

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

ALDONA BALČIŪNAITĖ

**NAUJOS MEDŽIAGOS ŠARMINIAMS KURO ELEMENTAMS:
SINTEZĖ, CHARAKTERIZAVIMAS IR SAVYBĖS**

Daktaro disertacija

Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius 2017

Disertacija rengta 2012-2016 metais Valstybiniame mokslinių tyrimų institute Fizinių ir technologijos mokslų centre Katalizės skyriuje.

Mokslinė vadovė:

Dr. Loreta Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03 P).

TURINYS

SANTRUMPOS IR SUTARTINIAI ŽENKLAI.....	5
ĮVADAS	7
1. LITERATŪROS APŽVALGA	9
1.1. Natrio borohidridas	12
1.2. Natrio borohidrido oksidacija.....	14
1.3. Tiesioginiai natrio borohidrido kuro elementai.....	18
1.4. Kuro elementų charakterizavimas	24
2. EKSPERIMENTŲ METODIKA.....	27
2.1. Medžiagos, reagentai ir tirpalai	27
2.2. Eksperimentinės procedūros.....	28
2.2.1. TiO ₂ nv paviršiaus formavimas.....	28
2.2.2. M/Ti, M/TiO ₂ nv, Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO ₂ nv katalizatorių formavimas	28
2.2.3. Katalizatorių paviršiaus charakterizavimas	30
2.2.4. Elektrocheminiai matavimai	31
2.2.5. NaBH ₄ -H ₂ O ₂ kuro elemento testavimas, anodais panaudojant M/Ti, M/TiO ₂ nv, AuM/Ti ir AuM/TiO ₂ nv (M = Ni, Co, Cu) katalizatorius	32
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	33
3.1. Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO ₂ nv (M = Ni, Co, Cu) katalizatorių formavimas ir charakterizavimas.....	33
3.2. Elektrochemiškai aktyvaus Au paviršiaus ploto nustatymas katalizatoriuose.....	46
3.3. Natrio borohidrido oksidacijos tyrimas ant Au, M/Ti ir M/TiO ₂ nv elektrodų.....	50
3.4. Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO ₂ nv katalizatorių natrio borohidrido oksidacijos tyrimas.....	55
3.5. Au, M/Ti, M/TiO ₂ nv, Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO ₂ nv katalizatorių stabilumo tyrimai.....	67
3.6. NaBH ₄ -H ₂ O ₂ kuro elemente tyrimas	77

IŠVADOS.....	88
LITERATŪROS SAŽAŠAS.....	89
PUBLIKACIJOS DISERTACIJOS TEMA.....	103
Straipsniai.....	103
Konferencijos pranešimų tezės.....	104
KITOS PUBLIKACIJOS NE DISERTACIJOS TEMA	107
Straipsniai.....	107
Patentai.....	109
Konferencijos pranešimų tezės.....	109
Dalyvavimas projektinėje veikloje	110
Stażuotės.....	111
Apdovanojimai	111
PADĖKA.....	112

SANTRUMPOS IR SUTARTINIAI ŽENKLAI

Santrumpa ar sutartinis ženklas	Paiškinimas
Ag/AgCl	Sidabro chloridinis elektrodas (angl. <i>Silver/Silver Chloride Electrode</i>)
A_m	Masės aktyvumas (angl. Mass activity) nusakantis, kiek srovės tankio vienetų tenka nusodinto metalo kiekiui ($\text{mA } \mu\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$)
Au(M)/Ti (M = Ni, Cu, Co)	Aukso ir įvairių metalų: nikelio, vario ir kobalto dalelėmis modifikuotas titano paviršius
Au(M)/TiO ₂ nV (M = Ni, Cu, Co)	Aukso ir įvairių metalų: nikelio, vario ir kobalto dalelėmis modifikuotas titano oksido nanovamzdelių paviršius
BOR	Natrio borohidrido oksidacijos reakcija
CA	Chronoamperometrija (angl. <i>Chronoamperometry</i>)
CV	Ciklinė voltamperometrija (angl. <i>Cyclic Voltammetry</i>)
EAPP	Elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas (angl. <i>Electrochemically active surface area</i>)
EDS	Rentgeno spindulių energijos dispersinė analizė (angl. <i>Energy dispersive X-ray analysis</i>)
FESEM	Skenuojančioji elektroninė mikroskopija su lauko emisijos elektronų šaltiniu (angl. <i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i>)
FRKE	Fosforo rūgšties kuro elementai (angl. <i>Phosphoric Acid Fuel Cells</i>)
H ₂ O ₂	Vandenilio peroksidas (angl. <i>Hydrogen Peroxide</i>)
ICP-OES	Indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopija (angl. <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i>)
KE	Kuro elementas (angl. <i>Fuel Cell</i>)

**Santrumpa ar
sutartinis ženklas**

Paiškinimas

KOKE	Kieto oksido kuro elementai (angl. <i>Solid Oxide Fuel Cells</i>)
LKKE	Lydyto karbonato kuro elementai (angl. <i>Molten Karbonate Fuel Cells</i>)
M/Ti (M = Ni, Cu, Co)	Metalo (M = Ni, Cu, Co) dalelėmis modifikuotas titano paviršius
M/TiO ₂ _n v (M = Ni, Cu, Co)	Įvairių metalų: nikelio, vario ir kobalto dalelėmis modifikuotas titano oksido nanovamzdelių paviršius
NaBH ₄	Natrio borohidridas (angl. <i>Sodium Borohydride</i>)
PMMKE	Protonų mainų membranos kuro elementai (angl. <i>Polymer Electrolyte Fuel Cells</i>)
SVE	Standartinis vandenilio elektrodas (angl. <i>Standard Hydrogen Electrode</i>)
TBKE	Tiesioginis natrio borohidrido kuro elementas (angl. <i>Direct Borohydride Fuel Cell</i>)
TBVPKE	Tiesioginiai natrio borohidrido-vandenilio peroksido (NaBH ₄ -H ₂ O ₂) kuro elementai (angl. <i>Direct Borohydride Hydrogen Peroxide Fuel Cells</i>)
TMKE	Tiesioginiai metanolio kuro elementai (angl. <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>)
TiO ₂ _n v	Titano oksido nanovamzdelių elektrodas
XRD	Rentgeno Spindulių Difrakcinė Analizė (angl. <i>X-ray Diffraction</i>)

IVADAS

Disertacinis darbas skirtas paieškai naujų efektyvių medžiagų, kurias galima pritaikyti tiesioginių natrio borohidrido kuro elementų sukūrimui ir tobulinimui, siekiant padidinti esamų ar naujų kuro elementų našumą. Kuro elementas cheminės reakcijos (t.y. kuro oksidacijos) energiją tiesiogiai verčia elektros energija. Kuro elementai kol kas yra švariausias žinomas elektros energijos gavimo būdas, nes kaip šalutinis produktas susidaro vanduo, kuris neteršia aplinkos.

Nesudėtingi ir nebrangūs elektrocheminiai, cheminio metalų nusodinimo bei galvaninio pakeitimo metodai buvo naudojami AuM (M = Ni, Co, Cu) katalizatorių, nusodintų ant titano (Ti) ir titano oksido nanovamzdelių (TiO₂nv) paviršių, formavimui. Tai naujos, perspektyvios medžiagos, kurias galima taikyti kaip anodus tiesioginiame natrio borohidrido kuro elemente.

