buvo $-0,2$ V arba $+0,6$ V.

Svarbu pažymėti, kad kai $E_{ra} = +0,6$ V, anodinio skleidimo ir atitinkamos katodinio skleidimo srovės tankio smailių vertės tampa artimesnės viena kitai, o tai rodo geresnę katalizatoriaus atsparumą anglies junginių kaupimuisi ant katalizatoriaus paviršiaus. Formiato oksidacijos efektyvumas vienareikšmiškai priklauso nuo katalizatoriaus prigimties, kurio sudėtyje yra oksofilinių junginių, įskaitant Ni-oksidinius junginius. Padidinus E_{ra} iki potencialų srities,

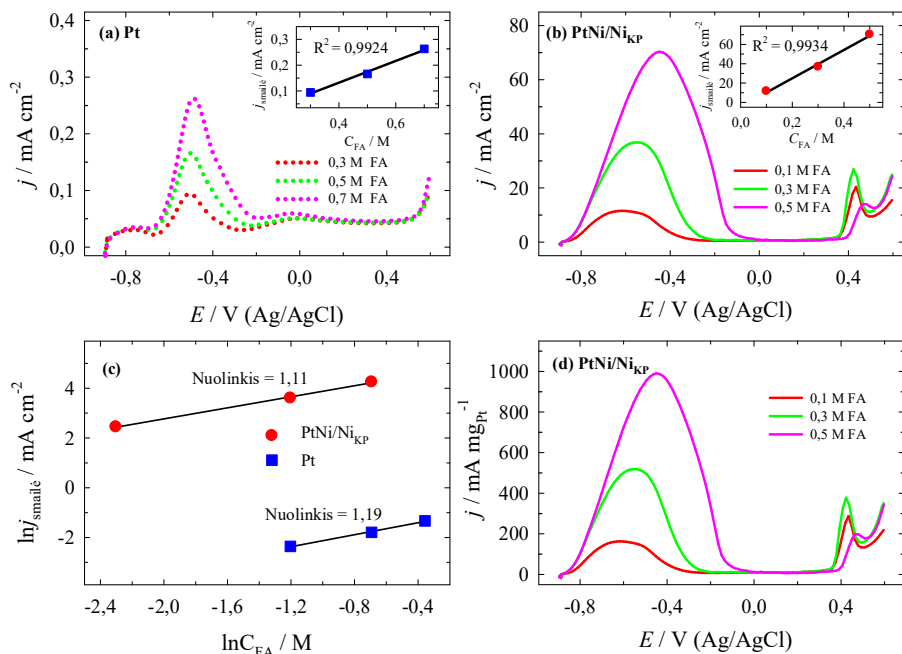
kurioje vyksta Ni(II) ir Ni(III) junginių susidarymas bei jų redukcija, atsiranda galimybė papildomai susidaryti deguonies turintiems junginiams, esant neigiamesnėms potencialo vertėms ir įtakoti adsorbuoto CO_{ad} oksidaciją, sumažinant katalizatoriaus apnuodijimą. Bendriau tariant, nikelio hidroksido nanostruktūros atlieka svarbų vaidmenį palengvinant disociacinę vandens molekulių adsorbiciją šarminėje terpėje ir tuo pat metu pašalinant adsorbuotus anglies junginius nuo Pt paviršiaus, vykstant oksidacijai [77, 78, 128].

Tiriamų katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas formiato oksidacijai esant skirtingoms skrudžių rūgšties koncentracijoms yra pavaizduotas 24 paveiksle. Įterptiniuose paveiksluose 24 (a ir b) yra atvaizduota linijinė priklausomybė tarp $j_{\text{smallė}}$ ir C_{FA} , kas nurodo esant negrįžtamą elektrocheminio proceso kinetiką ant Pt ir ant PtNi/Ni_{KP} katalizatorių [129]. Be to, didinant skrudžių rūgšties koncentraciją (24 pav. a ir b), smailės potencialo vertė šiek tiek pasislinko link teigiamesnių potencialo verčių. Formiato oksidacijos reakcijos laipsnis buvo nustatytas pagal $\ln j_{\text{smallė}}$ vs. $\ln C_{\text{FA}}$ nuolydžius (24 pav. c), naudojant lygtį (22) [129]:

$$j_{\text{smallė}} = zC_{\text{FA}}^{\beta} \quad (22)$$

čia $j_{\text{smallė}}$ yra smailės srovės tankio vertė (mA cm⁻²), z yra konstanta, C – skrudžių rūgšties koncentracija (mol L⁻¹), o β yra reakcijos laipsnis C_{FA} atžvilgiu. Reakcijos laipsnio β vertė buvo gauta 1,11 PtNi/Ni_{KP} katalizatoriui ir 1,19 grynos Pt elektrodui (24 pav. c). Nustatytos vertės atitiko pirmojo laipsnio reakciją.

Skrudžių rūgšties koncentracijos padidinimas nuo 0,3 iki 0,5 M atitinkamai lėmė srovės tankio j_{pf} padidėjimą apie 1,8 karto abiem katalizatoriams (24 pav. a ir b).



24 pav. Anodinio potencialo skleidimo kreivės, užrašytos ant Pt (a) ir PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus (b), esant skirtingoms FA koncentracijoms. Įterptiniuose paveiksluose pavaizduota srovės tankio verčių smailėse ($j_{\text{smailė}}$) priklausomybė nuo FA koncentracijos (C_{FA}). (c) pateikta $\ln j_{\text{smailė}}$ priklausomybė nuo $\ln C_{\text{FA}}$. (d) Srovės tankio vertės ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus, normalizuotos pagal nusodintos Pt įkrovą, kai $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tačiau j_{pf} vertės, išmatuotos ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus tirpaluose su skirtingomis skruzdžių rūgšties koncentracijomis, buvo pastebimai didesnės nei vertės ant grynos Pt elektrodo. Šios vertės buvo daugiau nei apie 390–420 kartų didesnės šarminėje terpėje ant PtNi/Ni_{KP} elektrodo nei ant grynos Pt. Yra stebimas žymus PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus oksidacijos pradžios potencialo (E_{onset}) (atitinkamai $-0,9 \text{ V}$) poslinkis link neigiamesnių potencialo verčių, lyginant su grynos Pt elektrodu, kur pradžios potencialas atitinkamai yra $-0,7 \text{ V}$. Didelis E_{onset} skirtumas tarp šių katalizatorių rodo geresnį PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus elektrokatalizinį aktyvumą formiato oksidacijai nei grynos Pt elektrodas.

Norint įvertinti tirtojo PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus aktyvumą formiato oksidacijos procese, esant skirtingoms skruzdžių rūgšties koncentracijoms šarminėje terpėje, srovės tankio vertės buvo normalizuotos pagal nusodintos Pt kiekį ant Ni/Ni_{KP} katalizatoriaus (24 pav. d).

Didžiausias formiato oksidacijos masės aktyvumas ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus yra apie 990 mA mg_{Pt}⁻¹ (24 pav. d) ir yra didesnis lyginant su paskelbtais duomenimis literatūroje ant Pt/C (apie 225 mA mg_{Pt}⁻¹) [84], Pt/C (391,2 mA mg_{Pt}⁻¹) [40] ir PtSnO₂/C (apie 600 mA mg_{Pt}⁻¹) [84]. Gautos PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus charakteristikos atitinka šiuolaikinių moderniausių PGM katalizatorių, skirtų formiato oksidacijai, charakteristikas. Jų savybių palyginimas su Pt ir Pt pagrindu naudojamų elektrokatalizatorių formiato oksidacijai šarminėje terpėje savybėmis pateikiamas 8 lentelėje.

8 lentelė. PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus elektrocheminio parametrų palyginimas su kitais FA oksidacijai tiriamais Pt pagrindu pagamintais katalizatoriais, kur pradžios potencialas – E_{onset} (vs. RHE); didžiausias srovės tankis, normalizuotas pagal elektrodo geometrinį plotą – j_{max} ; anodinių smailių potencialas – $E_{\text{smailė}}$

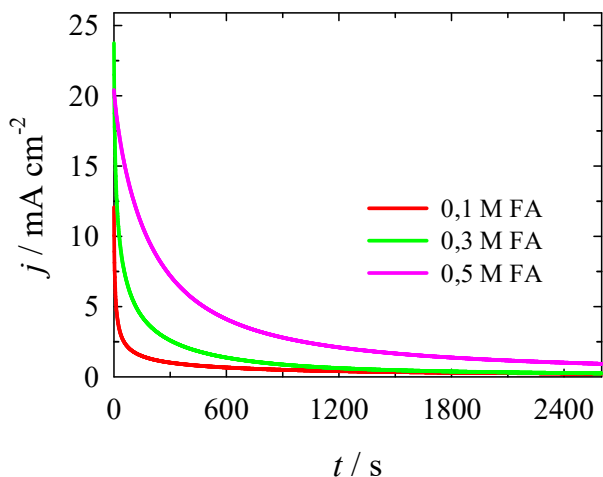
Katalizatorius	Elektrolitas	V, mV s ⁻¹	E_{onset} , V	j_{max} (mA cm ⁻²), kai $E_{\text{smailė}}$ (V)	Šaltinis
Pt diskas	0,2 M HCOONa + 1 M NaOH (pH ≈ 14,0)	20	+0,3	0,1/+0,5	[48]
Pt diskas	0,4 M HCOO ⁻ + 1 M KNO ₃ (pH ≈ 13,0)	5	+0,3	3,1/+1,1	[130]
Pt nanodalelės (Pt juodoji)	0,5 M HCOONa + 0,5 M KOH (pH ≈ 13,7)	50	+0,2	0,2/+0,5	[124]
Pt (40%)/Vulkaninė anglis	1 M HCOOK + 1 M KOH (pH ≈ 14,0)	20	+0,4	14,6/+0,6	[131]
Pt (50%)/C	0,5 M HCOOH + 0,5 M KOH (pH ≈ 13,7)	50	+0,8	33,9/+1,2	[40]
PtAg lydinio nanobalionų nanomazgai	1 M HCOOK + 1 M KOH (pH ≈ 14,0)	50	+0,2	32,6/+0,7	[46]
Pd juodasis	0,5 M HCOONa + 0,5 M NaOH (pH ≈ 13,7)	50	+0,8	27,3/+1,2	[40]
Pd/C	1 M HCOOK + 1 M KOH (pH ≈ 14,0)	50	+0,1	108,8/+0,8	[132]
Pd (20%)-H / Vulkaninė anglis	0,5 M HCOOK + 1 M KOH (pH ≈ 14,0)	20	+0,2	71,0/+0,8	[133]
Pd (20%)/C	1 M HCOONa + 1 M NaOH	20	+0,2	40,0/+0,8	[134]

Katalizatorius	Elektrolitas	V, mV s ⁻¹	E _{onset} , V	j _{max} (mA cm ⁻²), kai E _{smailė} (V)	Šaltinis
	(pH ≈ 14,0)				
Pd (25%)/Vulkaninė anglis	1 M HCOOK + 1 M KOH (pH ≈ 14,0)	50	+0,2	4,6/+0,7	[37]
Pd (40%)/Vulkaninė anglis	1 M HCOOK + 1 M KOH (pH ≈ 14,0)	20	+0,2	102,0/+1,0	[124]
Pd/Vulkaninė anglis	1 M HCOOK + 1 M KOH (pH ≈ 14,0)	50	+0,4	23,0/+0,8	[135]
Pd (20%)/Redukuotas grafeno oksidas	1 M HCOONa + 1 M NaOH (pH ≈ 14,0)	20	+0,2	57,0/+0,8	[134]
Pd ₅₄ Ag ₄₆ (šerdis apvalkalas)	1 M HCOOK + 1 M KOH (pH ≈ 14,0)	50	+0,2	31,0/+0,7	[37]
Pd ₇₀ Cu ₃₀ /Vulkaninė anglis	1 M HCOOK + 1 M KOH (pH ≈ 14,0)	50	+0,2	4,3/+0,6	[41]
Pd ₇₂ Ce ₂₈ /Vulkaninė anglis	1 M HCOOK + 1 M NaOH (pH ≈ 14,0)	50	+0,1	19,4/+0,6	[41]
Pd ₂₃ Co/Vulkaninė anglis	1 M HCOOK + 1 M KOH (pH ≈ 14,0)	50	+0,3	38,0/+0,8	[41]
PdNi/Vulkaninė anglis	1 M HCOOK + 1 M KOH (pH ≈ 14,0)	50	0,2	74,0/+0,8	[41]
PdNi/Ketjen anglis	1 M HCOOK + 1 M KOH (pH ≈ 14,0)	50	0,2	117,0/+0,8	[135]
Pd ₆₀ Ag ₂₀ Ni ₂₀ (lydinys)	1 M HCOOK + 1 M KOH (pH ≈ 14,0)	50	0,2	99,6/+0,8	[38]
Pd ₂ Ag ₁ aerogelis	0,5 M HCOOK + 0,5 M KOH (pH ≈ 13,7)	50	0,2	27,5/+0,8	[37]
Pd ₂ Ag ₁ Pt _{0,25} aerogelis	0,5 M HCOOK + 0,5 M KOH (pH ≈ 13,7)	50	0,1	60/+0,7	[37]
Pd (B intarpai)	0,5 M HCOOH + 1 M KOH (pH ≈ 14,0)	100	0,2	90/+0,8	[43]
PdCuPt (hierarchinė)	0,5 M HCOOH + 0,5 M KOH (pH ≈ 13,7)	50	0,5	102,4/+1,2	[40]

Katalizatorius	Elektrolitas	V, mV s ⁻¹	E _{onset} , V	j _{max} (mA cm ⁻²), kai E _{smailė} (V)	Šaltinis
zigzago šakota struktūra)					
Pt	0,5 M HCOOH + 1 M NaOH (pH ≈ 14,0)	50	0,34	0,17/+0,53	Šis dar- bas
PtNi/Ni _{KP}	0,5 M HCOOH + 1 M NaOH (pH ≈ 14,0)	50	0,14	70,32/+0,59	Šis dar- bas

Rezultatai rodo, kad sukurtas PtNi/Ni_{KP} katalizatorius gali konkuruoti su šiuolaikiniais PGM katalizatoriais ir daugeliu atvejų juos pranokti. Tokie patrauklūs rezultatai siejami su Pt ir Ni_{KP} pagrindo akytos struktūros, padengtos Ni sluoksniu, sinergijos poveikiu, kuris neleido kauptis nepilnai oksiduotiems anglies junginiams (CO_{ads}), nukreipiant FO reakciją dehidrinimo keliu.

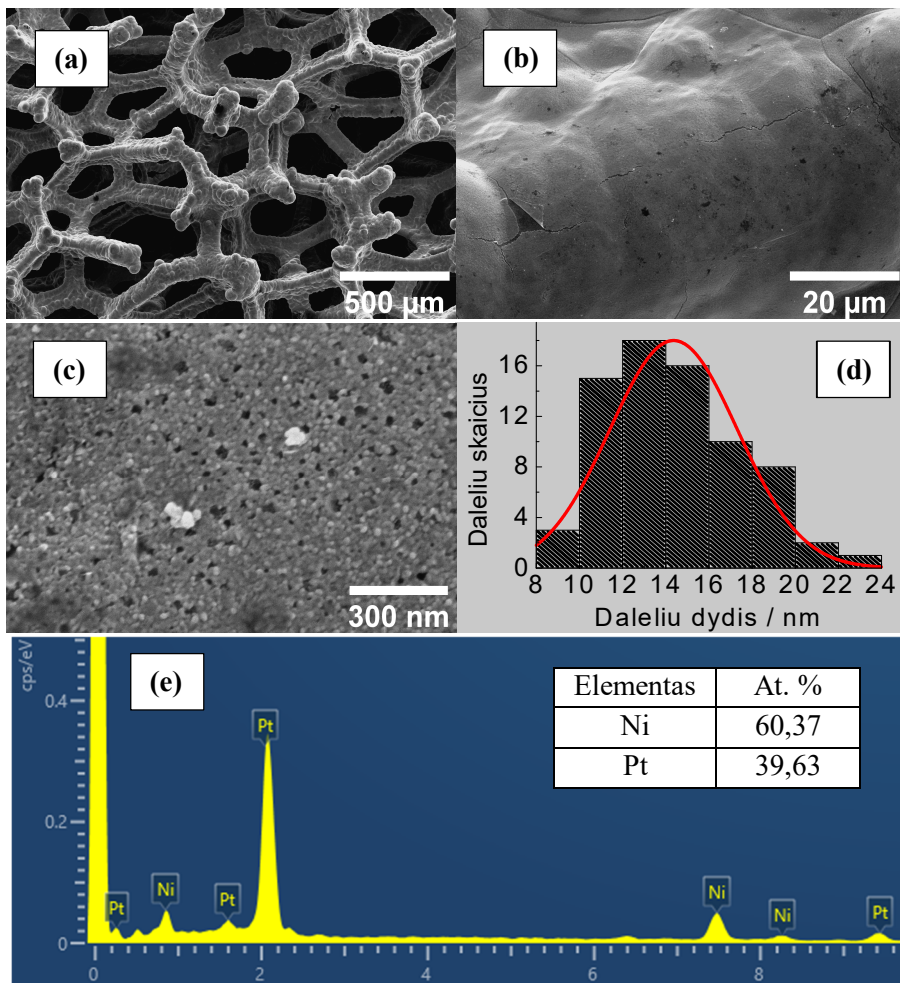
PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus stabilumas buvo tirtas, naudojant chronoamperometriją. Buvo užrašomos CA kreivės ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus 1 M NaOH tirpaluose, kuriuose buvo 0,1, 0,3 ir 0,5 M skruzdžių rūgšties koncentracijos ir esant pastoviai elektrodo potencialo vertei –0,6 V (25 paveikslas).