Darni atsinaujinančių energijos išteklių plėtra yra svarbi, siekiant sumažinti priklausomybę nuo importuoto kuro. Pastaraisiais metais sparčiai plėtojami vietinės energijos gamybos pajėgumai ir vystoma atsinaujinančių išteklių energetika Lietuvoje.

Darbo tikslas:

Efektyvių katalizatorių formavimas, apibūdinimas bei taikymas tiesioginiuose natrio borohidrido kuro elementuose.

Uždaviniai:

1. Au(M)/Ti bei Au(M)/TiO₂nv (M = Ni, Cu, Co) katalizatorių formavimas, taikant electrocheminius, cheminį metalų nusodinimo bei galvaninio pakeitimo metodus;
2. Suformuotų Au(M)/Ti bei Au(M)/TiO₂nv katalizatorių paviršiaus morfologijos, struktūros ir sudėties charakterizavimas, naudojant lauko emisijos skenuojančią elektronų mikroskopiją (FESEM), Rentgeno

spindulių difrakciją (XRD) ir indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopiją (ICP-OES);

3. Au(M)/Ti bei Au(M)/TiO₂nv katalizatorių elektrokatalizinių savybių įvertinimas natrio borohidrido elektrooksidacijos reakcijai, taikant elektrocheminius metodus.

Ginamieji teiginiai:

1. Cheminiu metalų nusodinimo ir galvaninio pakeitimo metodais ant Ti ir TiO₂nv paviršių galima nusodinti efektyvius AuM katalizatorius.
2. Suformuotieji Au(M)/Ti bei Au(M)/TiO₂nv katalizatoriai pasižymi elektrokataliziniu aktyvumu natrio borohidrido elektrooksidacijos reakcijai ir tinkami panaudoti anodo medžiagomis tiesioginiuose natrio borohidrido kuro elementuose.
3. Šių Au(M)/Ti bei Au(M)/TiO₂nv katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas natrio borohidrido oksidacijai yra ženkliai didesnis, lyginant su Au ir M/Ti ar M/TiO₂nv katalizatoriais.

Darbo naujumas ir aktualumas:

Darbas susietas su perspektyviais, visame pasaulyje intensyviai vykdomais kuro elementuose naudojamų medžiagų savybių tyrimais. Parengta katalizatorių sintezės metodika, leidžianti suformuoti Au(M)/Ti bei Au(M)/TiO₂nv katalizatorius su labai nedideliais Au nanodalelių kiekiais, kurių elektrokatalizinis aktyvumas natrio borohidrido elektrooksidacijai yra ženkliai didesnis nei jis yra ant gryno Au ir M/Ti ar M/TiO₂nv katalizatorių.

Pasiūlyti nauji anksčiau nenaudoti katalizatoriai natrio borohidrido oksidacijai, iš kurių didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu natrio borohidrido elektrooksidacijai pasižymėjo Au(Co)/Ti katalizatoriai. Sukurti katalizatoriai buvo panaudoti anodais tiesioginiame NaBH₄-H₂O₂ kuro elemento prototipe. Jų efektyvumas yra didesnis nei anksčiau naudotų katalizatorių. Nustatyta, kad šie Au(M)/Ti bei Au(M)/TiO₂nv katalizatoriai gali būti sėkmingai naudojami praktiniuose kuro elementuose kaip anodo medžiagos.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Alternatyvių energijos šaltinių paiešką lemia didėjantis energijos poreikis bei senkantys tradiciniai energijos šaltiniai ir resursai. Atsinaujinantys energijos šaltiniai – tai gamtos išteklių, kurių atsiradimą ir atsinaujinimą nulemia gamtos ar žmogaus sukurti procesai. Tai saulės, vėjo, geoterminei, vandens, biomasės energija. Šių išteklių naudojimas energijos gamybai yra palankus aplinkai ir prisideda prie klimato kaitos stabilizavimo. Didėjanti energijos poreikį būtų galima patenkinti, didinant esamų energijos konversijos sistemų efektyvumą, mažinant naftos produktų panaudojimą ir naudojant vandenilio energetikos technologijas. Vandenilis yra laikomas potencialiu energijos nešėju, kuriam jau artimiausioje ateityje numatomas pagrindinis vaidmuo energetiniame sektoriuje, todėl fundamentaliems ir technologiniams tyrimams bei su vandenilio energetika susijusioms sritims pastaruoju metu pasaulyje skiriamas didžiulis dėmesys.

Kiekvienas žino, kad vandenilį ir deguonį sumaišius santykiu 2:1, pakanka nedidelės žiežirbos sproгимui sukelti. Vykstant šiai reakcijai, susidaro vanduo ir išsiskiria energija. Vandenilis reaguoja su deguonimi ir kuro elementuose, bet labai lėtai ir be liepsnos – jis sudega „šaltai“. Šį principą 1838 m. atrado vokiečių chemikas Christianas Friedrichas Schönbeinas (1799–1868). O XIX amžiaus pirmoje pusėje, Velso mokslininkui Wiliam Grove patvirtinus fundamentalius elektrocheminius kuro elementų principus, kuriais grindžiamas kuro elementų darbas, prasidėjo alternatyvios ekologiškai švarios energijos era. Realiai medžiagos ir technologijos, tinkamos praktiniam taikymui, buvo sukurtos tik po ilgų tyrimų, t.y. XX amžiaus antroje pusėje, pritaikant kuro elementus kosminėje pramonėje. NASA specialistai šią naują energijos rūšį panaudojo kosminiuose laivuose kaip elektros generavimo alternatyvą brangioms saulės baterijoms ir pavojingoms branduolinėms technologijoms pakeisti [1,2]. Didžiausios atsinaujinančios energetikos naudotojos yra Kinija, JAV ir Brazilija.

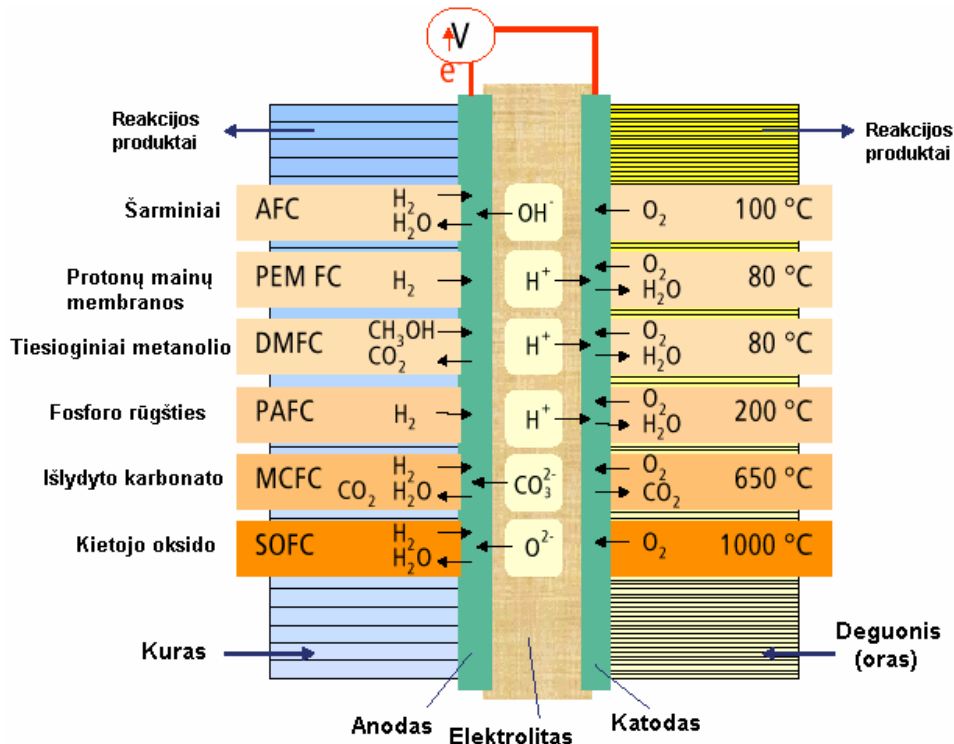
Lietuvai atsinaujinančių išteklių naudojimas energijos gamybai yra ypač svarbus, kadangi mūsų šalyje nėra pakankamai iškastinių energijos išteklių. Šiuo metu (2017 m. sausio 18 d. Lietuvos statistikos departamento duomenimis) Lietuvoje yra instaliuotos 2566 elektrinės, turinčios leidimus gaminti elektros energiją iš atsinaujinančių energijos išteklių. Šių elektrinių bendra suminė įrengtoji galia siekia – 799,355 MW:

- (2263) saulės elektrinės – 72,54 MW;
- (153) vėjo elektrinės (parkai) – 498,906 MW;
- (12) kietosios biomasės elektrinės – 64,95 MW;
- (39) biodujų elektrinės – 35,05 MW;
- (99) hidroenergijos elektrinės – 127,909 MW.

2015 m. 25,86 % visos Lietuvoje sunaudotos energijos buvo gauta iš alternatyvių energijos išteklių.

Vienas iš atsinaujinančių energijos šaltinių yra kuro elementai, kuriuose cheminė energija tiesiogiai verčiama į elektros energiją, vykstant katalizinėms elektrocheminėms reakcijoms. To pasekoje kuro elementų efektyvumas gali siekti iki 70 – 80 %, lyginant su 30 – 40 % tradicinių generatorių, naudojančių tarpinę mechaninę grandį, efektyvumu. 1 paveiksle pavaizduotas įvairių kuro elementų veikimo principas [1].

Kuro elementas susideda iš dviejų elektrodų, atskirtų elektrolitu, kuris neleidžia reaguojančioms medžiagoms tiesiogiai susimaišyti. Kuras yra oksiduojamas ant anodo, o oksidatorius yra redukuojamas ant katodo. Jonas, kuris gali būti anodinės ar katodinės reakcijos produktas, priklausomai nuo kuro elemento tipo, pereina per elektrolitą į kitą celės pusę. Elektronai pereina išorine grandine ir generuoja elektros energiją. Priklausomai nuo naudojamo kuro, kuro elementai yra skirstomi į šarminius kuro elementus, protonų mainų membranos kuro elementus (PMMKE), tiesioginius metanolio kuro elementus (TMKE), fosforo rūgšties kuro elementus (FRKE), lydyto karbonato kuro (LKKE) elementus, kietojo oksido (KOKE) kuro elementus [1-3].



1 pav. Kuro elementų veikimo principas.

Tiesioginiai natrio borohidrido kuro elementai (TBKE) yra analogas PMMKE ar TMKE, tik juose kuru yra naudojamas šarminis natrio borohidrido tirpalas. Per pastarąjį dešimtmetį TBKE buvo skiriamas didelis dėmesys dėl jų didelio galios tankio bei atvirosios grandinės įtampos, didelio elektronų pernašos skaičiaus bei išvengiamo katalizatorių apnuodijimo CO [4-8]. Nepaisant to, vis dar išlieka daugybė problemų, kurias reikia patobulinti, kad jis taptų patikimu energijos šaltiniu. Tai apima:

- perspektyvių katalizatorių kūrimą, kurie didintų natrio borohidrido panaudojimą mažinant hidrolizę ir skatinant visišką jo elektrooksidaciją;
- katodo katalizatorių gaminimą, kurie nepasižymėtų aktyvumu natrio borohidrido oksidacijai;
- patikimų bei tvirtų anijoninių membranų gamybą, kurios sumažintų reaguojančių medžiagų maišymąsi [5,6].

Vis dėlto, anodo katalizatorius yra vienas iš pagrindinių komponentų TBKE tam, kad pasiekti didžiausią NaBH_4 panaudojimą.

1.1. Natrio borohidridas

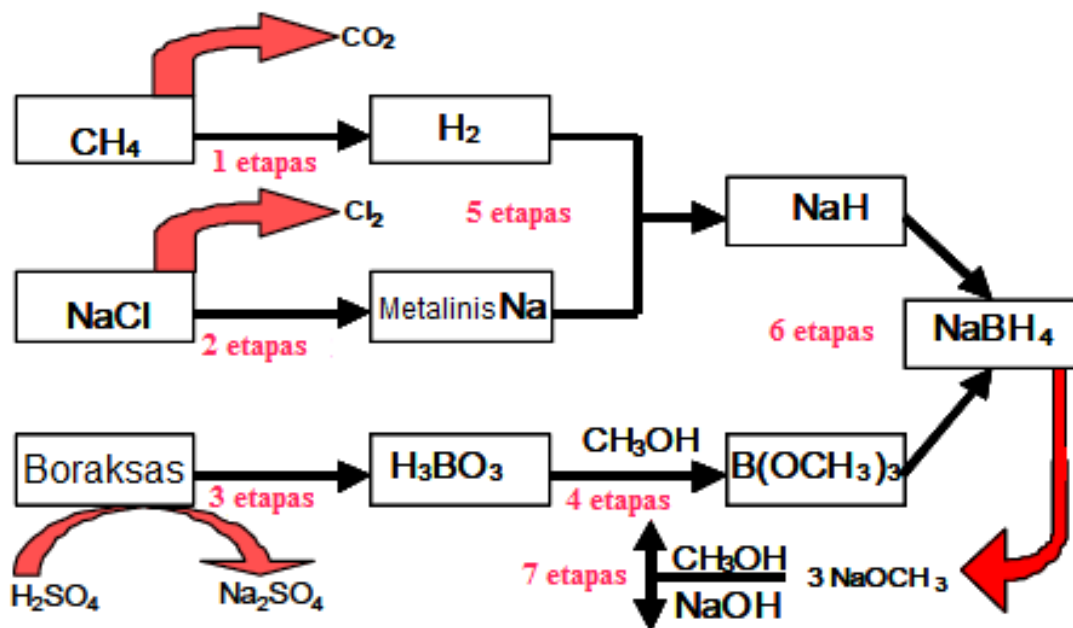
Natrio borohidridas (NaBH_4) yra universalus reduktorius, naudojamas daugelyje technologinių procesų. Labiausiai jis yra naudojamas organinių junginių ir vaistų sintezėje, nuotekų valyme bei popieriaus celiuliozės balinimui. Be to, NaBH_4 gali būti naudojamas vandenilio išskyrimui, vykstant jo hidrolizės reakcijai.