25 pav. CA kreivės, užrašytos ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus 1 M NaOH tirpale, turinčiam skirtingas FA koncentracijas: 0,1, 0,3, 0,5 M, ir esant pastoviai elektrodo potencialo vertei –0,6 V 2600 s.

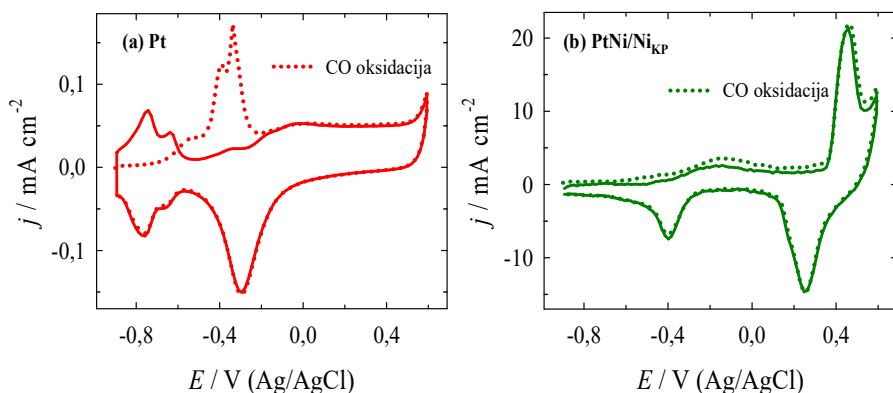
Kaip parodyta, FOR srovės tankio vertės ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus buvo didžiausios 0,5 M FA + 1 M NaOH tirpale; tuo tarpu srovės tankio vertės, išmatuotos tirpaluose su mažesnėmis skruzdžių rūgšties koncentracijomis, yra ženkliai mažesnės. Tai rodo, kad didėjant skruzdžių rūgšties koncentracijai, PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus stabilumas taip pat didėja.

Be to, morfologiniai matavimai patvirtina PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus stabilumą. 26 (a-c) paveiksle pateikti SEM vaizdai PtNi/Ni_{KP} paviršiaus po nepertraukiamo elektrodo ciklinimo 0,5 M FA + 1 M NaOH tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą nuo -0,9 iki +0,6 V. Iš pateiktos dalelių pasiskirstymo histogramos 26 pav. d matyti, kad vyrauja 12–16 nm Pt kristalitai, kurie yra vienodai išsidėstę visame Ni/Ni_{KP} paviršiuje, kaip parodyta 26 (c) paveiksle. Pt buvimą patvirtina ir EDS analizės duomenys, rodantys, kad PtNi/Ni_{KP} katalizatoriuje nusodintos Pt kiekis siekia 39,63 at%, o Ni – 60,37 at% (26 pav. e). Ilgalaikis PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus ciklinimas FA tirpale pastebimai nepakeičia katalizatoriaus paviršiaus morfologijos, o tai rodo didelį šio katalizatoriaus stabilumą ir aktyvumą (12 pav. a-c ir 26 pav. a, b). Taip pat katalizatoriaus sudėtis po ilgalaikio ciklinimo išlieka panaši (12 pav. e ir 26 pav. e).



26 pav. PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus SEM nuotraukos, esant skirtingam didinimui (a-c) po ilgalaikio ciklinimo 0,5 M FA + 1 M NaOH tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą nuo -0,9 iki +0,6 V, esant 50 mV s⁻¹ skleidimo greičiui. (d) Dalelių pasiskirstymo histograma ir (e) PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus EDS analizės spektras.

Norint patvirtinti geresnę PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus atsparumą apnuodijimui adsorbuotais anglies junginiais, buvo atliekami CO oksidacijos tyrimai ir palyginti su duomenimis gautais ant Pt elektrodo. Apibendrinti duomenys parodyti 27 paveiksle.



27 pav. CO oksidacijos CVs, užrašytos ant Pt (a) ir PtNi/Ni_{KP} (b) katalizatoriaus 1 M NaOH tirpale, kai $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. CO buvo adsorbuojamas CO prisotintame 1 M NaOH tirpale, esant $-0,9 \text{ V}$ potencialui 15 min, o potencialo skleidimas buvo atliekamas prisotintame N_2 1 M NaOH tirpale.

CV kreivėje užrašytoje ant Pt elektrodo 1 M NaOH tirpale matyti ryški CO_{ads} oksidacijos smailė. Jos visai nėra CV kreivėje, kai naudojamas PtNi/Ni_{KP} katalizatorius, tai rodo, kad PtNi/Ni_{KP} katalizatorius priešingai nei Pt, beveik yra visiškai atsparus CO apsinuodijimui šarminėje terpėje. Rezultatai rodo, kad Ni(II)/Ni(III) junginių susidarymas sąlygoja PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus atsparumą CO apnuodijimui ir pagerina formiato oksidacijos reakciją ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus šarminėje terpėje.

Apibendrinant, buvo pasiūlytas perspektyvus naujas dviejų komponentų katalizatorius, susidedantis iš Pt modifikuoto Ni sluoksnio ant Ni_{KP} pagrindo, skirto efektyviai formiato oksidacijai šarminėje terpėje. Sukurtas katalizatorius turi itin išvystytą specifinį paviršių ir yra ypač elektrokatalitiškai veiksmingas tiesioginiu būdu oksiduojant formiatą šarminėje terpėje, priešingai nei grynas Pt elektrodas. Formiato oksidacijos masės aktyvumas yra apie $990 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$. Be to, suformuotas PtNi/Ni_{KP} katalizatorius yra atsparesnis CO apnuodijimui šarminėje terpėje ir pasižymi efektyviu nuodingųjų medžiagų pašalinimu nuo katalizatoriaus paviršiaus. Jis rodo gana neigiamą formiato oksidacijos pradžios potencialą (E_{onset}), jei palyginti su verte, gauta ant Pt. Nustatyta labai neigiama E_{onset} vertė apie $-0,9 \text{ V}$ ant PtNi/Ni_{KP}, lyginant su maždaug $-0,7 \text{ V}$ ant grynos Pt elektrodo. Tai rodo, kad PtNi/Ni_{KP} elektrodas turi gerą elektrokatalizinę aktyvumą ir gali būti konkurencingas su etaloniniais Pt ir Pt pagrindu pagamintais elektrokatalizatoriais formiato oksidacijai šarminėje terpėje. Išaugusį elektrokatalizinę aktyvumą lemia tarpusavio sinergijos sąveika tarp Pt aktyvių

vietų ir Ni-oksidinių junginių susidarymo porėtame Ni_{KP} paviršiuje, kuris padeda oksiduoti susikaupusius toksinius anglies junginius katalizatoriaus paviršiuje, veikdamas kaip katalizinis mediatorius krūvio pernašai oksidacijos procese.

PtNi/Ni_{KP} katalizatorius yra perspektyvi anodo medžiaga, kuri gali būti pritaikyta DFFC kuro elementams.

IŠVADOS

1. PtNi/Ni_{KP} katalizatorius buvo susintetintas, naudojant cheminį Ni ir elektrocheminį Pt nusodinimą ant Ni_{KP}. Susintetinti PtNi/Ni_{KP} katalizatoriai pasižymi dideliu paviršiaus poringumu ir elektrochemiškai aktyviu paviršiaus plotu, kuris yra ~71 cm².

2. PtNi/Ni_{KP} katalizatorius pasižymi dideliu elektrokataliziniu aktyvumu skruzdžių rūgšties oksidacijai tiek rūgštinėje, tiek šarminėje terpėse, lyginant su grynos Pt elektrodu. Skruzdžių rūgšties ir formiato oksidacijos mechanizmai ant PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus skiriasi priklausomai nuo tirpalo rūgštingumo. Formiato oksidacija šarminiuose tirpaluose ant susintetinto PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus vyksta tiesioginiu būdu, priešingai nei skruzdžių rūgšties oksidacija rūgštinėje terpėje, kuomet stebima kartu ir netiesioginė skruzdžių rūgšties oksidacijos reakcija.

3. PtNi/Ni_{KP} katalizatorius yra stabilus ir atsparesnis CO apnuodijimui šarminėje terpėje lyginant su grynos Pt katalizatoriumi ar PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus elgsena rūgštinėje terpėje.

4. Susintetinto PtNi/Ni_{KP} katalizatoriaus didelis aktyvumas skruzdžių rūgšties oksidacijai rūgštinėje terpėje ir formiato oksidacijai šarminėje terpėje siejamas ne tik su dideliu elektrochemiškai aktyviu paviršiaus plotu ar porėtumu, bet ir su Ni oksido dalelių sąveika su Pt ir jų sinerginiu tarpusavio ryšiu.

5. PtNi/Ni_{KP} katalizatorius yra perspektyvi anodo medžiaga, kuri gali būti pritaikyta DFAFC/DFFC kuro elementuose ir pakeisti brangius tauriųjų metalų katalizatorius.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. <https://osp.stat.gov.lt/liuvtvos-aplinka-zemes-ukis-ir-energetika-2022/energetika/kuro-ir-energijos-suvartojimas> (žiūrėta 2023-06-30).
2. <https://osp.stat.gov.lt/liuvtvos-regionai-2020/aplinka/transportas> (žiūrėta 2023-06-30).
3. <https://nairametrics.com/2021/06/29/eureka-as-nigeria-accidentally-discovers-gas-while-searching-for-oil> (žiūrėta 2024-06-28).
4. <https://www.15min.lt/verslas/naujiena/finansai/nafta-pernai-atpigo-desimtadaliu-662-2168972> (žiūrėta 2024-06-28).
5. <https://pixabay.com/vectors/> (žiūrėta 2024-06-28).
6. <https://www.britannica.com/technology/internal-combustion-enginesun> (žiūrėta 2024-06-28).
7. <https://pixabay.com/> (žiūrėta 2024-06-28).
8. <https://www.freepik.com> (žiūrėta 2024-06-28).
9. https://lt.wikipedia.org/wiki/Vilniaus_autobusai (žiūrėta 2024-06-28).
10. <https://www.lrytas.lt/verslas/energetika/2015/12/14/news/vilnieciu-logika-silumine-jegaine-uzdarys-per-sildymo-sezona-522737> (žiūrėta 2024-06-28).
11. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis> 2024-06-28).
12. <https://www.power-technology.com/features/how-can-real-time-data-help-wave-power-development/> 2024-06-28).
13. <https://nickelinstitute.org/en/blog/2021/august/hot-rocks-geothermal-and-the-role-of-nickel/> 2024-06-28).
14. <https://www.greenmatch.co.uk/solar-energy> 2024-06-28).
15. <https://pixabay.com/vectors/> 2024-06-28).
16. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=80798478> 2024-06-28).
17. <https://www.treehugger.com/surprisingly-easy-sources-of-alternative-energy-4869216> 2024-06-28).
18. X. Lu, Y. Qu, Y. Wang, C. Qin, G. Liu, *A comprehensive review on hybrid power system for PEMFC-HEV: issues and strategies*, Energy Convers. Manag. 171 (2018) 1273-1291.
19. J. Zhao, X. Li, *A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability for vehicular applications: degradation modes and experimental techniques*, Energy Convers. Manag. 199 (2019) 112022.
20. T. Zhang, P. Wang, H. Chen, P. Pei, *A review of automotive proton exchange membrane fuel cell degradation under start-stop operating condition*, Appl. Energy 32 (2018) 249-262.

21. Y. Hou, D. Hao, J. Shen, P. Li, T. Zhang, H. Wang, *Effect of strengthened road vibration on performance degradation of PEM fuel cell stack*, Int. J. Hydrogen Energy 41 (2016) 5123-5134.
22. A. Kampker, P. Ayvaz, C. Schon, J. Karstedt, R. Forstmann, F. Welker, *Challenges towards large-scale fuel cell production: Results of an expert assessment study*, Int. J. Hydrogen Energy 45 (2020) 29288-29296.
23. A. Kampker, H. Heimes, M. Kehrer, S. Hagedorn, P. Reims, O. Kaul, *Fuel cell system production cost modeling and analysis*, Energy Reports 9 (2023) 248-255.
24. FuelCellWorks. *Toyota Motor Corp. to Increase Production Capacity for Fuel Cell Vehicles Tenfold* (žiūrėta 2023-07-18).
25. J. Marcinkoski, J. Spendelow, A. Wilson, D. Papageorgopoulos, *DOE PEMFC costs* (2015).
https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/15015_fuel_cell_system_cost_2015.pdf (žiūrėta 2023-07-18).
26. M. Winter, R. J. Brodd, *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*, Chem. Rev. 104 (2004) 4245-4269.
27. A. Kirubakaran, S. Jain, R. K. Nema, *A review on fuel cell technologies and power electronic interface*, Renew. Sust. Energy Rev. 13 (2009) 2430-2440.
28. M. Ayar, T. H. Karakoc, *Decision mechanism between fuel cell types: A case study of small aircraft*, Int. J. Hydrogen Energy 48 (2023) 23156-23167.
29. R. K. Shak, U. Desideri, K. L. Hsueh, A. V. Vikar, *Research opportunities and challenges in fuel cell science and engineering*, 4th Baltic Heat Transfer Conference (2003).
30. P. Thounthong, V. Chunkag, P. Sethakul, S. Sikkabut, S. Pierfederici, B. Davat, *Energy management of fuel cell/solar cell/ supercapacitor hybrid power source*, J. Power Sources 196 (2011) 313–324.
31. D. Garrain, Y. Lechon, C. de la Rua, *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC) in Automotive Applications: Environmental Relevance of the Manufacturing Stage*, Smart Grid Renew. Energy 2 (2011) 68–74.
32. W. R. W. Daud, R. E. Rosli, E. H. Majlan, S. A. A. Hamid, R. Mohamed, T. Husaini, *PEM fuel cell system control: A review*, Renew. Energy 113 (2017) 620 – 638.
33. V. Perez-Herranz MP-P, R. Beneito, J. Vilaplana, J. A. Peral, J. Carratala, M. Molto, J. A. Molina, R. Navarro, *Effect of Stoichiometric Ration on the Performance of a 3 Kw Pem Fuel Cell Stack*.

34. Z. Fang, W. Chen, *Recent advances in formic acid electro-oxidation: From the fundamental mechanism to electrocatalysts*, *Nanoscale Adv.* 3 (2021) 94-105.
35. S. J. Folkman, J. Gonzales-Cobos, S. Giancola, I. Sanchez-Molina, J. R. Galan-Mascaros, *Benchmarking catalysts for formic acid/formate electrooxidation*, *Molekules* 26 (2021) 4756.
36. J. Ding, Z. Liu, X. Liu, J. Liu, Y. Deng, X. Han, C. Zhong, W. Hu, *Mesoporous decoration of freestanding palladium nanotube arrays boosts the electrocatalysis capabilities toward formic acid and formate oxidation*, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1900955.
37. J. Wang, F. Chen, Y. Jin, L. Guo, X. Gong, X. Wang, R. L. Johnston, *In situ high-potential-driven surface restructuring of ternary AgPd-Pt dilute aerogels with record-high performance improvement for formate oxidation electrocatalysis*, *Nanoscale* 11 (2019) 14174–14185.
38. Q. Wang, F. Chen, Q. Tang, L. Guo, T. Gebremarian, T. Jin, H. Liu, B. Kou, Z. Li, W. Bian, *Transition from core-shell to janus segregation pattern in AgPd nanoalloy by Ni doping for the formate oxidation*, *Appl. Catal. B Environ.* 270 (2020) 118861.
39. Q. Wang, F. Chen, L. Guo, T. Jin, H. Liu, X. Wang, X. Gong, Y. Liu. *Nanoalloying effects on the catalytic activity of the formate oxidation reaction over AgPd and AgCuPd aerogels*, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 16122–16135.
40. Y. Chen, H. Niu, Y. Feng, J. Wu, A. Wang, H. Huang, J. Feng. *Three-dimensional hierarchical urchin-like PdCuPt nanoassemblies with zigzag branches: A highly efficient and durable electrocatalyst for formic acid oxidation reaction*, *Appl. Surf. Sci.* 510 (2020) 145480.
41. Q. Tang, F. Chen, T. Jin, L. Guo, Q. Wang, H. Liu. *Alloying in inverse CeO₂/Pd nanoparticles to enhance the electrocatalytic activity for the formate oxidation reaction*. *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 22996–23007.
42. E. Hwang, H. Park, H. Kim, S. H. Ahn, S. K. Kim. *Electrochemically fabricated Pd–In catalysts for carbon dioxide- formate/formic acid inter-conversion*. *Bull. Korean Chem. Soc.* 38 (2017) 607–613.
43. S. Hong, S. Chung, J. Park, J. Hwang, C. Lee, S. Uhm, S. Bong, J. Lee. *Contribution of interstitial boron in a boron-incorporated palladium catalyst toward formate oxidation in an alkaline direct formate fuel cell*, *ACS Catal.* 11 (2021) 4722–4729.
44. L. Yang, G. Li, J. Chang, J. Ge, C. Liu, F. Vladimir, G. Wang, Z. Jin, W. Xing. *Modification of palladium nanocrystals with single atom platinum via an electrochemical self-catalysis strategy for efficient formic acid electrooxidation*, *Appl. Catal. B* 260 (2020) 118200.

45. S. G. da Silva, J. C. M. Silva, G. S. Buzzo, A. O. Neto. M. H. M. T. Assumpção. *Use of PtAu/C electrocatalysts toward formate oxidation: Electrochemical and fuel cell considerations*, Mater. Renew. Sustain. Energy 5 (2016) 15.
46. S.-H. Han, H.-M. Liu, J. Bai, X. L. Tian, B. Y. Xia, J.-H. Zeng, J.-X. Jiang, Y. Chen. *Platinum-silver alloy nanoballoon nanoassemblies with super catalytic activity for the formate electrooxidation*, ACS Appl. Energy Mater. 1 (2018) 1252–1258.
47. Z. Yang, Y. Wang, T. Dong, X. Yuan, L. Lv, X. Wei, J. Wang. *Formate: A possible replacement for formic acid in fuel cells*, Austral. J. Chem. 70 (2017) 757–763.
48. J. John, H. Wang, E. D. Rus, H. D. Abruna. *Mechanistic studies of formate oxidation on platinum in alkaline medium*, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 5810–5820.
49. J. Joo, T. Uchida, A. Cuesta, M. T. M. Koper, M. Osawa. *Importance of acid-base equilibrium in electrocatalytic oxidation of formic acid on platinum*, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 9991–9994.
50. Z. A. C. Ramli, J. Pasupuleti, T. S. T. Saharuddin, Y. N. Yusoff, W. N. R. W. Isahak, L. Baharudin, C. T. Yaw, S. P. Koh, S. T. Kiong, *Electrocatalytic activities of platinum and palladium catalysts for enhancement of direct formic acid fuel cells: An updated progress*, Alex. Engineer. J. 76 (2023) 701-733.
51. D. Xun, X. Sun, Z. Liu, F. Zhao, H. Hao, *Comparing Supply Chains of Platinum Group Metal Catalysts in Internal Combustion Engine and Fuel Cell Vehicles: A Supply Risk Perspective*, Clean. Logist. Supply Chain 4 (2022) 100043.
52. Y. Zhang, H. Chang, C. Saliba, A. Hasnaoui, *Metallic natural resources commodity prices volatility in the pandemic: Evidence for silver, platinum, and palladium*, Resour. Policy 78 (2022) 102924.
53. H. Hao, Y. Geng, J.E. Tate, F. Liu, X. Sun, Z. Mu, D. Xun, Z. Liu, F. Zhao, *Securing platinum-group metals for transport low-carbon transition*, One Earth 1 (2019) 117–125.
54. J. C. Diel, D. S. P. Franco, A. V. Igansi, T. R. S. Cadaval Jr., H. A. Pereira, I. dos D. Nunes, C. W. Basso, M. C. M. Alves, J. Morais, D. Pinto, G. L. Dotto, *Green synthesis of carbon nanotubes impregnated with metallic nanoparticles: Characterization and application in glyphosate adsorption*, Chemosphere 283 (2021) 131193.
55. L. Catita, E. Jolimaitre, A. A. Quoineaud, O. Delpoux, C. Pichon, J. M. Schweitzer, *Mathematical modeling and Magnetic Resonance Imaging experimental study of the impregnation step: A new tool to optimize the*

- preparation of heterogeneous catalysts*, Microporous and Mesoporous Materials 312 (2021) 110756.
56. T. Chen, D. Li, H. Jiang, C. Xiong, *High-performance Pd nanoalloy on functionalized activated carbon for the hydrogenation of nitroaromatic compounds*, Chem. Eng. J. 259 (2015) 161-169.
 57. L. Huang, Y. Lv, S. Wu, P. Liu, W. Xiong, F. Hao, H. Luo, *Activated carbon supported bimetallic catalysts with combined catalytic effects for aromatic nitro compounds hydrogenation under mild conditions*, Appl. Catal. A Gen. 577 (2019) 76-85.
 58. M. Pirmoradi, N. Janulaitis, R. J. Gulotty, J. R. Kastner, *Bi-metal-supported activated carbon monolith catalysts for selective hydrogenation of furfural*, Ind. Eng. Chem. Res. 59 (2020) 17748-17761.
 59. Y. Wei, J. Ji, F. Liang, D. Ma, Z. Zhang, Y. Du, Z. Pang, H. Wang, Q. Li, G. Shi, Z. Wang, *Freeze-drying optimized Ce-P/ γ -Al₂O₃ coating on ceramic-supported Pd catalysts for CO₂ methanation and CO oxidation*, Ceramics Int. 49 (2023) 26910-26919.
 60. S. D. Angeli, G. Monteleone, A. Giaconia, A. A. Lemonidou, *State-of-the art catalysts for CH₄ steam reforming at low temperature*, Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 1979-1997.
 61. A. Ghorbani, M. Rezaei, S. M. Alavi, E. Akbari, M. Varbar, *Mechanochemical preparation method for the fabrication of the mesoporous Ni-Al₂O₃ catalysts for hydrogen production via acetic acid steam reforming*, J. Energy Inst. 107 (2023) 101160.
 62. R. Manurung, S. Z. D. M. Parinduri, R. Hasibuan, B. H. Tarigan, A. G. A. Siregar, *Synthesis of nano-CaO catalyst with SiO₂ matrix based on palm shell ash as catalyst support for one cycle developed in the palm biodiesel process*, Case Stud. Chem. Envir. Eng. 7 (2023) 100345.
 63. N. S. Lani, N. Ngadi, M. R. Taib, *Parametric study on the transesterification reaction by using CaO/silica catalyst*, Chem. Eng. Trans. 56 (2017) 601-606.
 64. A. N. Rungsi, A. Luengnaruemitchai, N. Chollacoop, S.-Y. Chen, T. Mochizuki, H. Takagi, Y. Yoshimura, *Performance and sulfur poisoning of SiO₂, γ -Al₂O₃, and SiO₂-Al₂O₃-supported bimetallic Pd-Pt catalysts in selective hydrogenation of soybean oil-derived fatty acid methyl esters*, Fuel 331 (2023) 125919.
 65. H. Yan, N. Zhang, D. Wang, *Highly efficient CeO₂-supported noble-metal catalysts: From single atoms to nanoclusters*, Chem Catalysis 2 (2022) 1594-1623.

66. I. Fatimah, I. Yanti, T. E. Suharto, S. Sagadevan, *ZrO₂-based catalysts for biodiesel production: A review*, Inorg. Chem. Comm. 143 (2022) 109808.
67. N. F. H. N. Zaiman, N. Shaari, *Review on flower-like structure nickel based catalyst in fuel cell application*, J. Ind. And Eng. Chem. 119 (2023) 1-76.
68. Z. Xiao, P. Sun, Z. Qiao, K. Qiao, H. Xu, S. Wang, D. Cao, *Atomically dispersed Fe-Cu dual-site catalysts synergistically boosting oxygen reduction for hydrogen fuel cells*, Chem. Eng. J. 446 (2022) 137112.
69. H. Yang, Y. Ko, W. Lee, A. Zuttel, W. Kim, *Nitrogen-doped carbon black supported Pt-M (M = Pd, Fe, Ni) alloy catalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell*, Mater. Today Energy 13 (2019) 374-381.
70. M. Kiani, J. Zhang, Y. Luo, Y. Chen, J. Chen, J. Fan, G. Wang, R. Wang, *Facile synthesis and enhanced catalytic activity of electrochemically dealloyed platinum-nickel nanoparticles towards formic acid electro-oxidation*, J. Energy Chem. 35 (2019) 9–16.
71. A. Pei, L. Ruan, B. Liu, W. Chen, S. Lin, B. Chen, Y. Liu, L. H. Zhu, B. H. Chen, *Ultra-low Au decorated PtNi alloy nanoparticles on carbon for high-efficiency electro-oxidation of methanol and formic acid*, Int. J. Hydrog. Energy 45 (2020) 22893–22905.
72. J. Lee, J. K. Yoo, H. Lee, S. H. Kim, Y. Sohn, C. K. Rhee, *Formic acid oxidation on Pt deposit model catalysts on Au: Single-layered Pt deposits, plateau-type Pt deposits, and conical Pt deposits*, Electrochim. Acta 310 (2019) 38–44.
73. J. V. Perales-Rondón, A. Ferre-Vilaplana, J. M. Feliu, E. Herrero, *Oxidation mechanism of formic acid on the bismuth adatommodified Pt(111) surface*, J. Amer. Chem. Soc. 136 (2014) 13110–13113.
74. C. Y. Wang, Z.-Y. Yu, G. Li, Q.-T. Song, G. Li, C.-X. Luo, S.-H. Yin, B.-A. Lu, C. Xiao, B.-B. Xu, *Intermetallic PtBi nanoplates with high catalytic activity towards electrooxidation of formic acid and glycerol*, ChemElectroChem 7 (2019) 239–245.
75. Y. Zhang, M. Qiao, Y. Huang, Y. Zou, Z. Liu, L. Tao, Y. Li, C. L. Dong, S. Wang, *In situ exfoliation and Pt deposition of antimonene for formic acid oxidation via a predominant dehydrogenation pathway*, Research 2020 (2020) 5487237.
76. E. N. E. Sawy, P. G. Pickup, *Carbon monoxide and formic acid oxidation at Rh@Pt nanoparticles*, Electrochim. Acta 302 (2019) 234–240.
77. A. M. Mohammad, G. A. El-Nagar, I. M. Al-Akraa, M. S. El-Deab, B. E. El-Anadouli, *Towards improving the catalytic activity and stability*

- of platinum-based anodes in direct formic acid fuel cells*, Int. J. Hydrogen Energy 40 (2015) 7808–7816.
78. G. A. El-Nagar, A. M. Mohammad, *Enhanced electrocatalytic activity and stability of platinum, gold, and nickel oxide nanoparticles based ternary catalyst for formic acid electro-oxidation*, Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 11955–11962.
79. G. A. El-Nagar, A. M. Mohammad, M. S. El-Deab, B. E. El-Anadouli, *Electrocatalysis of formic acid electro-oxidation at platinum nanoparticles modified surfaces with nickel and cobalt oxides nanostructures*, Prog. Clean Energy 1 (2015), 577-594.
80. G. A. El-Nagar, A. M. Mohammad, M. S. El-Deab, B. E. El-Anadouli, *Propitious dendritic Cu₂O-Pt nanostructured anodes for direct formic acid*, Fuel cells. ACS Appl. Mater. Interf. 9 (2017) 19766–19772.
81. B. Ali Al-Qodami, H. H. Farrag, S. Y. Sayed, N. K. Allam, B. E. El-Anadouli, A. M. Mohammad, *Bifunctional tailoring of platinum surfaces with earth abundant iron oxide nanowires for boosted formic acid electro-oxidation*, J. Nanotechnol. 2018 (2018) 4657040.
82. A. M. Mohammad, I. M. Al-Akraa, M. S. El-Deab, *Superior electrocatalysis of formic acid electrooxidation on a platinum, gold and manganese oxide nanoparticle-based ternary catalyst*, Int. J. Hydrogen Energy 43 (2018) 139–149.
83. Y. M. Asal, I. M. Al-Akraa, A. M. Mohammad, M. S. El-Deab, *A competent simultaneously co-electrodeposited Pt-MnO_x nanocatalyst for enhanced formic acid electro-oxidation*, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 96 (2019) 96, p. 169–175.
84. A. O. Santos, J. C. M. Silva, E. R. M. Antoniassi, A. Ponzio, O. C. Alves, *The formate electrooxidation on Pt/C and PtSnO₂/C nanoparticles in alkaline media: The effect of morphology and SnO₂ on the platinum catalytic activity*, Int. J. Hydrogen Energy 45 (2020) 33895–33905.
85. R. Subbaraman, D. Tripkovic, K.-C. Chang, D. Strmcnik, A. P. Paulikas, P. Hirunsit, M. Chan, J. Greeley, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni Co, Fe, Mn) hydr(oxy)oxide catalysts*, Nature Mater. 11 (2012) 550–557.
86. G. A. El-Nagar, A. M. Mohammad, M. S. El-Deab, B. E. El-Anadouli, *Electrocatalysis by design: Enhanced electrooxidation of formic acid at platinum nanoparticles–nickel oxide nanoparticles binary catalysts*, Electrochim. Acta 94 (2013) 62–71.

87. G. A. El-Nagar, A. M. Mohammad, M. S. El-Deab, B. E. El-Anadouli, Facilitated electrooxidation of formic acid at nickel oxide nanoparticles modified electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) F249-F254.
88. S. Fiameni, I. Herraiz-Cardona, M. Musiani, V. Pérez-Herranz, L. Vázquez-Gómez, E. Verlato, *The HER in alkaline media on Pt-modified three-dimensional Ni cathodes*, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 10507–10516.
89. Y. Gu, Y. Wang, J. Shi, M. Yang, Y. Rui, W. An, Y. Men, *Well-dispersed Pt nanodots interfaced with Ni(OH)₂ on anodized nickel foam for efficient hydrogel evolution reaction*, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 27067–27077.
90. S. Yuan, L. Cui, X. He, W. Zhang, T. Asefa, *Nickel foam-supported Fe, Ni-Porphyrin microparticles: Efficient bifunctional catalysts for overall water splitting in alkaline media*, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 28860–28869.
91. R. Wang, H. Liu, K. Zhang, G. Zhang, H. Lan, J. Qu, *Ni(II)/Ni(III) redox couple endows Ni foam-supported Ni₂P with excellent capability for direct ammonia oxidation*, *Chem. Eng. J.* 404 (2021) 126795.
92. G. Yuan, L. Wang, X. Zhang, Q. Wang, *Self-supported Pt nanoflakes-doped amorphous Ni(OH)₂ on Ni foam composite electrode for efficient and stable methanol oxidation*, *J. Colloid Interf. Sci.* 536 (2019) 189–195.
93. S. Sheng, Y. Song, L. Sha, K. Ye, K. Zhu, Y. Gao, J. Yan, G. Wang, D. Cao, *Simultaneous hydrogen evolution and ethanol oxidation in alkaline medium via a self-supported bifunctional electrocatalyst of Ni-Fe phosphide/Ni foam*, *Appl. Surf. Sci.* 561 (2021) 150080.
94. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Zabielaitytė, A. Balčiūnaitė, B. Šebeka, I. Stanionienė, V. Buzas, L. Mačiulis, L. Tumonis, E. Norkus, *Deposition of Pt nanoparticles on Ni foam via galvanic displacement*, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) D53–D56.
95. Y. Lei, Y. Liu, B. Fan, L. Mao, D. Yu, Y. Huang, F. Guo, *Facile fabrication of hierarchically porous Ni foam@Ag-Ni catalyst for efficient hydrazine oxidation in alkaline medium*, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 105 (2019) 75–84.
96. N. Chen, Y. Wang, X. Du, X. Zhang, *Facile synthesis of Ni doped CoWO₄ nanoarrays grown on nickel foam substrates for efficient urea oxidation*, *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 25114–25120.
97. S. Trasatti, O. A. Petrii, *Real surface area measurements in electrochemistry*, *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 711–734.

98. H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, W. B. A. Sharp, *The Real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes*, J. Electroanal. Chem. 43 (1973) 9-36.
99. G. Wittstok, A. Strübing, R. Szargan, G. Werner, *Glucose oxidation at bismuth-modified platinum electrodes*, J. Electroanal. Chem. 444 (1998) 61–73.
100. D. R. Blasini, D. Rochefort, E. Fachini, L. R. Aldena, J. F. DiSalvo, C. R. Cabrera, H. D. Abruna, *Surface composition of ordered intermetallic compounds PtBi and PtPb*, Surf. Sci. 600 (2006) 2670–2680.
101. A. E. Sanli, A. Aytac, *Electrochemistry of the nickel electrode as a cathode catalyst in the media of acidic peroxide for application of the peroxide fuel cell*, ECS Transactions 42 (2012) 3–22.
102. K. Eiler, H. Krawiec, I. Kozina, J. Sort, E. Pellicer, *Electrochemical characterisation of multifunctional electrocatalytic mesoporous Ni-Pt thin films in alkaline and acidic media*, Electrochim. Acta 359 (2020) 136952.
103. Y. X. Chen, S. Ye, M. Heinen, Z. Jusys, M. Osawa, R. J. Behm, *Application of in-situ attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy for the understanding of complex reaction mechanism and kinetics: formic acid oxidation on a Pt film electrode at elevated temperatures*, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 9534–9544.
104. S. Brimaud, J. Solla-Gullon, I. Weber, J. M. Feliu, R. J. Behm, *Formic acid electro-oxidation on noble-metal electrodes: role and mechanistic implication of pH, surface structure, and anion adsorption*, ChemElectroChem. 1 (2014) 1075–1083.
105. S. Trasatti, O. A. Petrii, *Real surface area measurements in electrochemistry*, Pure Appl. Chem. 63 (1991) 711–734.
106. A. Pei, L. Ruan, B. Liu, W. Chen, S. Lin, B. Chen, Y. Liu, L. H. Zhu, B. H. Chen, *Ultra-low Au decorated PtNi alloy nanoparticles on carbon for high-efficiency electro-oxidation of methanol and formic acid*, Int. J. Hydrogen Energy. 2020, 45, 22893-22905
107. Y. Chen, M. Heinen, Z. Jusys, R. Behm, *Kinetics and mechanism of the electro-oxidation of formic acid – Spectroscopical study in a flow cell*, Angew. Chem., Int. Ed. 45 (2006) 981–985.
108. Y.-X. Chen, M. Heinen, Z. Jusys, R. J. Behm, *Bridge-bonded formate: active intermediate or spectator species in formic acid oxidation on a Pt film electrode*, Langmuir 22 (2006) 10399–10408.
109. S. G. Lemos, R. T. S. Oliveira, M. C. Santos, P. A. P. Nascente, L. O. S. Bulhões, E. C. Pereira, *Electrocatalysis of methanol, ethanol and*