NaBH_4 gamybos procesas iš esmės nepasikeitė ir liko toks pats nuo Brown ir Schlesinger atrasto pramoninio sintezės metodo 1950 metais [9]. Be Brown-Schlesinger proceso yra kelios alternatyvos, kurios gali tapti ekonomiškai perspektyvios ir leistų sumažinti natrio borohidrido gavimo kainą, tačiau rinkos paklausos ir žaliavų tiekimo neužtikrintumas visa tai stabdo/riboja. Daugybę metų nebuvo vykdomi reikšmingi tyrimai susiję su naujais sintezės metodais ir jų pakartotinis tyrimas bei sintezės eigos modifikavimas leistų ženkliai sumažinti kainą. NaBH_4 gali būti gaunamas keletu būdų:

- pramoniniu būdu (Brown-Schlesinger metodas, Bayer metodas [10,11]);
- sinteze, naudojant skirtingus reduktorius (anglį, metaną, vandenilio dujas);
- daugiastadijiniais termocheminiais metodais;
- sinteze, panaudojant metalus – kaip redukuojančias medžiagas;
- panaudojant mikrobangų energiją ar branduolinę spinduliuotę;
- elektrocheminiais metodais.

Dažniausiai Brown-Schlesingerio metodas [9] yra naudojamas natrio borohidrido gamybai [12]. Svarbiausia šio metodo dalis yra reakcija tarp natrio hidrido (NaH) ir trimetilborato ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) (1 lygtis), o jei atsižvelgsime ir į žaliavų gamybą, tai bendras NaBH_4 sintezės procesas susideda iš septynių etapų (2 pav.) – tai labiausiai ir nulemia NaBH_4 gavimo kainą [13].





2 pav. NaBH₄ sintezės schema Brown-Schlesingerio metodu [13].

Gamybos kainą sumažintų vienetinis procesas bei pigesnių reduktorių naudojimas (anglies, metano, vandenilio dujų), tačiau šiuose sintezės metoduose reikalingas žymiai teigiamas Gibso energijos pokytis ir praktiškai nėra galimybių, kad jis taptų neigiamas ar bent jau artimas 0 vertei [14]. Taigi, bandymai sumažinti sintezės stadijas ir sudėtingumą kol kas nedavė ženklios naudos, dėl to Brown-Schlesingerio metodas išlieka pagrindiniu NaBH₄ gavimui. 1, 5, 6 ir 7 etapai Brown-Schlesingerio metode yra pakankamai efektyvūs, o patobulinus/pagerinus 2 sintezės etapą, sintezės procesas taptų tiek ekonomiškai, tiek ir ekologiškai naudingas.

Natrio borohidridas, dar žinomas kaip natrio tetrahydroboratas, yra kristalinė baltos spalvos bekvapė medžiaga, skylanti neutraliuose arba rūgštiniuose tirpaluose, tačiau stabili šarminiuose tirpaluose, pasižymi dideliu energijos tankiu ir labai neigiamu oksidacijos standartiniu elektrodo potencialu [15,16].

1.2. Natrio borohidrido oksidacija

Natrio borohidrido oksidacija intensyviai tiriama ant įvairių katalizatorių, įskaitant Au [17-44], Pt [19,24,32,36,39,40,42,45-47], Ni [24,37,38,45-47], Cu [45], Co [47], Ag [22] ir kitus metalus, norint nustatyti ne tik įvairius kinetinius parametrus (difuzijos koeficientą, reakcijos greitį ir laipsnį), vykstančių reakcijų mechanizmus, bet ir dėl galimybės juos panaudoti kaip anodo katalizatorius tiesioginiuose natrio borohidrido kuro elementuose [17-47]. Tačiau detalus BH_4^- jonų elektro-oksidacijos mechanizmas dar nėra pilnai išsiaiškintas. Gyenge [19] tyrinėjo BH_4^- jonų oksidaciją ant Au bei Pt elektrodų plačiame potencialų intervale. Tiriant natrio borohidrido elektrooksidaciją ant Pt elektrodo, jis padarė išvadą, kad BH_4^- hidrolizuojasi, išsiskiriant H_2 , kuris yra toliau oksiduojamas potencialų intervale tarp -0,7 ir -0,9 V (Ag/AgCl), o tiesioginė BH_4^- jonų elektro-oksidacija vyksta potencialų intervale nuo -0,15 iki -0,05 V (Ag/AgCl). Nustatyta, kad Au yra geriausias katalizatorius BH_4^- jonų oksidacijai, nes jis katalizuoja tik natrio borohidrido oksidacijos reakciją (2 lygtis) [18, 19].



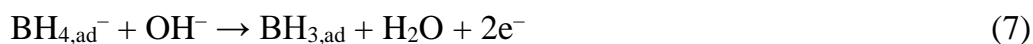
Mirkin ir kt. [18] nustatė, kad BH_4^- jonų elektro-oksidacija ant Au elektrodo vyksta pagal elektro-cheminį-cheminį-elektrocheminį reakcijų mechanizmą, kuris apima ir nestabilių tarpinių produktų susidarymą, kaip aprašyta sekančiose lygtyse:



Susidaręs monoborano (BH_3) tarpinis produktas dalyvauja tolimesnėse reakcijose, susidarant 8e^- . Cheng ir Scott [21] tyrė BH_4^- elektro-oksidaciją ant

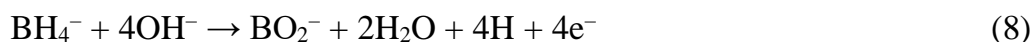
sukamojo Au disko elektrodo. Autoriai nustatė, kad elektronų skaičius, dalyvaujantis BH_4^- elektro-oksidacijoje yra apie 8.

Tiesioginę NaBH_4 oksidaciją koncentruotuose NaOH tirpaluose ant Ag ir Au katalizatorių tyrinėjo Chatenet ir kt. [22]. Autoriai konstatavo, kad BH_4^- jonų elektro-oksidacijos mechanizmas ant šių metalų skiriasi, priklausomai nuo $[\text{OH}^-]/[\text{BH}_4^-]$ santykio. Kai BH_4^- jonų koncentracija nedidelė, tai susidaro nedidelis BH_3OH^- kiekis ir oksidacijos reakcija vyksta, nevykstant BH_4^- jonų cheminei hidrolizei. Autoriai nustatė, kad visi reakcijos metu susidarę tarpiniai produktai yra adsorbuoti ant elektrodo paviršiaus ir BH_4^- jonų oksidacijos mechanizmas vyksta pagal adsorbcijos stadiją, kaip parodyta 6 lygtyje ir elektrocheminę stadiją – 7 lygtis:



Kai $[\text{OH}^-]/[\text{BH}_4^-]$ santykis yra nedidelis, vyksta spontaniinė hidrolizė, susidarant labai mažiems BH_3OH^- kiekiams, kuris yra oksiduojamas, esant labai neigiamoms potencialo vėrtėms, t. y. < -1 V (SVE). BH_4^- jonų oksidacija ant Au/C ir Ag/C elektrodų vyksta, esant daug teigiamesnėms potencialo vėrtėms, t.y. atitinkamai apie $-0,6$ ir $-0,3$ V (SVE). Pradinės tiesioginės BH_4^- jonų oksidacijos stadijos gali būti daug lėtesnės negu BH_3OH^- oksidacija.