- formic acid using a Ru/Pt metallic bilayer*, J. Power Sources 163 (2007) 695–701.
110. S. Themsirimongkon, N. Pongpichayakul, L. Fang, J. Jakmunee, S. Saipanya, *New catalytic designs of Pt on carbon nanotube-nickel-carbon black for enhancement of methanol and formic acid oxidation*, J. Electroanal. Chem. 876 (2020) 114518.
 111. I. M. Al-Akraa, A. E. Salama, Y. M.; Asal, A. M. Mohammad, *Boosted performance of NiO_x/Pt nanocatalyst for the electro-oxidation of formic acid: A substrate's functionalization with multi-walled carbon nanotubes*, Arabian J. Chem. 14 (2021) 103383.
 112. M. S. Çögenli, A. B. Yurtcan, *Catalytic activity, stability and impedance behavior of PtRu/C, PtPd/C and PtSn/C bimetallic catalysts toward methanol and formic acid oxidation*, Int. J. Hydrogen Energy. 43 (2018) 10698–10709.
 113. I. M. Al-Akraa, A. M. Mohammad, *A spin-coated TiO_x/Pt nanolayered anodic catalyst for the direct formic acid fuel cells*, Arab. J. Chem. 13 (2020) 4703–4711.
 114. I. M. Al-Akraa, Y.M. Asal, S.A. Darwish, *A simple and effective way to overcome carbon monoxide poisoning of platinum surfaces in direct formic acid fuel cells*, Int. J. Electrochem. Sci. 14 (2019) 8267-8275.
 115. Y. Sun, B. Huang, Y. Li, Y. Qin, Z. Fu, M. Sun, L. Wang, S. Guo, *Segmented Au/PtCo heterojunction nanowires for efficient formic acid oxidation catalysis*, Fun. Res. 1 (2021) 453-460.
 116. P. Daubinger, J. Kieninger, T. Unmussig, G. A. Urban, *Electrochemical characteristics of nanostructured platinum electrodes A cyclic voltammetry study*, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 8392–8399.
 117. D. M. Dražič, A. V. Tripkovič, K. D. Popovič, D. J. Lovič, *Kinetic and mechanistic study of hydroxyl ion electrosorption at the Pt(111) surface in alkaline media*, J. Electroanal. Chem. 466 (1999) 155–164.
 118. T. J. Schmidt, P. N. Ross, N. M. Markovič, *Temperature-dependent surface electrochemistry on Pt single crystals in alkaline electrolyte: Part I: CO oxidation*, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 12082–12086.
 119. B. V. Tilak, B. E. Conway, H. Angerstein-Kozłowska, *The real condition of oxidized Pt electrodes: Part III. Kinetic theory of formation and reduction of surface oxides*, J. Electroanal. Chem. 48 (1973) 1–23.
 120. N. M. Markovic, T. J. Schmidt, B. N. Grgur, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, Jr. R. J. Behm, *Effect of temperature on surface processes at the Pt(111)-liquid interface: Hydrogen adsorption, oxide formation, and CO oxidation*, J. Phys. Chem. B. 103 (1999) 8568–8577.

121. A. V. Tripkovic, J. K. D. Popovic, D. J. Lovic, *The influence of the oxygen-containing species on the electrooxidation of the C1–C4 alcohols at some platinum single crystal surfaces in alkaline solution*, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3163–3173.
122. N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, *Oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in alkaline solution: Rotating ring disk Pt(hkl) studies*, *J. Phys. Chem. B* 100 (1996) 6715–6721.
123. N. M. Markovic, S. T. Sarraf, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, *Hydrogen electrochemistry on platinum low-index single-crystal surfaces in alkaline solution*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92* (1996) 3719–3725.
124. J. Jiang, J. Scott, A. Wieckowski, *Direct evidence of triple-path mechanism of formate electrooxidation on Pt black in alkaline media at varying temperature. Part I: The electrochemical studies*, *Electrochim. Acta* 104 (2013) 124–133.
125. H. Mao, T. Huang, A. Yu, *Electrochemical surface modification on CuPdAu/C with extraordinary behavior toward formic acid/formate oxidation*, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 13190–13196.
126. L. Yan, S. Yao, J. Chang, C. Liu, W. Xing, *Pd oxides/hydrous oxides as highly efficient catalyst for formic acid electrooxidation*, *J. Power Sources* 250 (2014) 128–133.
127. H. Okamoto, W. Kon, Y. Mukouyama, *Five current peaks in voltammograms for oxidations of formic acid, formaldehyde, and methanol on platinum*, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 15659–15666.
128. S. M. El-Refaei, G. A. El-Nagar, A. M. Mohammad, M. S. El-Deab, B. E. El-Anadouli, *Electrocatalytic activity of NiO_x nanostructured modified electrodes towards oxidation of small organic molecules*, In *Springer Proceedings in Energy, Proceedings of the 2nd International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials (ENEFM2014)*, 16–19 October 2014; Oral, A., Bahsi Oral, Z., Ozer, M., Eds.; Springer: Cham, Switzerland (2015) 397–403.
129. B. Šljukic, J. Milikic, D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, D. Macciò, A. Saccone, *Electrocatalytic performance of Pt–Dy alloys for direct borohydride fuel cells*, *J. Power Sources* 272 (2014) 335–343.
130. L. Han, J. Gonzalez-Cobos, I. Sinchez-Molina, S. Giancola, S. Folkman, P. Tang, M. Heggen, R. Dunin-Borkowski, J. Arbiol, S. Giménez, et al. *Cobalt hexacyanoferrate as a selective and high current density formate oxidation electrocatalyst*, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 9198–9207.
131. X. Yu, A. Manthiram, *Catalyst-selective, scalable membraneless alkaline direct formate fuel cells*, *Appl. Catal. B Environ.* 165 (2015) 63–67.

132. L. An, R. Chen, *Direct formate fuel cells: A review*, J. Power Sources 320 (2016) 127-139.
133. S. Song, H. Hwang, J. W. Kim, J. Lee, *The effect of synthesis temperature on Pd-H catalyst structure for alkaline direct formate fuel cells*, ECS Trans. 85 (2018) 149–158.
134. V. Galvan, D. E. Glass, A. F. Baxter, G. K. Surya Prakash, *Reduced graphene oxide supported palladium nanoparticles for enhanced electrocatalytic activity toward formate electrooxidation in an alkaline medium*, ACS Appl. Energy Mater. 2 (2019) 7104–7111.
135. S. Sankar, G. M. Anilkumar, T. Tamaki, T. Yamaguchi, *Binary Pd–Ni nanoalloy particles over carbon support with superior alkaline formate fuel electrooxidation performance*, ChemCatChem 11 (2019) 4731–4737.

SUMMARY

1. INTRODUCTION

One of the most accentuated problems of humanity is climate change and other consequences stemming from the greenhouse effect. Consequently, due to the rapidly growing human population and its increasing needs, efforts are being made to reduce the amount of CO₂ emissions into the environment as much as possible. This can be achieved by using alternative energy sources, replacing fossil fuels. One of the main alternative energy sources is polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs), which directly convert the chemical energy of the fuel (e.g., hydrogen) into electrical energy.

Fuel cells can operate with higher efficiency in utilizing energy than devices using fossil fuels, which lose a large portion of energy in the form of heat. Another advantage of fuel cells is that they can use both gaseous fuel (hydrogen) and liquid fuels such as methanol, ethanol, sodium borohydride, hydrazine, and formic acid solutions. Due to their versatility and the possibility of adaptation in portable devices, vehicles, etc., they become one of the main alternatives for electricity generation in the modern technology world.

The main problems causing the high cost are noble metals such as platinum (Pt), which are used as catalysts in fuel cells, making them one of the essential components of fuel cells. Therefore, the goal of scientists and research teams is to develop catalysts without noble metals or with as few precious metals as possible, while maintaining or improving the efficiency of fuel cells.

The choice of catalyst support plays an important role in catalyst development. The support material is usually solid and has a large surface area. The catalytically active material is incorporated on the surface or within the support material. Typical materials commonly used include different forms of carbon allotropes, aluminium, silicon dioxide, etc. The selection of a suitable catalyst support determines improved mechanical strength and thermal stability properties. A stable support also provides and protects the catalytic components from deactivation or leaching of the catalyst.

In this work, catalysts were developed by depositing extremely thin layers of platinum (Pt) on the surface of a 3D structure of porous nickel foam (Ni_{foam}), aiming to use them as anode materials in direct formic acid fuel cells (DFAFC/DFFC).

The aim of the work was to form platinum-nickel layers on the surface of nickel foams, to characterize them and to apply them as anode materials in formic acid/formate fuel cells.

The main tasks of the study were as follows:

1. To deposit platinum-nickel (PtNi) on the surface of nickel foam (Ni_{foam}) using electroless and electrochemical metal deposition methods.
2. To characterize the surface morphology and composition of formed PtNi/ Ni_{foam} catalyst using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).
3. To evaluate the electrocatalytic activity of PtNi/ Ni_{KP} catalyst for the oxidation reaction of formic acid in acidic medium and formate oxidation reaction in an alkaline medium using cyclic voltammetry.

Defensive statements:

1. PtNi/ Ni_{foam} catalyst can be formed by deposition of electroless nickel and electrochemically coated Pt layers on the Ni_{foam} surface. This catalyst is suitable for use as anode materials in direct formic acid/formate fuel cells.
2. The formed PtNi/ Ni_{foam} catalyst exhibits electrocatalytic activity for the oxidation reaction of formic acid in acidic medium and formate in an alkaline medium.
3. The formed PtNi/ Ni_{foam} catalyst demonstrates significantly higher electrocatalytic activity for formic acid and formate oxidation reactions compared to pure Pt electrode.

Novelty and actuality of the work:

Fuel cell applications in everyday life are hindered by the high costs associated with their use, including the costs of operation and maintenance. This is due to the fact that fuel cells require the use of expensive noble metal catalysts. Accordingly, a significant reduction in cost can be achieved by replacing the requisite noble metals with less expensive alternatives, while maintaining or improving the electrocatalytic efficiency.

During this work, straightforward and cost-effective chemical and electrochemical metal deposition techniques were employed for the synthesis of highly active catalysts. Extremely thin layers of platinum (Pt) were electrochemically deposited on the surface of three-dimensional structures of

porous nickel foam (Ni_{foam}) coated with a chemical nickel layer. The loading of the deposited platinum in the PtNi/ Ni_{foam} catalyst was 0.071 mg cm^{-2} .

In this study, the catalyst was developed by depositing extremely thin layers of platinum (Pt) on the surface of 3D structures of porous nickel foam (Ni_{foam}), aiming to use them as anode materials in direct formic acid/formate fuel cells (DFAFC/DFFC).

2. EXPERIMENTAL

Fabrication of catalysts. The PtNi/ Ni_{foam} catalyst was prepared by chemical and electrodeposition methods. The Ni foam with 20 pores· cm^{-1} , a bulk density of $0.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and a thickness of 1.6 mm was purchased from the GoodFellow GmbH (Hamburg, Germany) supplier. The thin Ni layer was deposited on a Ni_{foam} substrate using sodium hypophosphite. The Pt thin layers were electroplated on Ni/ Ni_{foam} using the electrolyte containing $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$, NH_4NO_3 , $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ and NaNO_2 (pH 8) at a current density of 1 A dm^{-2} for 40 min. The electrolyte temperature was kept at $95 \text{ }^\circ\text{C}$.

Characterization of the catalysts. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis of samples was carried out by using a Kratos AXIS Supra+ spectrometer (Kratos Analytical, Manchester, UK, 2019) with monochromatic Al K α (1486.6 eV) X-ray radiation powered at 225 W.

The surface morphology and composition of the prepared coatings were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM) using a SEM/FIB workstation Helios NanoLab 650 with an energy-dispersive X-ray (EDX) spectrometer INCA Energy X-Max 20.

Pt loading was determined by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). The Pt loading in the PtNi/ Ni_{foam} catalyst was found to be ca. $71 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Electrochemical measurements. The electrochemical measurements were carried out in a standard three-electrode conventional cell using a ZAHNER electrochemical workstation (ZAHNER-Elektrik GmbH & Co.KG, Kronach, Germany). The PtNi/ Ni_{foam} catalyst, with a geometric area of 2.45 cm^2 , were employed as working electrodes for the investigation of their activity in the presence of formic acid (FA). An Ag/AgCl (3 M KCl) electrode was used as a reference electrode, while a Pt sheet electrode with a geometric area of 4 cm^2 was used as a counter electrode. A bulk Pt electrode with a geometric area of 1 cm^2 was used to compare catalyst activity. Cyclic voltammograms (CVs) were recorded at a potential scan rate of $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ from the open-circuit

potential value in the anodic voltammetric scan up to +1.4 V unless otherwise stated in a 0.5 M H₂SO₄ solution containing FA concentration in the range of 0.05–0.7 M at a temperature of 25 °C. All potential values given are referred to the Ag/AgCl (2 M KCl).

Chronoamperometric measurements were carried out at a constant electrode potential of –0.6 V for 2600 s.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Characterization of catalysts

In this study, the PtNi catalyst was deposited on the surface of the Ni foam using two methods: chemical deposition and electrochemical deposition. A Pt layer was deposited on a Ni_{foam} substrate that had been coated with a chemical Ni layer. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was employed to examine the electronic state and composition of the synthesised PtNi/Ni_{foam} catalyst. Figure 1 presents high-resolution XPS spectra for Pt 4f (a), Ni 2p (b), and O1s (c) of PtNi/Ni_{foam}. The Pt 4f spectra display a doublet consisting of high-energy (Pt 4f_{5/2}) and low-energy (Pt 4f_{7/2}) bands (Fig. 1a).

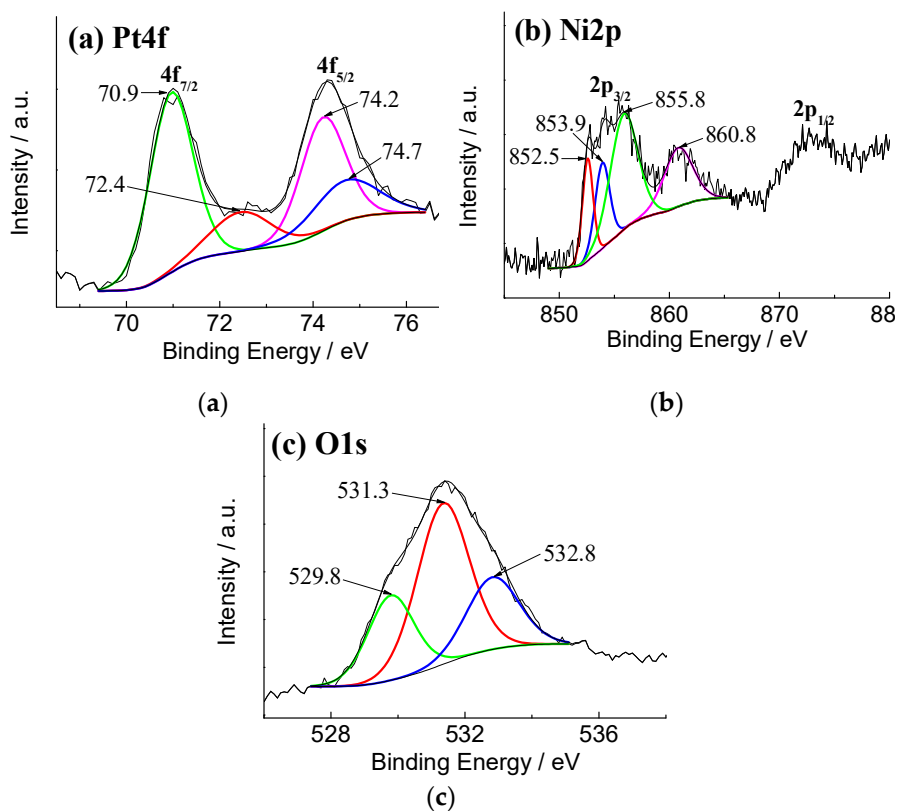


Figure 1. High-resolution XPS spectra of Pt 4f (a), Ni 2p (b), O1s (c) for PtNi/Ni_{foam}.

The deconvolution of the latter reveals two distinct peaks, centred at 70.9 and 72.4 eV, which suggest that Pt is present in two different oxidation states,

Pt (0) and Pt (II), respectively. The lower binding energy (BE) peak at 70.9 eV is clearly dominant. This suggests that the majority of Pt species grown on Ni/Ni_{foam} exist in a metallic state. The higher BE peak (72.4 eV) is indicative of the presence of PtO or Pt(OH)₂.

The XPS spectrum of Ni 2p_{3/2} is resolved into three distinct peaks, with the first occurring at 852.3 eV, the second at 853.9 eV, and the third at 855.8 eV. These peaks indicate the presence of Ni, NiO, and Ni(OH)₂ species, respectively, on the Ni_{foam} surface (Fig. 1b). The dominant BE peak at 855.8 eV indicates that Ni(OH)₂ species predominates in composition of the catalyst. Moreover, the BE peak for Pt 4f_{7/2} has shifted from 71.20 to 70.91 eV when compared with that of metallic Pt. This suggests that Pt undergoes electronic structural changes when it is coupled with Ni(OH)₂. This shift in energies implies that the Ni atoms occupy the Pt lattice and that the metallic grains are intermixed with Ni(OH)₂. The O1s spectrum exhibits three resolved peaks, centered at 529.8, 531.3 and 532.8 eV, respectively (Fig. 1c). The lowest energy contributions at 529.8 and 531. eV were assigned to oxide/hydroxide species, including NiO and Ni(OH)₂, respectively. The highest BE value, which is 532.8 eV, corresponds to physically adsorbed water molecules. Furthermore, the coexistence of Pt and Ni(OH)₂ species in the catalyst was confirmed by XPS analysis.

Figure 2 illustrates SEM images of Ni/Ni_{foam} at varying magnifications (a-c) and the corresponding EDS analysis spectrum (e). The histogram of particle distribution of the Ni layer deposited on Ni_{foam} is presented in Fig. 2 (d). From SEM images, we can observed that the Ni deposited on the Ni_{foam} substrate exhibits a precise replication of the 3D Ni lattice structure, characterised by open micronarrays and wide flow channels. Moreover, the Ni deposited on the Ni_{foam} surface produces granular Ni particles, with a predominance of particles measuring 400-600 nm. The deposited Ni layer was found to consist of 90.36 at.% Ni and 9.6 at.% P. The latter was introduced in the Ni layer as the reducing agent , which was sodium hyphosphite.

Figure 3 illustrates SEM images of PtNi/Ni_{foam} at varying magnifications (a-d) and the corresponding EDS analysis spectrum (e). The energy dispersive X-ray analysis confirms the presence of Ni and Pt (Fig. 3 (e)).

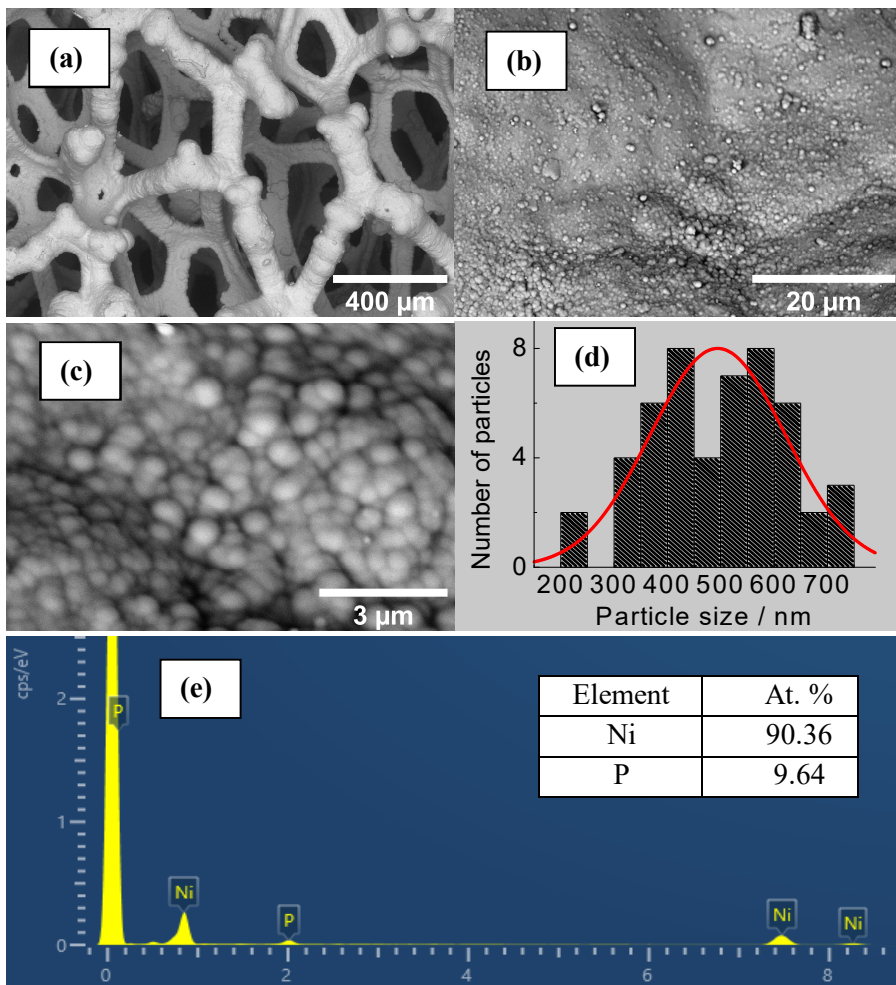


Figure 2. SEM images of Ni/Ni_{foam} at varying magnifications (a-c) and the corresponding EDS analysis spectrum (e). A histogram of the particle distribution of Ni/Ni_{foam} (d).

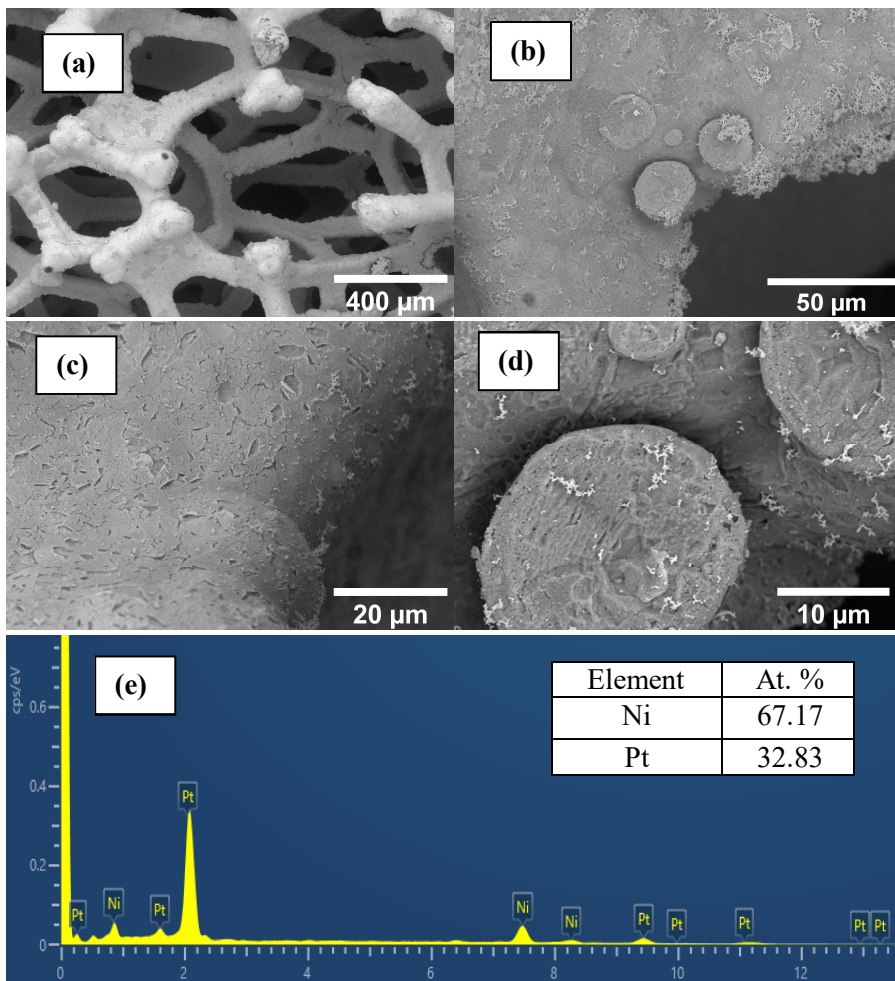
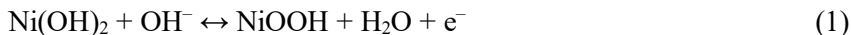


Figure 3. SEM images of PtNi/Ni_{foam} at varying magnifications (a-d) and the corresponding EDS analysis spectrum (e).

3.2. Formate Oxidation in an Alkaline Medium

In order to determine the electrochemically active surface area, CVs of bare Pt and PtNi/Ni_{foam} electrodes were conducted in 1 M NaOH solution at a potential scan rate of 50 mV·s⁻¹. The results of these measurements are presented in Figure 4. The appearance of a pair of coupled peaks at ca. +0.46 V is attributed to the reversible transformation of Ni (II) and Ni (III) species via a redox reaction between Ni(OH)₂ and NiOOH, according to the following Equation (1):



The presence of Pt on the surface of the Ni/Ni_{foam} electrode was confirmed by the observation of a cathodic peak at ca. -0.4 V in an alkaline 1 M NaOH solution. The electrochemically active surface area (ECSA) of Pt and PtNi/Ni_{foam} catalysts was determined from CVs recorded in a deaerated 0.5 M H₂SO₄ solution at a scan rate of 50 mV·s⁻¹. The ECSA is obtained by calculating the charge associated with hydrogen adsorption, which yields a value of 210 μC·cm⁻². The ECSA for the PtNi/Ni_{foam} electrode is 71 cm², while that for the bare Pt electrode is 1.5 cm².

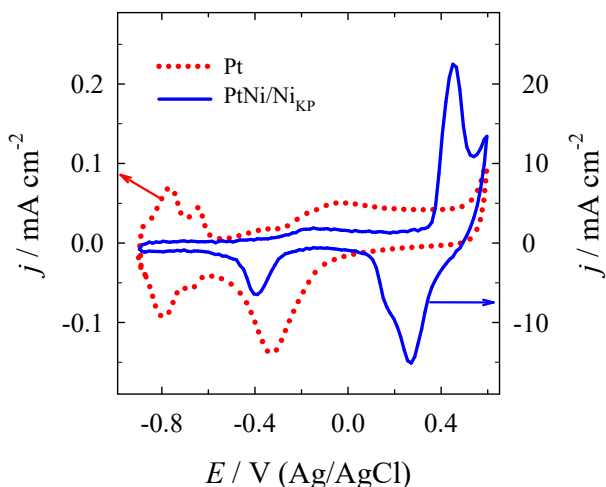


Figure 4. CVs of Pt (red dotted cycle) and PtNi/Ni_{foam} (solid blue cycle) were recorded in 1 M NaOH solution at scan rate of 50 mV·s⁻¹.

The results demonstrate that the PtNi/Ni_{foam} electrode exhibits a markedly larger surface area than the bare Pt substrate electrode, which leads to higher current values. The electrochemical activity of the Pt and PtNi/Ni_{foam} catalysts was evaluated by a progressive increase in the anodic reverse potential limits (E_{ra}). A series of CVs for the Pt and PtNi/Ni_{foam} catalysts were recorded in a 1 M NaOH solution with varying E_{ra} values at a scan rate of 50 mV·s⁻¹ (Fig. 5).

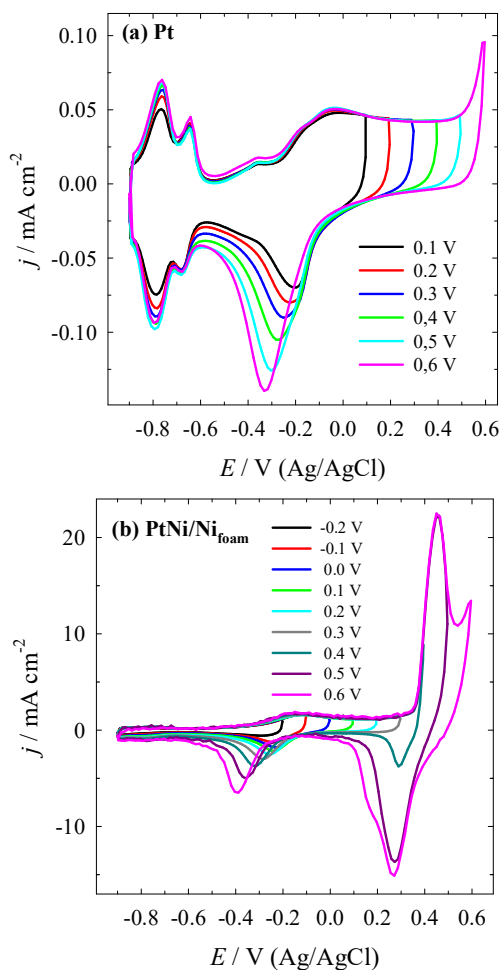


Figure 5. The CVs of Pt (a) and PtNi/Ni_{foam} (b) catalysts at the different anodic potential limits (E_{ra}), recorded in 1 M NaOH solution at a scan rate of 50 mV s^{-1} .

The CVs of the bare Pt electrode (Fig. 5a) are consistent with those typically observed for bare Pt electrodes in alkaline solutions. The curves are distinguished by three potential regions: (a) a hydrogen adsorption/desorption region ($-0.9 \text{ V} < E < -0.6 \text{ V}$), (b) a double layer region ($-0.6 \text{ V} < E < -0.45 \text{ V}$) and (c) a hydroxide-oxide formation region ($-0.45 \text{ V} < E < +0.6 \text{ V}$). The applied potential region has the capacity to generate two distinct oxygen-containing species, namely, PtOH and PtO. The common potential region up to ca. -0.10 V is attributed to the absorption of OH^- ions with charge transfer and the formation of surface hydroxides ($\text{OH}^- \rightarrow \text{OH}_{ad} + e^-$). This potential domain is associated with weak and reversible OH_{ad} adsorption before the

oxide layer formation in alkaline solutions. A more positively going E domain represents the only reversible formation of strongly bounded OH_{ad} species and high-valent oxides. The most positively going potential region, reaching up to +0.6 V, is attributed to the Pt-OH species, which undergoes transformation into Pt-O^- , Pt=O or $\text{Pt}_2=\text{O}$, depending on the surface coverage of strongly adsorbed OH_{ad} .

The cathodic peak which is generated in the backward scan when the electrode potential was scanned at more positive values is attributed to the reduction of Pt oxides. The generated peak is observed to increase in intensity and shift to more negative potential values, indicating the formation of irreversible oxide species. Simultaneously, the hydrogen adsorption/desorption peak at the bare Pt electrode changes noticeably less in response to the applied E_{ra} than those of Pt oxides. The processes occurring in an alkaline medium are not well distinguished between potential ranges, in contrast to those observed in an acidic medium. The coupled H and OH processes of adsorption and desorption in alkaline media tend to occur reversibly up to ca. +0.65 V vs RHE for Pt (100) and Pt (110). The adsorption of OH^- on Pt in an alkaline medium begins at quite lower potential values (ca. +0.35 V vs RHE), immediately when the desorption of hydrogen discontinues. Remarkably, the presence of small quantities of adsorbed OH_{ad} species on the Pt surface was confirmed even in the H_{upd} region in alkaline solutions. Therefore, the coupled competing adsorption and desorption processes of H_{upd} and OH_{ad} proceeded in the region of H_{upd} . In the same way, CVs were recorded for the PtNi/Ni_{foam} electrode with a gradual increase in the upper E_{ra} (up to +0.6 V, Fig. 5b). Conversely to CVs determined for the Pt electrode, those for the PtNi/Ni_{foam} catalyst reveal a pronounced redox current peak pair at ca. +0.46 V, which was attributed to the reversible transformation of Ni(II)/Ni(III) species during both anodic and cathodic scans. As follows, an increase in the upper E_{ra} results in a slight negative shift of the Pt oxide formation/reduction potentials, mutually with an increase in the respective current peak values during both anodic and cathodic scans. In the meantime, nearly full suppression of the peak current was monitored in the hydrogen adsorption and desorption domain, unlike in bulk Pt. The corresponding reduction of Pt oxide current density peak values (j_{pc}) for Pt and PtNi/Ni_{foam} catalysts are determined in 1 M NaOH solution with increasing E_{ra} values. These results reveal that j_{pc} is shifted to more negative potential values. The values of reduction current density peak for PtNi/Ni_{foam} are increased by ca. 39.78 and 46.49 times more than compared with bare Pt electrode, with an increase in E_{ra} of +0.5 or +0.6 V, respectively. The data indicate that when Ni^{2+} oxidation to Ni^{3+} is achieved, the reduction of Pt oxides to metallic Pt on

the backward scan is revealed and demonstrates a synergetic effect between Pt and Ni species.

The electrocatalytic activity of the Pt and PtNi/Ni_{foam} catalysts was evaluated in a 1 M NaOH solution containing 0.3 M and 0.5 M FA by conducting the CV measurements at a potential scan rate of 50 mV·s⁻¹ at different E_{ra} (Fig. 6).

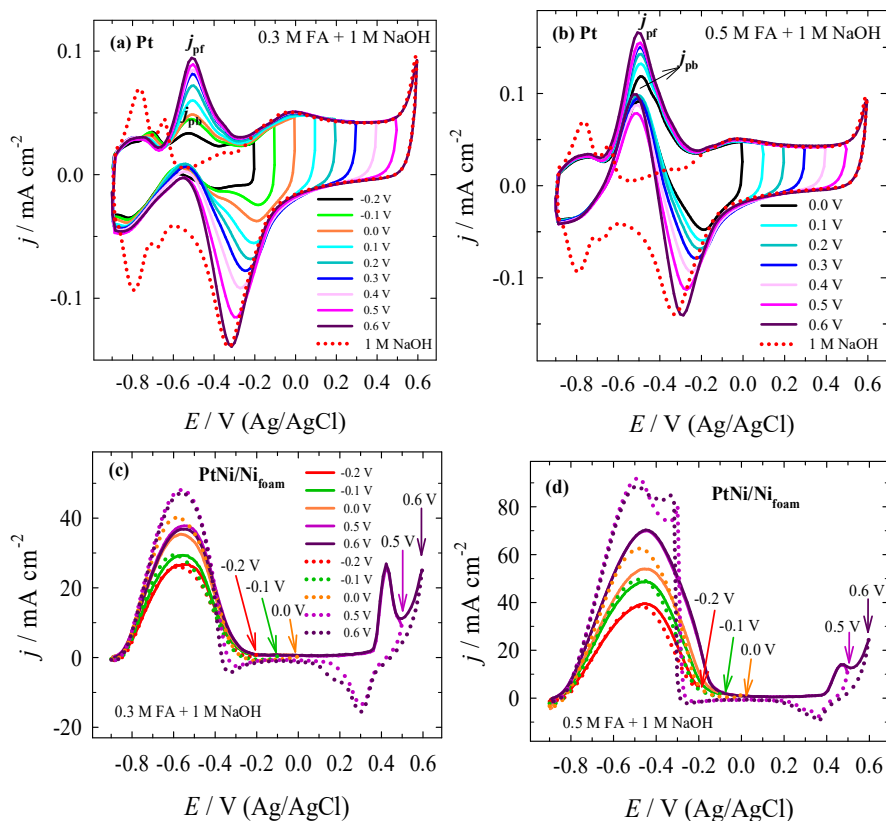


Figure 6. The stabilized CVs of Pt (a, b) and PtNi/Ni_{foam} (c, d) catalysts at the different E_{ra} recorded in 1 M NaOH solution with different FA concentrations: 0.3 M (a, c) and 0.5 M (b, d) at a scan rate of 50 mV·s⁻¹. Anodic potential limits (E_{ra}) were from -0.2 to 0.6 V. The dotted lines in (a) and (b) indicate stabilized CV curves of Pt recorded in 1 M NaOH solution at a scan rate of 50 mV·s⁻¹, whereas the solid and dotted lines in (c) and (d) represent anodic and cathodic potential scans.