Lee ir kt. [48] tyrinėjo BH_4^- jonų elektro-oksidacijos mechanizmą ant vandenilį kaupiančio lydinio (angl. *hydrogen storage alloy*) ir nustatė, kad vandenilio turintis junginys, toks kaip BH_4^- , iš pradžių elektrochemiškai skyla ir oksiduojasi ant šio lydinio, išskirdamas vandenilį ir elektronus kaip aprašyta 8 lygtyje:



Išsiskyręs vandenilis (H) yra saugojamas vandenilį kaupiančiame lydinyje (M) metalo hidrido junginyje (MH_x); reakcija gali būti išreikšta 9 lygtimi:



Vandenilis, saugojamas kaip metalo hidridas (MH_x) vandenilį kaupiančiame lydinyje, generuoja elektronus dėl jo dehidrinimo kaip aprašyta 10 lygtyje:



Kaip jau buvo minėta anksčiau, taurieji ir netaurieji metalai buvo tyrinėjami kaip anodinės medžiagos, kurias galima būtų panaudoti BH₄⁻ jonų oksidacijai. Taurieji metalai (Pd, Pt, Au), pereinamieji metalai (Ni, Cu), AB₅ ir AB₂-tipo vandenilį kaupiantys lydiniai [49, 50] yra aprašyti literatūroje kaip anodo katalizatoriaus medžiagos, naudojamos tiesioginiuose natrio borohidrido kuro elementuose. Keliami pagrindiniai reikalavimai katalizatoriams, kuriuos būtų galima panaudoti TBKE, yra jų ženklus aktyvumas BH₄⁻ jonų oksidacijos reakcijai, esant nedideliems viršvoltažiams ir tuo pačiu palyginti mažas jų aktyvumas BH₄⁻ jonų hidrolizės reakcijai. Elektrokatalizatoriai, tokie kaip Ni, Co, Cu, Pt ir Pd, pasižymi geromis katalizinėmis savybėmis abiemis minėtoms BH₄⁻ jonų oksidacijos ir hidrolizės reakcijoms. Tačiau, naudojant šias medžiagas TBKE kaip anodą, gaunami dideli energijos tankiai, bet maža faradėjinė išeiga. Pvz., naudojant Ni kaip anodą, gaunama tik 50% išeiga [51]. Didesnis kuro elementų našumas gali būti pasiekiamas ant Pd ir Pt elektrodų, naudojant mažas BH₄⁻ jonų koncentracijas ir dideles anodines sroves [45]. Celikkan ir kt. [24] tyrė Au, Pt, Ag, Pd ir Ni metalų katalizinį aktyvumą BH₄⁻ jonų oksidacijai ir nustatė, kad iš tiriamų metalų didžiausiu aktyvumu BH₄⁻ jonų oksidacijai pasižymėjo Au, o mažiausiu – Ni. Chatenet ir kt. [22] nustatė, kad BH₄⁻ jonų elektrooksidacija vyksta, dalyvaujant 7,5 e⁻ ant Au ir Ag, o ant

Pt – dalyvaujant $4 e^-$. Au ir Ag pasižymėjo didžiausiu elektrokataliziniu efektyvumu BH_4^- oksidacijai dėl to, kad šie metalai praktiškai nekatalizina BH_4^- jonų hidrolizės reakcijos, tačiau jie pasižymi lėta BH_4^- oksidacijos kinetika [22]. Amendola [52] ir Feng [53] nustatė, kad vykstant BH_4^- jonų oksidacijai ant Au dalyvauja, atitinkamai, 6,9 ir 7,4 e^- vietoj teorinių 8 e^- . Gyenge ir kt. [54] tyrinėjo koloidinius Pt ir Pt–lydinius (Pt–Ir, Pt–Ni ir Pt–Au) ir nustatė, kad tarp šių tiriamų medžiagų didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu BH_4^- jonų oksidacijai pasižymėjo Pt–Ir ir Pt–Ni katalizatoriai. Taip pat autoriai tyrė ir koloidinių Os ir Os–lydinių (Os–Sn, Os–Mn ir Os–V) [56], koloidinių Au ir Au–lydinių (Au–Pt, Au–Pd) [24] aktyvumą BH_4^- jonų elektro–oksidacijai.

Iš netauriųjų metalų Ni, kaip katalizatorius BH_4^- jonų oksidacijai, buvo labiausiai tyrinėtas [45]. Natrio borohidrido oksidacija taip pat plačiai tyrinėta ant netauriųjų metalų: Cu [57-60] bei Co [60-64], kaip minėta anksčiau.

Nors taurieji metalai (Pt, Au) pasižymi geriausiu kataliziniu aktyvumu BH_4^- jonų oksidacijai, tačiau jų panaudojimas praktiniams tikslams nėra perspektyvus dėl jų brangumo, todėl keliami tikslai yra sumažinti naudojamo tauraus metalo kiekį katalizatoriuje, tuo pačiu nesumažinant, o net padidinant jo aktyvumą. Šiems tikslams pasiekti, buvo pradėti naudoti tauriųjų metalų (Au, Pt, Ag) lydiniai su pereinamaisiais metalais – Ni, Co, Cu, Fe. Nustatyta, kad šie bimetaliniai Ni–Pt [46,54,66,67], Ag–Ni [68] ir Au–Ni [37,38,69-72], Au–Cu [73] ir Au–Co [74,75] katalizatoriai pasižymėjo ženkliai didesniu elektrokataliziniu aktyvumu BH_4^- jonų oksidacijai negu, atitinkamai, gryni Pt, Ag ir Au metalai. Ir visgi natrio borohidrido oksidacijos mechanizmas, tiek ant šių metalų, tiek naudojant kitus elementus, nėra visiškai aiškus ir atskleistas lig šiolei.

1.3. Tiesioginiai natrio borohidrido kuro elementai

Kadangi šio darbo tikslas yra efektyvių nanostruktūrizuotų Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv katalizatorių formavimas ir jų savybių natrio borohidrido oksidacijos reakcijai tyrimas, todėl plačiau apžvelgsiu literatūros šaltinius, susijusius su tiesioginiais natrio borohidrido kuro elementais ir juose vykstančiomis reakcijomis. Tiesioginis natrio borohidrido kuro elementas yra vienas iš šarminių kuro elementų tipų, kuriame šarminis natrio borohidrido tirpalas yra naudojamas kaip kuras.

Tiesioginiame natrio borohidrido kuro elemente BH₄⁻ jonų oksidacija vyksta stipriai šarminiame (pH > 12) tirpale iki metaborato (BO₂⁻) ir vandens, generuojant 8 elektronus (2 lygtis). Kartu su vykstančia BH₄⁻ jonų oksidacija ant anodo, taip pat vyksta ir deguonies elektrocheminė redukcija ant katodo, prisijungiant 8 elektronus (11 lygtis):