FOR stabilized CVs for the Pt catalyst are presented in Fig. 6a and b. These plots reveal the presence of one broad peak on the anodic scan and another on the backward scan, regardless of the applied E_{ra} . The first scans

recorded on the Pt electrode under the same conditions are shown in Fig. 7. As can be observed, the first scans in Fig. 7 for different FA concentrations are noticeably different from the stabilized ones in Fig. 6 (a, b). The positive-going potential scan (solid lines) reveals three current peaks, labeled as peak I, peak II, and peak III. In contrast, the negative-going potential scan (dashed lines) exhibits a peak IV. The peaks and their nature can be interpreted in conjunction with the observation that all FA solutions with varying concentrations are strongly alkaline with a pH well above the HCOOH pKa of ~ 3.8 , so that formate (HCOO^-) oxidation reaction will inevitably occur. A dual-pathway mechanism which is analogous to the FAO in acidic media, is observed for formate oxidation in alkaline media on Pt (polycrystalline) at pH ~ 14 . Formate typically undergoes oxidation via a reactive intermediate, either directly to CO_2 or indirectly through a strongly chemisorbed intermediate (CO_{ad}), which is later oxidized to CO_2 going towards higher potential values.

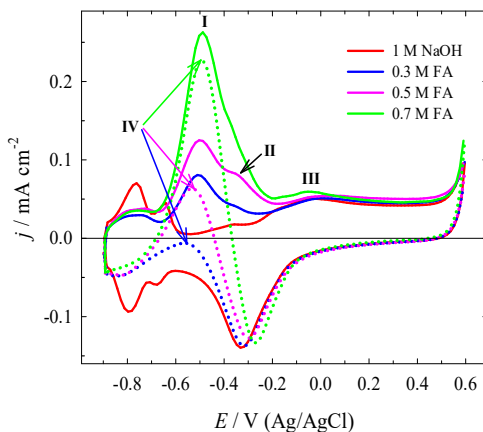


Figure 7. The Pt electrode CVs were recorded in 1 M NaOH solution (solid red line) and 1 M NaOH solution containing different FA concentrations: 0.3 M (blue line), 0.5 M (pink line), 0.7 M (green line) at a scan rate of 50 mV s^{-1} . Anodic potential scans are marked as solid lines and cathodic potential scans as dotted lines.

Furthermore, there is a third separate pathway, which involves formate oxidation via the formation of a less active surface formate (HCOO_{ad}) and its subsequent oxidation to CO_2 on the Pt catalyst surface at noticeably higher potentials. This pathway must be taken into consideration. The first peak I observed at ca. -0.5 V in Fig. 7 was assigned to the direct oxidation of formate. A second hardly discernible peak II observed at ca. -0.35 V was attributed to the indirect oxidation pathway via the strongly chemisorbed

intermediate CO_{ads} . The third peak III at ca. +0.00 V indicates the existence of an independent pathway of formate oxidation via the formation of the less active surface formate (HCOO_{ads}) and its oxidation to CO_2 . At a potential of ca. -0.5 V, the peak IV in the reverse potential scan developed in the electrode potential region where no surface hydrogen adsorption occurs. The oxide was almost completely reduced. The properties of peak IV depend on several factors, such as the reduction of surface oxides, CO adsorption on the electrode surface, and mass transfer limitation. As the catalyst active sites were cleaned of adsorbed intermediates at high potentials and the Pt oxides/hydroxides were reduced, it can be postulated that this peak is most likely related to the direct oxidation pathway (dehydrogenation). Moreover, the presence of this peak and the potential region of peak I both indicate a similar reaction pathway. Peak IV might have been influenced by the oxidation of adsorbed residual species in this potential region. However, this does not seem likely under the conditions of our experiment.

An increase in the number of applied scan cycles has been observed to result in a change in the slight shape transformation of the stabilized CVs, which in turn gives rise to a broader current density peak for formate oxidation on the bare Pt electrode (Fig 6a and 6b). The current density peaks, for FO forward (anodic) and backward (cathodic), are denoted as j_{pf} and j_{pb} , respectively. It is not possible to suggest an unambiguous treatment of the origins of the oxidation peak, which is obtained in the case of CVs stabilized on the bare Pt, because the overlapping of the peaks is not excluded and the merging of both direct and indirect FO pathways is also possible.

The stabilized CVs (Fig. 6a and 6b) reveal that a progressive increase in the upper anodic potential limit accelerates the formation of Pt oxides resulting in higher reduction peak values of Pt oxide on the negatively going potential scans. Moreover, this also results in higher peak current density values of FO on forward-going potential scans for the bare Pt electrode. The results are quite familiar with those obtained when the FA concentration was increased from 0.3 to 0.5 M.

An increase in current density peak values of the Pt oxide reduction to metallic Pt occurs with a reduction potential shift to more negative values, so that means a more difficult reduction process of Pt oxides. Concurrently, the FO potential values for j_{pf} and j_{pb} remain almost unchanged despite of applied E_{ra} value. The value of j_{pf} triples if E_{ra} is changed from -0.2 to +0.6 V at the Pt electrode during FO in 0.3 M FA + 1 M NaOH solution (Fig. 6a). Furthermore, this value is 1.4 times higher in 0.5 M FA + 1 M NaOH solution.

The presence of a clean metallic Pt surface improves CO_{ads} oxidation reaction thermodynamically. The increasing E_{ra} and decrease of j_{pb} in forward

scan in 0.3 M FA + 1 M NaOH are related to the oxidation of not completely oxidized carbon species on the catalyst surface. Also, it is less associated with the oxidation of freshly chemisorbed species. The lack of clear correlation among j_{pb} and E_{ra} value change in the solution of 0.5 M FA + 1 M NaOH can be explained by ongoing competitive oxidation between residual incompletely oxidized carbon species and freshly chemisorbed species due to the activation of the surface by the reduction of Pt oxides/hydroxides. It is thought that the presence of Pt oxides/hydroxides (such as PtO_2) on the catalyst surface helps to oxidize CO_{ads} and reduce catalyst poisoning. Notwithstanding, results indicate that the increase in E_{ra} (upper) favors the pathway of direct oxidation for peaks I and IV in all cases.

Correspondingly, measurements were carried out for the PtNi/Ni_{foam} with an increasing E_{ra} . The stabilized CVs are shown in Fig. 6c and d. In the negative potential region, a broad current density peak is generated on the PtNi/Ni_{foam} catalyst, which is characterized by FO via a direct pathway. This is followed by a clear current density peak at more positive potential values, which corresponds to the surface transformation of Ni(OH)/NiOOH. Furthermore, the values of the current density peak for FO increased tremendously with increases in the higher positively going potential limit. Current density peak values obtained on the PtNi/Ni_{foam} electrode are observed to be 400 times higher than those on the bare Pt electrode confirming much bigger ECSA for PtNi/Ni_{foam} with more active sites on the catalyst surface. This significantly improves the catalytic activity of the FO reaction owing to the synergy between the Pt and the porous Ni-coated foam substrate. The increase in FA concentration contributes similarly to current growth. The j_{pf} value for PtNi/Ni_{foam} catalyst in 1 M NaOH solution with 0.3 or 0.5 M FA increased, 1.4 and 1.8 times, respectively, by changing the value of E_{ra} from -0.2 to $+0.6$ V. The j_{pf}/j_{pb} ratio varied from ca. 1.0–0.8, which confirmed that incorporated Ni oxy-species effectively improves electrocatalytic kinetics of Pt-based catalysts and can create the prevention of incompletely oxidized carbonaceous species (CO_{ad}) accumulation. This directs FOR towards the path of dehydrogenation.

The impact of applied potential scan cycles for PtNi/Ni_{foam} catalyst was evaluated with different E_{ra} values in FA alkaline medium. Straightforwardly, only positive-going potential CVs are presented in Fig. 8, with different E_{ra} (-0.2 and $+0.6$ V) for PtNi/Ni_{foam} catalyst with different FA concentrations (0.1, 0.3, and 0.5 M) in a 1 M NaOH solution. In the potential region with E_{ra} , which equals -0.2 V together with consistent cycling resulted in a decrease of j_{pf} for PtNi/Ni_{foam} catalyst in all FA concentrations. Changed E_{ra} for PtNi/Ni_{foam} catalyst from -0.2 to $+0.6$ V resulted in the increase of ca. 1.3, 1.4, and 1.8

times for j_{pf} value, containing alkaline solutions with 0.1, 0.3, and 0.5 M FA concentration, respectively.

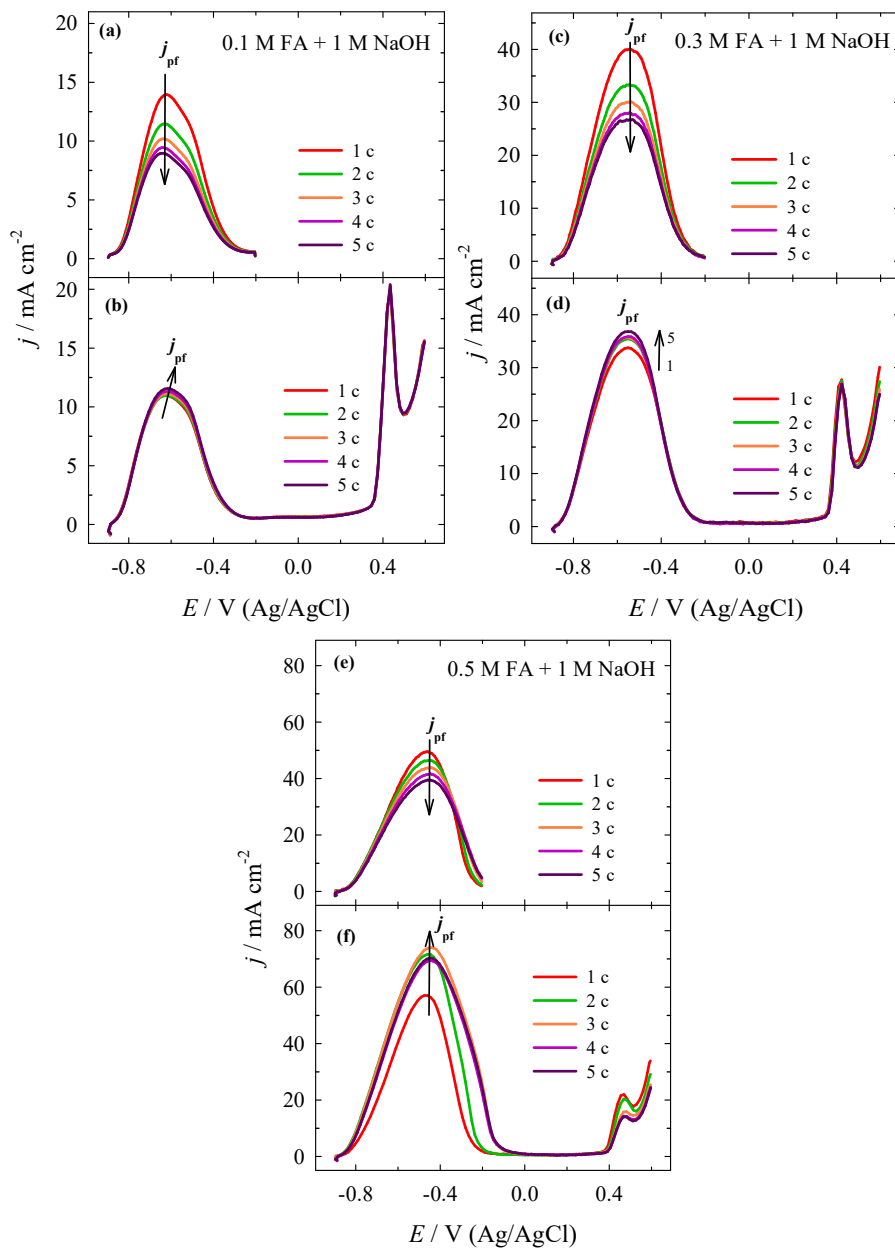


Figure 8. Positive-going potential scans of PtNi/Ni_{foam} recorded at anodic potential limit of +0.2 (a, c, e) and +0.6 V (b, d, f) in a 1 M NaOH solution, containing 0.1 (a, b), 0.3 (c, d) and 0.5 (e, f) M FA, at a scan rate of 50 mV s⁻¹.

FA concentration change and increase from 0.1 to 0.5 M led to the increase of j_{pf} values by 4.4–6.1, when the upper potential limit was -0.2 V and $+0.6$ V, respectively. It has to be noticed that, when E_{ra} is equal to $+0.6$ V, forward and backward scanning current density peak values go closer to each other, illustrating the better performance of catalyst for tolerance to accumulate carbonaceous species.

The FO improvement is related to the increase of E_{ra} impact of the oxophilic transition metal components in the catalyst composition. It involves a potential region where the surface transformation of the Ni(OH)/NiOOH occurs and provides additional species with oxygen which contributes to adsorbed CO oxidation. Furthermore, it helps to decrease the poisoning of catalysts. Generally speaking, nanostructures of nickel hydroxide play a very important role in the oxidative removal of carbonaceous poisoning close to platinum active sites. Also, it facilitates the dissociative water molecule adsorption in an alkaline medium.

The catalysts were also investigated for electrocatalytic activity towards FO on different FA concentrations shown in Fig. 9. The linear relation between j_{peak} and C_{FA} is represented with insets in Fig. 9a and b.

It shows that for both Pt and PtNi/Ni_{foam} catalysts electrochemical process kinetics are irreversible. The peak potential values are shifted to a more positive side together with increased FA concentration. The order of reaction for FO oxidation was determined by the slopes of linear dependence of $\ln j_{peak}$ vs. $\ln C_{FA}$. The reaction order was calculated using the Equation 2:

$$j_{peak} = zC_{FA}^{\beta} \quad (2)$$

where j_{peak} means peak current density ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), C – FA concentration (mol L^{-1}), β – reaction order and z is a constant. It was obtained that values of β for bare Pt and PtNi/Ni_{foam}, respectively, are 1.19 and 1.14 to confirm a reaction of first-order. The FA concentration increase from 0.3 to 0.5 M led to an increase in j_{pf} (1.8 times) on bare Pt and PtNi/Ni_{foam} catalysts. Noticeable performance is seen with j_{pf} on PtNi/Ni_{foam} electrode compared with bare Pt at all FA concentrations which is 390–420 times higher on PtNi/Ni_{foam} than on bare Pt in an alkaline medium. Furthermore, the onset potential shifted to a more negative potential region on the PtNi/Ni_{foam} electrode (ca. -0.9 V) than on the Pt electrode (ca. -0.7 V). The higher electrocatalytic activity is also shown by the difference in E_{onset} potential values between PtNi/Ni_{foam} and bare Pt. It was found that the developed PtNi/Ni_{foam} catalyst is competitive with other PGM catalysts and in some cases, it outperforms them, such results are attributed to synergy between coated porous Ni structure on the Ni_{foam}

substrate and Pt. This synergy between parts of alloyed catalyst prevents the accumulation of not completely oxidized carbonaceous species such as CO_{ad} . This process also directs the reaction of FO towards the dehydrogenation path.

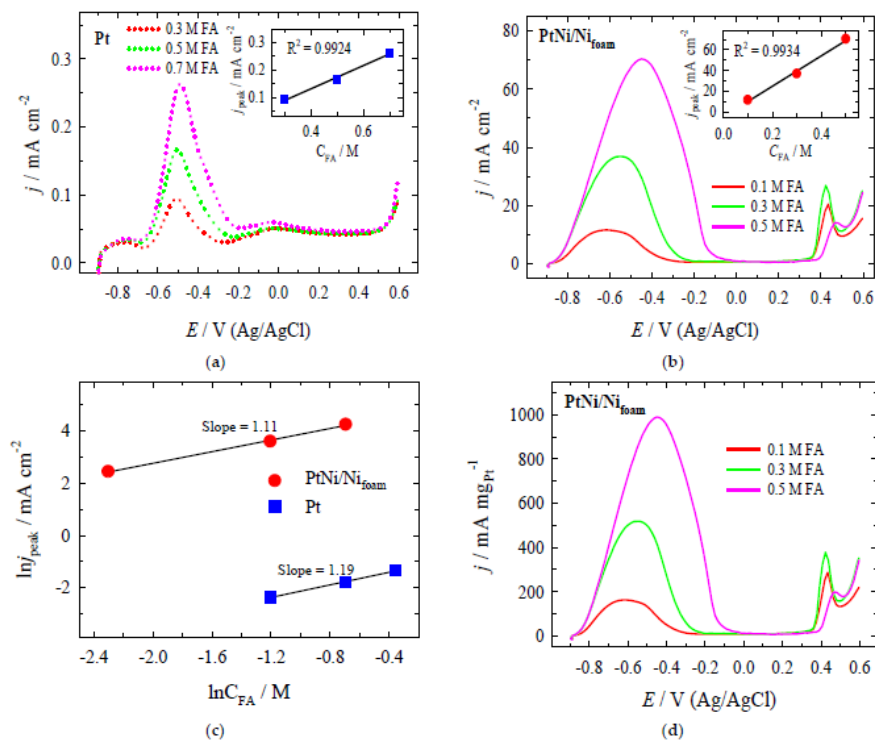


Figure 9. Pt (a) and PtNi/Ni_{foam} (b) catalyst positive-going potential scans for different FA concentrations together with the corresponding insets: j_{peak} vs. E and $\ln j_{\text{peak}}$ vs. $\ln C_{\text{FA}}$ (c). PtNi/Ni_{foam} catalyst current density peak normalized values with Pt loading reference (d).

To evaluate the mass activity of the PtNi/Ni_{foam} catalyst towards formate oxidation in an alkaline medium, the current density values for different FA concentrations were normalized by the reference Pt loading for the catalyst (Fig. 8d). A comparison of the FO mass activity for the PtNi/Ni_{foam} catalyst shows a value of ca. $990 \text{ mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$, which is higher than the data reported in the literature for other catalysts, including Pt/C ($225 \text{ mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) and PtSnO₂/C ($600 \text{ mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) or Pt/C ($391.2 \text{ mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$).

The stability of the PtNi/Ni_{foam} catalyst was examined by means of chronoamperometry (Fig. 10). The measurements were conducted in a solution of 1 M NaOH in the presence of 0.1, 0.3, and 0.5 M FA. As shown, the FOR current density values on the PtNi/Ni_{foam} catalyst were highest in the

0.5 M FA + 1 M NaOH solution; whereas the current density values measured in solutions with lower concentrations of FA are significantly lower. This indicates that the stability of the PtNi/Ni_{foam} catalyst also increases with increasing formic acid concentration.

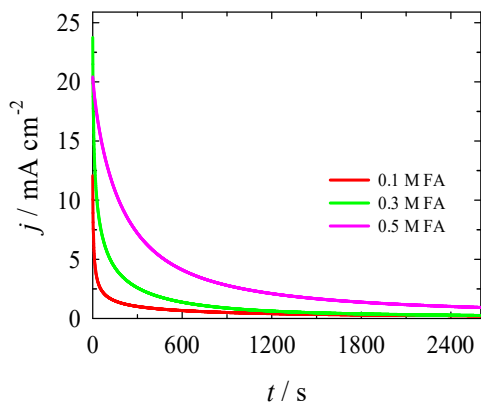


Figure 10. CA curves on the PtNi/Ni_{foam} catalyst were recorded in a 1 M NaOH solution with FA concentrations of: 0.1, 0.3, and 0.5 M. The constant potential value was $E = -0.6$ V for 2600 s.

In order to confirm improved PtNi/Ni_{foam} catalyst tolerance to poisoning by carbonaceous species adsorbed on the catalyst surface, CO stripping measurements were performed to compare with bare Pt (Fig. 11).

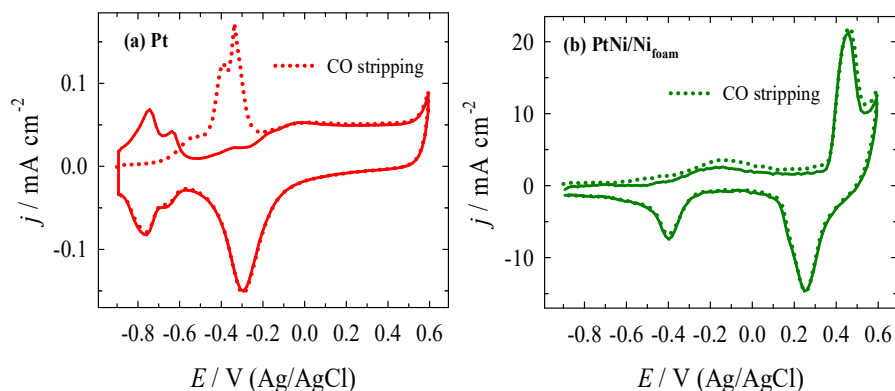


Figure 11. Pt (a) and PtNi/Ni_{foam} (b) catalyst oxidative CO stripping CVs recorded in solution with 1 M NaOH at a scan rate of $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. The adsorbance of CO was carried out in CO-saturated 1 M NaOH solution at -0.9 V for 15 min. A potential sweep was executed in nitrogen gas-saturated solution.

A noticeable current density peak (positive scan) was observed for oxidation of CO_{ad} at bare Pt electrode in 1 M NaOH solution. Simultaneously the peak for the PtNi/Ni_{foam} electrode disappeared. This shows that the PtNi/Ni_{foam} catalyst has CO poisoning tolerance, unlike Pt electrode in an alkaline medium. It indicates that oxidative poisoning removal from Pt sites adjacent to Ni(OH)₂ is facilitated by a Ni(II)/Ni(III) redox stable and reversible transformation in alkaline medium (Equation 1). A promising improvement in the oxidation reaction of formate can be explained by the presence of Ni-oxy species which can act as catalytic mediators during the direct oxidation of formate to CO₂, facilitating charge transfer. Furthermore, it oxidizes CO at low potentials throughout the subsequent reactions.

3.3. Formic Acid Oxidation in an Acidic Medium

In order to evaluate Pt and PtNi/Ni_{foam} electrochemical behavior towards FA oxidation in an acidic medium cyclic voltammetry was used. The bare Pt and PtNi/Ni_{foam} electrode CVs were written in a 0.5 M H₂SO₄ solution, at 50 mV·s⁻¹ potential scan rate (Fig. 12).

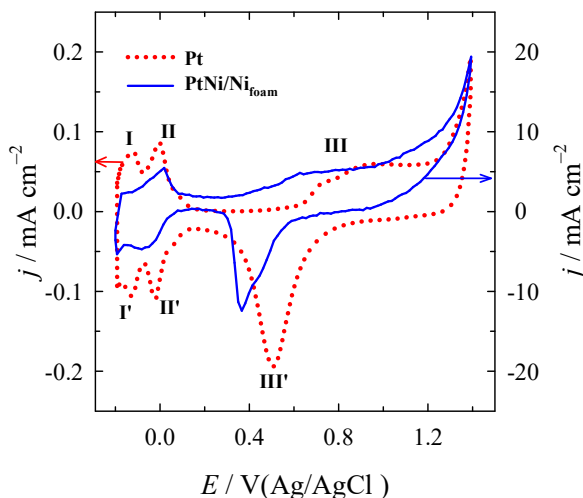
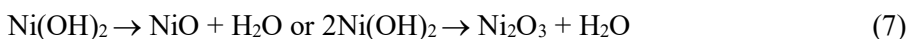
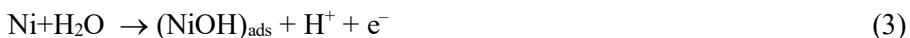


Figure 12. Pt (red dots) and PtNi/Ni_{foam} (blue solid) recorded CVs in 0.5 M H₂SO₄ solution at a scan rate of 50 mV·s⁻¹.

The bare Pt electrode is characterized by a common behavior with three peak pairs labeled as I/I', II/II', and III/III'. The primary pairs I/I' and II/II' are more in the negative potential regions, which are related to the hydrogen

adsorption/desorption process and the last peak pair corresponds to the redox transition of the catalyst surface, which is associated to the undergoing of Pt/PtO transformation. The PtNi/Ni_{foam} electrode shows an increase in current density values compared to bare Pt. The reaction sequence in an acidic medium is as follows:



Net reaction:



When anodic potentials are applied in sulphuric acid – Ni dissolution takes place. However, the mesoporous Ni-Pt films appear to be more resistant to corrosion, despite the fact that Ni is very susceptible in an acidic medium. This is especially true, when the Pt content in the catalyst is increased. The PtNi/Ni_{foam} catalyst has a very large surface area compared to the bare Pt substrate electrode, which also results in a huge increase in current values. The CVs for Pt and PtNi/Ni_{foam} catalysts were recorded in 0.5 M H₂SO₄ solution, deaerated with N₂ gas at a scan rate of 50 mV·s⁻¹ in order to determine the ECSA for both catalysts by calculating the charge, which is associated with hydrogen adsorption (210 μC cm⁻²). It was determined that the average ECSA for the bare Pt electrode was 1.5 cm² and for PtNi/Ni_{foam} was 71 cm². The ECSA re-evaluation was carried out for the PtNi/Ni_{foam} electrode using pretreatment in 0.5 M H₂SO₄ solution before each CV measurement.

The performance and electrocatalytic activity for bare Pt and PtNi/Ni_{foam} catalysts in solutions with different FA concentrations are presented in Fig. 13a and b. The CVs of the PtNi/Ni_{foam} catalyst for the lowest FA concentrations with larger scale are shown in Fig. 13c. Thus, the peaks labeled as Peak I, Peak II, and Peak III (Fig. 13) represent the oxidation process in the positive-going potential scan, also in the negative (reverse) potential scan

there is an oxidation peak labeled as Peak IV. There is also a relatively developed peak labeled as Peak V (Fig. 13c). This peak is more visible for the PtNi/Ni_{foam} catalyst at lower concentrations: 0.05, 0.07, and 0.1 M FA. The shape of the voltammograms has no major changes or transformations related to the FA concentration and is familiar to those who are found with bare Pt electrodes.

The FAO peaks on Pt and PtNi/Ni_{foam} catalysts can be observed in the different potential regions depending on the FA concentration, for example, the first peak current (j^d) can be seen in the region about 0.34 V and 0.43–0.55 V, depending on the FA concentration.

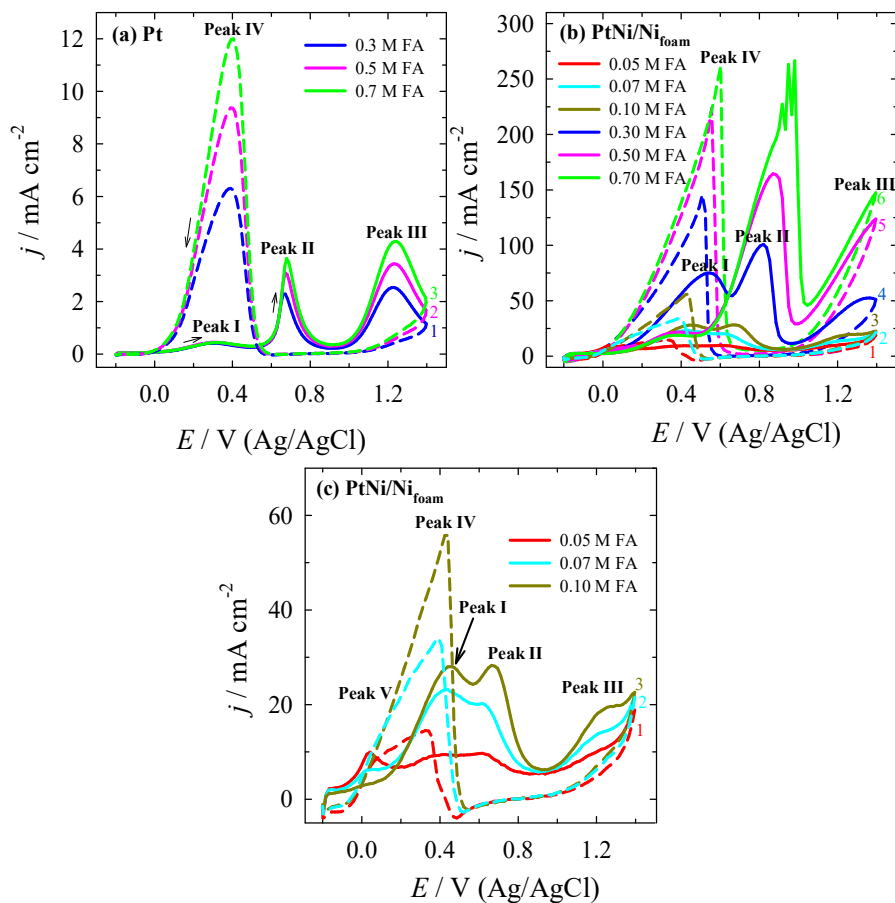
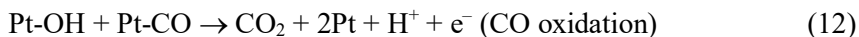
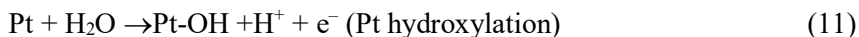
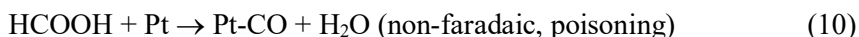


Figure 13. Pt (a) and PtNi/Ni_{foam} (b, c) CVs recorded in 0.5 M H₂SO₄ solution with different FA concentrations: (a) – 0.3, 0.5, 0.7 M; (b) – 0.05, 0.07, 0.1, 0.3, 0.5 and 0.7 M FA; (c) – 0.05, 0.07 and 0.1 FA in zoomed-in scale at a scan rate of 50 mV·s⁻¹. Positively going potential scan is marked as solid lines and negatively going – dashed lines.

This peak is attributed to the direct electro-oxidation of FA, where a reactive intermediate (formate) is formed and oxidated to CO₂ – direct (dehydrogenation) pathway:



The direct current peak (j^{d}) values are generated in the anodic potential region. Peak I shows the catalytic activity of the surface during the direct electro-oxidation of FA, while peak II is the second oxidation peak at more positive potential values and corresponds to the indirect electro-oxidation of FA. During this indirect oxidation process, oxidation of adsorbed CO_{ad} to CO₂ takes place – indirect (dehydration) pathway:



The indirect current peak (j^{ind}) values are generated in the anodic potential region where Peak II is related with surface poisoning. This means that the CO adsorption process occurs where the Pt surface required for OH_{ad} formation is effectively blocked (Eq. 11). The OH_{ad} formed is consumed during CO_{ad} oxidation to complete FAO (Eq. 10). In general, the availability of OH_{ad} in this case is insufficient, leading to CO_{ad} accumulation, and this is a limiting effect on the conversion efficiency of FA to CO₂. It is also important to note that the direct FAO process cannot be entirely ruled out and may happen in this potential region (peak II). Simultaneously, during the FAO anodic potential scan, Peak III occurs at the most positive potential values, which is related to the formation of surface oxides. Numerous electrochemical reactions take place in parallel during the negative potential scan, including reductive dihydroxylation of the Pt surface and FA oxidation by both: direct and indirect routes. Another peak is Peak IV which is on the negative-going potential scan where it represents the electro-oxidation of carbonaceous species. This process takes place on a clean and Pt-containing catalytically active surface and basically, after partial reduction where surface oxides have been formed. In parallel, the oxidation process takes place on the PtNi/Ni_{foam}

catalyst, where it is influenced by CO_{ad} and its oxidation, approximately at 0.3 V (Peak V).

The results show that the increase in FA concentration for both catalysts affects the current values in the potential region defined as Peak II. Moreover, the increase in current values is followed by a shift of the peaks to a more positive side, which is also an indication of an irreversible electrode process. The PtNi/Ni_{foam} catalyst (Fig. 13b) shows a huge increase in current values compared to those observed on the bare Pt electrode (Fig. 13a) and for FA concentrations: 0.3, 0.5, and 0.7 M, the current values are 0.44, 53.1 and 72.3 times higher, respectively. This enhancement is related to the structure of the PtNi/Ni_{foam} catalyst, which is a volumetric mesoporous material containing multiple active sites in its large specific surface area, and the FAO reaction takes place not only at the top of the catalyst surface but also in all volumes of the substrate cavities. A familiar change with the current increase can be observed for both catalysts in the potential region of peak I. Nevertheless, Pt catalyst values are relatively negligible, while PtNi/Ni_{foam} catalyst peak potential values are shifted to a more positive potential region and are better expressed at lower FA concentrations: 0.05, 0.07, 0.1, and 0.3 M. Furthermore, increasing FA concentration resulted in a decrease of the current for Peak I, indicating the change where the indirect pathway of FAO starts to dominate.