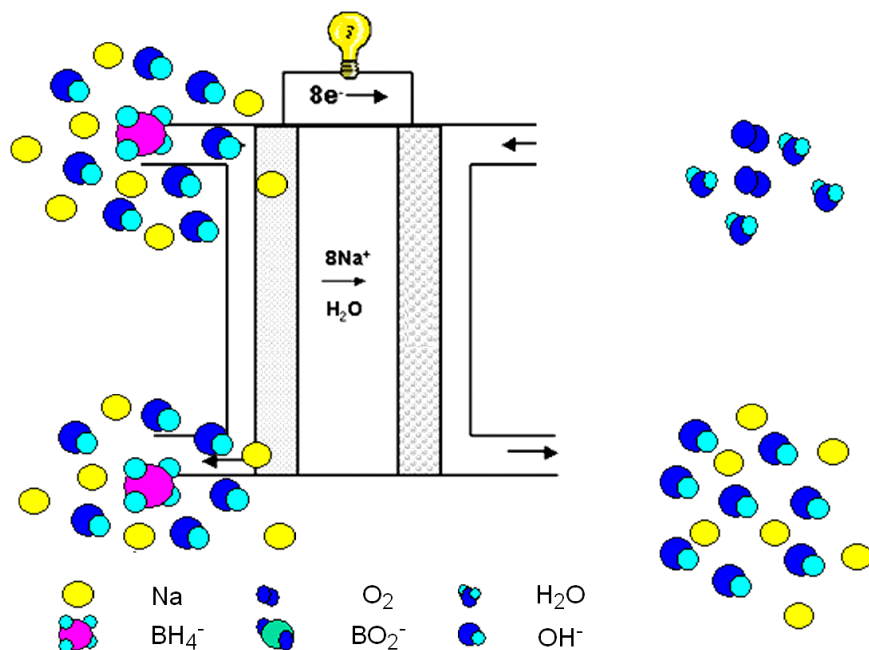
Katodas:



Suminis natrio borohidrido oksidacijos procesas aprašomas 12 lygtimi:



Natrio borohidrido kuro elemento veikimo mechanizmas pavaizduotas 3 paveiksle.



3 pav. Tiesioginio natrio borohidrido kuro elemento veikimo mechanizmas.

Teorinė TBKE įtampa yra apie 1,64 V, t.y. apie 0,4 V didesnė nei ji gaunama paprastuose protonų mainų membranos kuro elementuose (PMMKE) [2]. Ji taip pat yra didesnė nei naudojant metanolio, skruzdžių rūgšties ar hidrazino kuro elementų sistemas, kuriose celės įtampa, atitinkamai, yra 1,21 V, 1,45 V ir 1,56 V [76].

Daugybė TBKE celės konfigūracijų buvo tyrinėta ir aprašyta literatūroje. Amendola ir kt. 1999 metais pirmieji aprašė TBKE konfigūraciją, naudojant deguonį kaip oksidantą [52]. KE buvo sudarytas iš anodo, pagaminto iš 97 % Au / 3 % Pt dalelių, nusodintų ant anglies, šarminio natrio borohidrido rezervuaro ir anijoninės membranos, kuri atskyrė anodą nuo katodo. Galios tankis 60 mW cm⁻² buvo gautas, esant 70 °C temperatūrai.

Taigi, NaBH₄ tirpalas, naudojamas kaip kuras TBKE yra saugus, lengvai transportuojamas, nesproguos, o pats kuro elementas veikia esant žemai temperatūrai. Natrio borohidride esantis energijos tankis kuro elementus leidžia prilyginti vidaus degimo varikliams, todėl tiesioginiai natrio borohidrido kuro elementai dėl savo ilgaamžiškumo ir ekonomiško galėtų būti pritaikyti ne tik karo pramonėje, bet ir kasdieninėje veikloje (automobiliuose, įvairiose baterijose) [52,77-79]. Šiuo metu TBKE yra tiriami

kaip perspektyvūs energijos šaltiniai nešiojamiems ir mobiliems prietaisams. Be to, galima naudoti netauriuosius metalus (Cu, Co, Ni ir kt.) kaip anodo katalizatorius vietoj brangių platinos katalizatorių [52,77-79].

Kadangi TBKE veikimo principas pagrįstas tiesiogine natrio borohidrido oksidacija, todėl intensyviai ieškoma medžiagų, ant kurių natrio borohidrido oksidacija vyktų 100 %, t.y. be pašalinių reakcijų. Pagrindinė problema, susijusi su anodine reakcija tiesioginiame natrio borohidrido kuro elemente, yra vykstanti spontaniinė BH_4^- jonų hidrolizė, kurios metu susidaro hidroksoborohidrido tarpinis produktas ir H_2 , naudojant įvairias medžiagas [80]. BH_4^- jonų hidrolizė vyksta per tarpinio produkto trihidrohidroksoborato jono susidarymą, išsiskiriant H_2 [81], kaip parodyta 13 ir 14 lygtyse:



Dėl atominio H_2 susidarymo ant TBKE anodo, pastarojo potencialo vertės sąlygoja reakcijų (4) ir (15) mišrus potencialas, todėl stebimos anodo potencialo vertės yra tarp -1,24 ir -0,828 V (SVE) [82].



Kadangi vandenilio molekulės susidaro ant elektrodų paviršiaus, todėl, naudojant poringus elektrodus, įmanoma jas labai greitai oksiduoti. BH_4^- jonų hidrolizė ant tokių elektrodų vyksta pakankamai lėtai, todėl suminis BH_4^- jonų oksidacijos procesas vyksta generuojant $\sim 8 e^-$ [2].

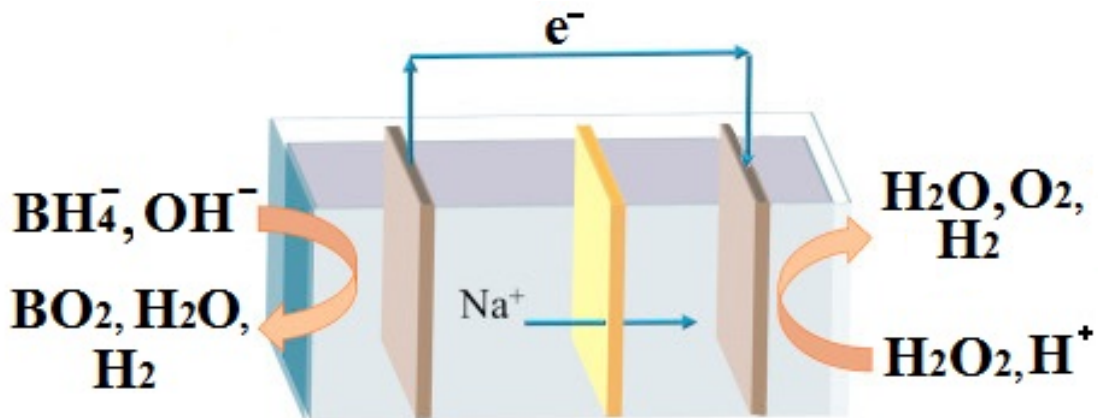
Atsižvelgiant į didžiausią galimą 8 elektronų natrio borohidrido oksidacijos reakciją (2 lygtis), teorinė specifinė energija TBKE (priimant, kad tik $NaBH_4$ oksiduojasi, t.y. ignoruojant $NaOH$ indėlį, kaip kuro dalį) yra apskaičiuojama pagal formulę (16):

$$\frac{8 e^- (1,64 \text{ V}) (96485 \text{ A s}^{-1} \text{ mol}^{-1})}{(37,83 \times 10^{-3} \text{ kg}_{NaBH_4} \text{ mol}_{NaBH_4}^{-1}) (3600 \text{ s h}^{-1}) (1000)} = 9,30 \text{ kWh kg}_{NaBH_4}^{-1} \quad (16)$$

Ši TBKE teorinė specifinė energijos vertė ($9,30 \text{ kW h kg}^{-1}$) yra didesnė nei tiesioginiame metanolio kuro elemente (TMKE, $6,07 \text{ kW h kg}^{-1}$), bet mažesnė negu PMMKE ($32,71 \text{ kW h kg}^{-1}$) [83].

Siekiant sumažinti TBKE gamybos sąnaudas, reikia plėtoti aktyvių netauriųjų metalų panaudojimą bei padidinti jų katalizinį aktyvumą kaip anodo ir katodo medžiagų, atitinkamai natrio borohidrido oksidacijos (su minimalia natrio borohidrido hidrolize) ir deguonies redukcijos reakcijoms.

Vandenilio peroksida, o ne deguonį galima panaudoti kaip oksidantą. TBKE, kuriuose naudojamas vandenilio peroksidas, vadinami tiesioginiais natrio borohidrido-vandenilio peroksido kuro elementais (TBVPKE). TBVPKE schema bei veikimo mechanizmas pavaizduotas 4 paveiksle.



4 pav. Tiesioginio $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ kuro elemento veikimo schema.

Vandenilio peroksido, o ne deguonies naudojimas kaip oksidanto gali duoti didesnes KE potencialo vertes, kas buvo įgyvendinta, panaudojant Mg [84] ir Al [85] anodus keliuose povandeninių transporto priemonių baterijų prototipuose bei TBKE [52,86]. S. Kwon su kolegomis tyrinėjo galimybę naudoti H_2O_2 kuro elementuose, pritaikytuose kosminiams laivams [87-89]. T. H. Oh [90] tyrinėjo TBVPKE ir nustatė, kad gautas energijos tankis (Wh/kg) šiame KE yra didesnis nei energijos tankis, gautas iš kitų energijos šaltinių, kas įrodo, kad KE, naudojantys H_2O_2 , gali būti pritaikyti kosmose.

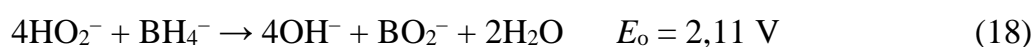
Vandenilio peroksidas yra patrauklus pasirinkimas, nes yra palyginti saugus, stabilus, kaip 35% vandeninis tirpalas, be to yra netoksiškas, o vykstant

jo oksidacijai gaunamas vanduo. Normaliomis sąlygomis H_2O_2 yra skystis, o tai supaprastina jo transportavimą ir saugojimą lyginant su deguonimi. Dar vienas vandenilio peroksido privalumas yra jo panaudojimas mažo tūrio kuro elementuose. Vandenilio peroksido trūkumai yra mažesnė specifinė energija, lyginant su O_2 , bei skilimas esant metalams, ypač Pt, Pd ir Au, kurie naudojami kaip elektrokatalizatoriai kuro elementuose. Todėl tinkami katodai turėtų skatinti tiesioginę vandenilio peroksido redukciją.

Taigi, TBVPKE veikimas paremtas BH_4^- jonų oksidacija ant anodo (2 lygtis) ir vandenilio peroksido redukcija ant katodo [91]. Vandenilio peroksido redukcija šarminėje terpėje ant katodo vyksta pagal 17 lygtį:



Šiuo atveju teorinė TBVPKE įtampa yra 2,11 V (18 lygtis).



Vykstant vandenilio peroksido redukcijai ant katodo rūgštinėje terpėje (19 lygtis), teorinė TBVPKE įtampa yra 3,01 V (20 lygtis).



Taigi, TBVPKE yra pranašesni, lyginant su tradiciniais TBKE: teorinė celės įtampa TBVPKE yra ~0,5 V didesnė, vykstant vandenilio peroksido redukcijai šarminėje terpėje ant katodo, ir beveik 1,4 V didesnė, vykstant jo redukcijai rūgštinėje terpėje negu TBKE (1,64 V, 12 lygtis) [91]. Teorinė celės įtampa TBVPKE yra 0,9 V didesnė, vykstant vandenilio peroksido redukcijai rūgštinėje nei šarminėje terpėje, todėl darbo metu sukonstruotame laboratoriniame TBVPKE prototipe vandenilio peroksido redukcijai ant katodo buvo pasirinkta būtent rūgštinė terpė. Teorinė specifinė energija TBVPKE (taip

pat atsižvelgiant į didžiausią galimą 8 elektronų natrio borohidrido oksidacijos reakciją ir priimant, kad tik NaBH₄ oksiduojasi) yra apskaičiuojama pagal 21 formulę ir yra ~ 1,8 karto didesnė nei įprastuose TBKE.

$$\frac{8 e^{-}(3,01 V)(96485 \text{ As}^{-1} \text{ mol}^{-1})}{(37,83 \times 10^{-3} \text{ kg}_{\text{NaBH}_4} \text{ mol}^{-1}_{\text{NaBH}_4})(3600 \text{ sh}^{-1})(1000)} = 17,06 \text{ kWhkg}_{\text{NaBH}_4}^{-1} \quad (21)$$

1.4. Kuro elementų charakterizavimas

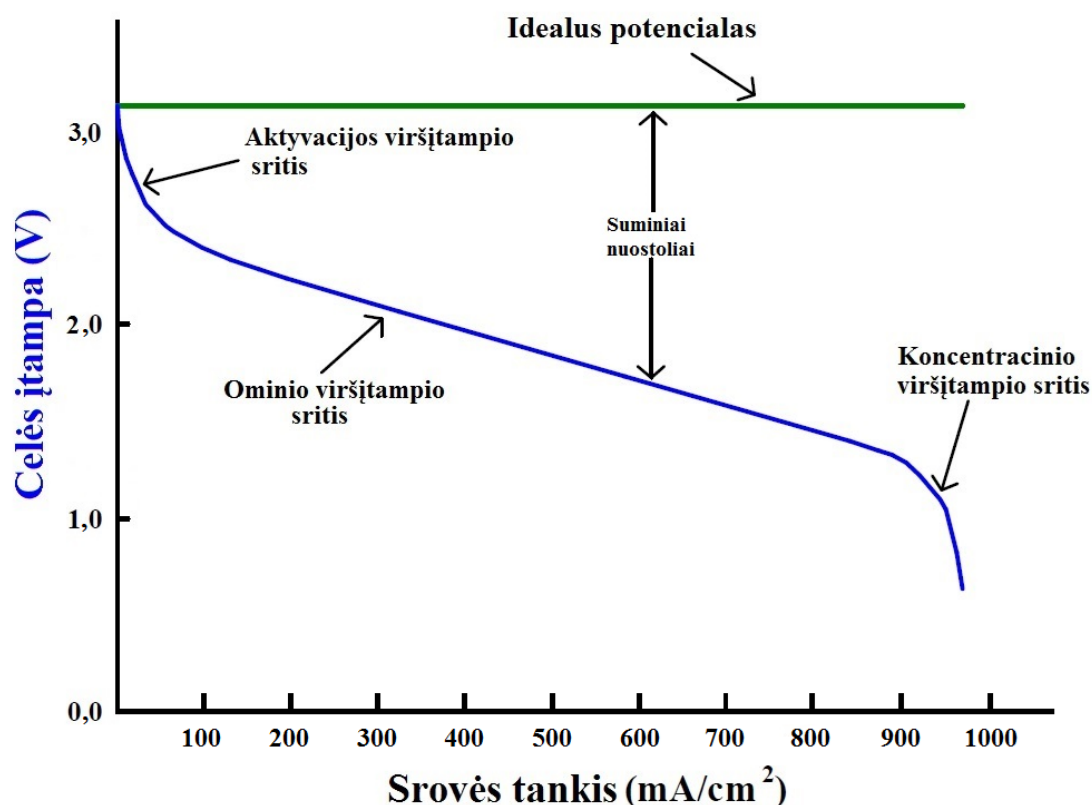
Kuro elementų parametrai (celės įtampa, galios tankis, efektyvumas, našumas) yra ypač svarbūs, kuriant kuro elementus. Sukonstravus naują KE būtina patikrinti ar jis yra tinkamas naudoti, ar pasižymi mažesniu/didesniu konkurencingumu lyginant su kitais (ar kitų pagamintais) kuro elementais. Jei jo veikimas netenkina (nėra toks, kokio buvo tikėtasi) ar norima jį pagerinti (padidinti efektyvumą), būtina suprasti ir įvertinti dėl ko atsiranda KE našumo nuostoliai. Kuro elementai charakterizuojami, taikant in-situ ir ex-situ metodus. Taikant in-situ charakterizavimą, galima naudoti elektrocheminius kintamuosius (įtampą, srovę, laiką) ir apibūdinti KE efektyvumą eksploatacijos sąlygomis. In-situ metodui priskiriami ciklinės voltamperometrijos, elektrocheminio impedanso ir kt. metodai. Ex-situ apima tyrimo metodus, susijusius su mechaniniu celės stiprumu, katalizatoriaus paviršiaus plotu, kuro ir oksidanto tekėjimo greičiu KE ir kt.