The evaluation of the ratio of two oxidation current peaks, determined as $(j^{\text{d}})/(j^{\text{ind}})$ for the Pt electrode in FA concentrations from 0.3 to 0.7 M, shows a change in value from 0.18 to 0.12. This indicates lower catalyst activity for FAO during the direct reaction pathway and increased poisoning at the catalyst surface. The availability of free active Pt sites is low during FAO, which is associated with a dehydrogenation pathway (Eq. 9). The electro-oxidation of FA on the Pt surface during the positive potential scan is struggling because of poisoning with CO_{ad} . This is confirmed by the ratio $(j^{\text{d}})/(j^{\text{b}})$, where (j^{d}) is the peak direct current on the positive-going potential scan, (j^{b}) – the backward-going current peak value, which is generated under the anodic Peak IV potential region. The value of $(j^{\text{d}})/(j^{\text{b}})$ is about 0.05. Conversely, the Ni/Ni_{foam} substrate modified with Pt particles shows higher current values for Peak I when the FA concentration is 0.3 M (Fig. 13b). This means that less CO is formed on the PtNi/Ni_{foam} catalyst modified surface. In the potential regions of Peak I and Peak II, the current ratio $(j^{\text{d}})/(j^{\text{ind}})$ values for 0.05, 0.07, and 0.1 FA concentrations are 0.98, 1.14, and 1.00, respectively, suggesting the contribution of the direct FAO pathway on the catalyst, also it can occasionally exceed the contribution of the indirect FAO pathway on the catalyst. Moreover, taking into account the margins of error,

it is reasonable to assume that the values of both pathways with the FA concentrations mentioned above are close to each other. In contrast, the observation of the process on bare Pt and PtNi/Ni_{foam} catalysts at higher FA concentrations shows that FAO is overcome by an indirect pathway. Considering this standpoint, FAO at lower FA concentrations is more intense via a direct pathway for the PtNi/Ni_{foam} catalyst. The ratio for the PtNi/Ni_{foam} catalyst is about 10 times higher compared to bare Pt. On the other hand, the ratio decreases from 0.75 to 0.13 or even lower value which is 0.07 and it is related with the increase of FA concentration from 0.3 to 0.5 and 0.7 M, respectively. This means that the poisoning level of PtNi/Ni_{foam} catalyst is increased and it is due to the accumulation of not fully oxidized carbonaceous species, which indicates the change of FAO reaction to the dominant indirect pathway. Similarly, for the potential region with Peak I and Peak IV, the ratio of (j^d)/(j^{ind}) decreases drastically from 0.65 to 0.07, respectively, as the FA concentration increases from 0.05 to 0.7 M, and this indicates cumulative surface poisoning of the PtNi/Ni_{foam} catalyst.

The PtNi/Ni_{foam} electrode shows greater electrocatalytic activity towards FAO and the data show that it has a significantly better tolerance to poisoning at lower FA concentrations. Furthermore, the comparison with the bare Pt electrode shows an exceptional synergistic effect between the Ni_{foam} substrate chemically coated with a Ni layer and the electrochemically incorporated Pt. The presence of Ni species in the PtNi/Ni_{foam} catalyst allows it to avoid the accumulation of carbonaceous species, especially at lower FA concentrations. In addition, it also provides more Pt electrochemical active sites for the direct pathway of FAO.

To evaluate the activity of the Pt and PtNi/Ni_{foam} catalysts, the current density values were normalized to ECSA for both catalysts in an acidic medium. To keep things simple, positive-going potential scans are presented in Fig. 14, which show the catalyst specific activity.

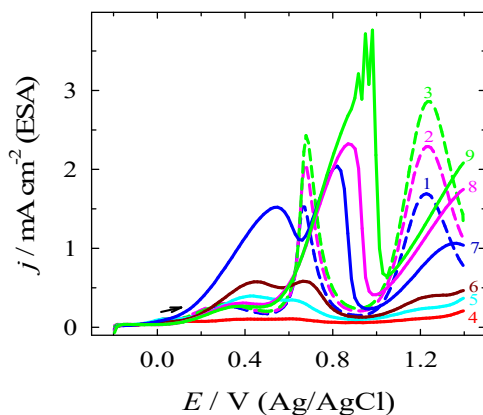


Figure 14. Pt and PtNi/Ni_{foam} positive-going potential scans (ECSA normalized) recorded in 0.5 M H₂SO₄ solution with different FA concentrations: Pt – 0.3, 0.5, 0.7 M (1–3 dashed lines) and PtNi/Ni_{foam} 0.05, 0.07, 0.1, 0.3, 0.5 and 0.7 M FA (4-9 solid lines), at a scan rate of 50 mV·s⁻¹.

The summarized comparison shows that the operating conditions of the catalyst influence the values of the (j^d)/(j^{ind}) ratio. Particularly in the acidic medium where an appropriate amount of sodium hydroxide is added to the solution, leading to higher values of the (j^d)/(j^{ind}) ratio. For the most part, a pH of 3.5 was used, where one-third of the FA is ionized to formate anion, which shows an increase in the ionic conductivity of the electrolyte, reduced resistance to polarization and compression of the diffusion layer thickness. In this study, the PtNi/Ni_{foam} catalyst used in a very acidic solution (pH = 0.3) shows that the ratio value can be around 1, implying the dominance of the direct FAO pathway.

The improved tolerance of the PtNi/Ni_{foam} catalyst to poisoning by adsorbed carbonaceous species is confirmed by CO stripping measurements (Fig. 15).

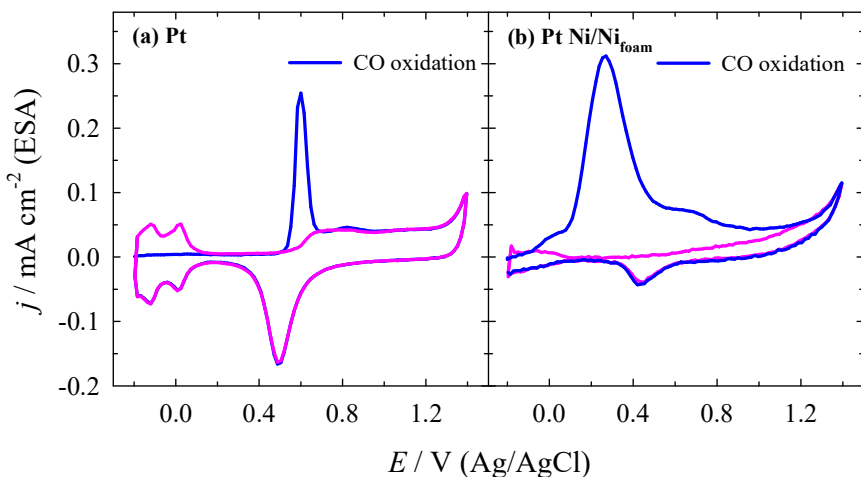
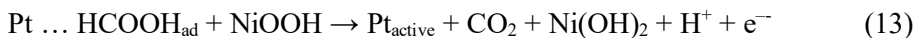


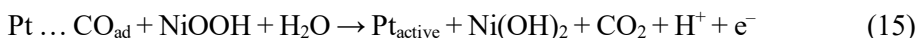
Figure 15. CO oxidative stripping CVs for Pt (a) and PtNi/Ni_{foam} (b) catalysts in 0.5 M H₂SO₄ at 50 mV·s⁻¹. CO adsorption on the catalyst surface was carried out at -0.2 V in CO-saturated 0.5 M M H₂SO₄ for 15 min. A potential sweep was executed in a solution saturated with N₂.

The currents obtained for both catalysts were normalized to ECSA. Furthermore, a positive-going potential scan on bare Pt shows an oxidation current peak of CO_{ad} at about +0.60 V. At the same time, the same peak on PtNi/Ni_{foam} catalyst is observed at +0.28 V, which is shifted to a more negative direction at approximately 0.32 V, suggesting that PtNi/Ni_{foam} catalyst has improved tolerance to CO poisoning compared to Pt single-metal catalyst.

The promotion of CO to CO₂ in the electro-oxidation process is attributed to the availability of transition metal oxides, allowing water to be electrochemically dissociated at more negative potentials compared to the bare Pt electrode. The enhancement of FA oxidation can be explained by the availability of Ni-oxy species, which acts as a catalytic mediator by assisting the charge transfer during the direct electrooxidation of FA to CO₂. In addition, CO oxidation takes place in parallel at lower potentials:



and



These reactions in the presence of Ni(OH)_2 are successful in releasing active Pt sites for further reaction of FAO by redirecting towards the dehydrogenation pathway, particularly at lower FAO concentrations. On the other hand, it should be taken into consideration that in very acidic solutions Ni species tend to dissolve. The explanation for the improved FAO on the binary PtNi/ Ni_{foam} catalyst is that each component performs its very specific function and together they work in synergy. The Pt particles act as FAO active sites and the Ni-oxy species act as facilitators, which acts as oxidative carbon removal (surface poisoning) from the Pt sites. The Ni-oxy species help to prevent the accumulation of CO_{ad} on the catalyst surface and the Ni_{foam} substrate provides a large surface area and better electrical conductivity, which is important for rapid electrocatalysis.

CONCLUSIONS

1. The PtNi/Ni_{foam} catalyst was synthesized by chemical deposition of Ni and electrochemical deposition of Pt onto Ni foam. The synthesized PtNi/Ni_{foam} catalyst has a high surface porosity and an electrochemically active surface area of $\sim 71 \text{ cm}^2$.

2. The PtNi/Ni_{foam} catalyst exhibits high electrocatalytic activity for formic acid oxidation in both acidic and alkaline media compared to the pure Pt electrode. The FAR and FOR mechanisms on the PtNi/Ni_{foam} catalyst vary depending on the acidity of the solution. FOR in alkaline solutions on the synthesized PtNi/Ni_{foam} catalyst occurs in a direct manner, in contrast to FAR in acidic media, where an indirect FA oxidation reaction is simultaneously observed.

3. The PtNi/Ni_{foam} catalyst is stable and tolerant to CO poisoning in alkaline media compared to pure Pt catalyst or the behavior of the PtNi/Ni_{foam} catalyst in acidic media.

4. The high activity of the synthesized PtNi/Ni_{foam} catalyst for the oxidation of formic acid in acidic media and the oxidation of formate in alkaline media is attributed not only to the high electrochemically active surface area or porosity but also to the interlocking of the Ni oxide particles with the Pt and the synergetic interconnection between them.

5. The PtNi/Ni_{foam} catalyst is a promising anode material that can be applied in DFAFC/DFFC fuel cells to replace expensive noble metal catalysts.

CURRICULUM VITAE

Personal Information	
Name, Surname	Antanas Nacys
E-mail	antanas.nacys@ftmc.lt
Nationality	Lithuanian
Date of birth	1992-05-02

Education	
2012 - 2016	Bachelor`s Degree in Chemistry, Faculty of Chemistry, Vilnius University
2016 – 2019	Master`s Degree in Physical Sciences, Faculty of Chemistry and Geosciences, Vilnius University
2019 - 2024	PhD studies at the Department of Catalysis, Center for Physical Sciences and Technology

Work Experience	
2016-09 – 2016-08	Technician, Department of Catalysis, Center for Physical Sciences and Technology
2016-09 – 2018-06	Engineer, Department of Catalysis, Center for Physical Sciences and Technology
2016-09 – 2017-10	Senior Engineer, Chemistry Unit, National Food and Veterinary Risk Assessment Institute
2017-11 – 2019-03	Operator, Department of Antireflective Coatings, UAB “BOD Lenses“
2019-04 – 2019-10	Shift Supervisor, Laboratory of Progressive Lenses, UAB “BOD Lenses“

2019-10 – till now Junior Research Associate, Department of Catalysis, Center for Physical Sciences and Technology

Participation in Scientific Projects

2016-09 – 2018-08 Project “Wood-based Carbon Catalysts for Low-temperature Fuel Cells (WoBaCat)”, PI: Dr. L. Tamašauskaitė Tamašiūnaitė, reg. No. project3213.

2021-01 – 2023-12 Project “Innovative Catalysis for Sustainable Energy (ICatSE)”, joint Lithuanian-Latvian-Taiwanese Tripartite Cooperation Programme, PI: Prof. habil. dr. E. Norkus, reg. No. P-LTT-21-4.

2021-12 -2023-12 Project “Sustainably Produced Nanomaterials for Energy Applications (SuNaMa)” funded by Baltic Research Programme from the funds of financial mechanism of European Economic Area (EEA) States. PI: Prof. habil. dr. E. Norkus, reg. No. S-BMT-21-12

2023-07 – 2026-06 LMT MIP Project “Novel Materials for Flexible Fuel Cells”, PI: Dr. L. Tamašauskaitė Tamašiūnaitė, reg. No. P-MIP-23-467

PADĖKA

Dėkoju savo darbo vadovei dr. Loretai Tamašauskaitei-Tamašiūnaitei už suteiktą galimybę toliau dirbuotis ir atlikti mokslinius tyrimus. Už suteiktas palankias darbo sąlygas. Už kantrybę dirbant kartu ir visakeriopą pagalbą planuojant tyrimus, ruošiant pranešimus ir publikacijas, bei rengiant disertaciją.

Dėkoju dr. Dijanai Šimkūnaitei už ekspertines žinias, pasidalintą patirtį ir bendradarbiavimą.

Dėkoju dr. Dainai Upskuvienei už dalinimąsi patirtimi ir bendradarbiavimą.

Dėkoju dr. Aušrinei Zabielaitei už pagalbą ir žinias dirbant su Ni dangomis.

Dėkoju dr. Aldonai Balčiūnaitei už dalinimąsi patirtimi ir nuolatinės konsultacijas.

Dėkoju dr. Benjaminui Šebekai už bendradarbiavimą ir pasidalintą patirtį dirbant su Pt dangomis.

Dėkoju dr. Vitalijai Jasulaitienei už atliktus XPS tyrimus.

Dėkoju dr. Arnui Naujokaičiui už atliktus paviršiaus morfologijos tyrimus SEM metodu.

Dėkoju Lietuvos Mokslų Tarybai už doktorantūros studijų metu skirtą finansavimą, kuris leido įsigyti įrangą, pirkti reagentus, bei išvykti į prestižines tarptautines elektrochemikų konferencijas.

Esu dėkingas visiems kolegoms, šeimos nariams ir draugams už pagalbą ir palaikymą visų studijų metu.

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

Leidiniuose, įtrauktuose į Clarivate Analytics Web of Science sąrašą
disertacijos tema:

1. A. Nacys, D. Šimkūnaitė, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaite, D. Upskuvienė, B. Šebeka, V. Jasulaitienė, V. Kovalevskij, E. Norkus, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė. „An enhanced oxidation of formate on PtNi/Ni foam catalyst in an alkaline medium”. Crystals 12 (2022) 362. <https://doi.org/10.3390/cryst12030362>
2. A. Nacys, D. Šimkūnaitė, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaite, D. Upskuvienė, R. Levinas, V. Jasulaitienė, V. Kovalevskij, B. Šimkūnaitė-Stanyrienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. „Pt-coated Ni layer supported on Ni foam for enhanced electro-oxidation of formic acid“. Materials 16 (2023) 6427. <https://doi.org/10.3390/ma16196427>

Leidiniuose, įtrauktuose į Clarivate Analytics Web of Science sąrašą
ne disertacijos tema:

1. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, D. Šimkūnaitė, A. Nacys, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaite, E. Norkus. „Direct Liquid Fuel Cells: Fundamentals, Advances and Technical Roadmaps for Future”. Direct Hydrazine Fuel Cells (DHFCs), ISBN 978-0-12-818624-4 (2020), 233–248.
2. A. Nacys, T. Kilmonis, V. Kepenienė, A. Balčiūnaitė, R. Stagniūnaitė, J. Jablonskienė, D. Upskuvienė, J. Vaičiūnienė, M. Skapas, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. „One-pot microwave-assisted synthesis of graphene supported PtCoM (M = Mn, Ru, Mo) catalysts for low-temperature fuel cells”. Catalysts 11 (2021), 1431. <https://doi.org/10.3390/catal11121431>

KONFERENCIJŲ PRANEŠIMŲ TEZĖS

1. A. Nacys, D. Šimkūnaitė, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaite, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. „*Electrocatalytic Activity of Platinum-Nickel Layers Deposited on Nickel Foam for Formic Acid Oxidation in Acidic medium*“. 29th ISE Topical Meeting, April 18 – 21, 2021, Mikulov, Czech Republic.

2. A. Nacys, D. Šimkūnaitė, D. Upskuvienė, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, V. Jasulaitienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. „*Platinum-Nickel Layers Deposited on Nickel Foam as Catalysts for Formic Acid Oxidation in an Alkaline Medium*“. 72nd ISE Annual Meeting, August 29 – September 3, 2021, Jeju Island, Korea.
3. A. Nacys, D. Šimkūnaitė, D. Upskuvienė, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Skrudžių rūgšties oksidacijos tyrimas ant Pt-Ni/Ni kietųjų putų katalizatorių*”. Fizinių ir Technologijos Mokslų Centro doktorantų ir jaunųjų mokslininkų 11-oji konferencija „FizTeCh2021“, 20-21 Spalio 2021, Vilnius, Lietuva (žodinis pranešimas).
4. A. Nacys, D. Šimkūnaitė, B. Šebeka, D. Upskuvienė, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, V. Jasulaitienė, L. Tamašauskaitė, and E. Norkus. „*Electrocatalytic Activity of Platinum-Nickel Layers Deposited on Nickel Foam for Formic Acid Oxidation in Acidic and Alkaline Media*“. 241st ECS Meeting, May 29 – June 2, 2022, Vancouver, Canada (žodinis pranešimas).
5. A. Nacys, D. Šimkūnaitė, D. Upskuvienė, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, V. Jasulaitienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Skrudžių rūgšties oksidacijos tyrimas ant Ni ir Cu kietųjų putų*”. Fizinių ir Technologijos Mokslų Centro doktorantų ir jaunųjų mokslininkų 12-oji konferencija „FizTeCh2022“, 19-20 Spalio 2022, Vilnius, Lietuva (žodinis pranešimas).
6. A. Nacys, A. Zabielaitytė, D. Šimkūnaitė, R. Levinas, B. Šebeka, V. Jasulaitienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. „*Platinum-Nickel Layers Modified Nickel Foam as an Efficient Catalyst for Hydrogen Evolution*“. ISE Regional Meeting, August 15 – 19, 2022, Prague, Czech Republic (stendinis pranešimas).
7. A. Nacys, A. Zabielaitytė, D. Šimkūnaitė, R. Levinas, B. Šebeka, A. Grigucevičienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. „*Highly active Pt black-supported on Ni foam electrocatalyst for formic acid oxidation*“. ACS Fall 2023, August 13 – 17, 2023, San Francisco, USA (žodinis pranešimas).

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt
bookshop.vu.lt, journals.vu.lt
Tiražas 20 egz.