Bendras būdas/metodas apibūdinti kuro elemento veikimą yra poliarizacinė kreivė, kurioje celės potencialas išreiškiamas kaip celės srovės tankio funkcija. Terminas poliarizacija kilo elektrochemikų bendruomenėje ir aprašo elektrinį potencialų skirtumą tarp dviejų fazių (šiuo atveju tarp kuro elemento anodo ir katodo). Poliarizacinės kreivės atskleidžia daug informacijos apie aktyvacinį, ominių ir koncentracijos viršįtampius kuro elemente, nes kiekvienas neaiškus mechanizmas turi skirtingą priklausomybę nuo srovės tankio. Esant tam tikrai celės įtampai, egzistuoja nepusiausvyrinė sistema ir srovė teka celėje. 5 paveikle pateikta poliarizacinė kreivė TBVPKE pažymėta mėlyna linija, o teorinė (ideali, didžiausia galima) celės įtampa pažymėta žalia horizontalia linija. Kuro elementui dirbant realiomis sąlygomis, stebimas įtampos kritimas, kurį lemia tam tikri nuostoliai, kuriuos galima suskirstyti į: reakcijos greičio (aktyvacijos viršįtampio sritis), varžos (ominė viršįtampio sritis) ir dujų pernešimo (koncentracijos viršįtampio sritis) [3,92-94].

Aktyvacijos viršįtampis – tai dujų ar kito produkto, kuris nėra reagentas, susikaupimas tarp elektrodo ir elektrolito.

Ominis viršįtampis – elektrodo potencialo pokytis, atsirandantis dėl sistemos, kuria teka elektros srovė, ominės varžos.

Koncentracijos viršįtampį sukelia atsirandantys koncentraciniai gradientai dėl nevienodo reagento sunaudojimo tūryje (elektrolite). Koncentracijos pakitimai atsiranda dėl per elektrolitą ir elektrodą perėjusios įtampos. Didžiausią įtaką koncentracijos viršįtampiui turi reagentų ar produktų pernešimas [94].



5 pav. Tiesioginio natrio borohidrido kuro elemento įtampos-srovės tankio kreivė.

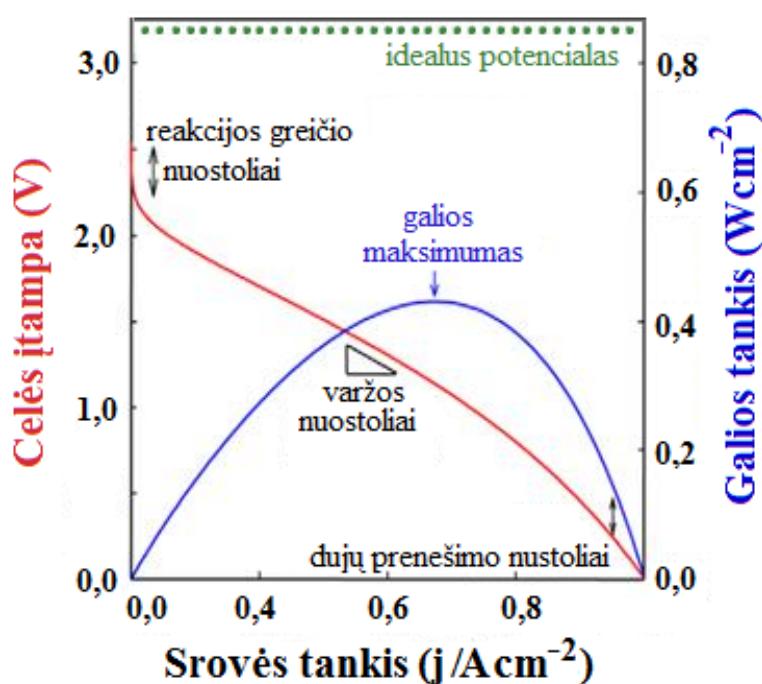
Tiek aktyvacijos, tiek ir koncentracijos poliarizacija izoliuoja elektrodą nuo elektrolito, todėl trukdoma vykti reakcijai (ji lėtėja arba visai nevyksta) [91]. Dėl šių išvardintų nuostolių:

- Redukcijos potencialas mažėja ir reakcijos greitis sulėtėja;
- Srovės stipris labiau konvertuojamas į šilumą, o ne į elektrocheminį darbą;

- Staigiai sumažėja celės įtampa, elektrocheminės reakcijos greitis mažėja.

Skirtumas tarp idelau pusiausvyrojo potencialo ir poliarizacinės kreivės leidžia spręsti apie KE efektyvumą. Pagal dabartinį KE išvystymo lygį, naudojant Nafion® membraną, apytiksliai galima gauti 1 A/cm^2 srovės tankį, esant $0,6 \text{ V}$ celės įtampai bei $\geq 50 \%$ efektyvumui [92].

Galios tankio priklausomybė nuo srovės tankio yra svarbi KE charakteristika, leidžianti nustatyti didžiausią galimą galios tašką jame. Palyginus galios tankio bei celės įtampos priklausomybes nuo srovės tankio (6 pav.), galima rasti, kokiai įtampai esant, yra generuojama didžiausia KE galia. Kaip matyti iš 6 pav., KE galios tankis didėja, didėjant srovės tankiui, pasiekia didžiausią galimą vertę ir staigiai mažėja, esant didesnėms srovės tankio vertėms. Esant mažesniai srovės tankiui nei galios tankio didžiausia galima vertė, įtampos efektyvumas padidėja, tačiau galios tankis mažėja. Esant didesniam srovės tankiui nei galios tankio didžiausia galima vertė, įtampos efektyvumas ir galios tankis mažėja. Remiantis galios tankio bei celės įtampos priklausomybėmis nuo srovės tankio, galima kurti/modeliuoti KE taip, kad jie veiktų, esant didžiausiam galimam (arba šiek tiek mažesniai) galios tankiui.



6 pav. Įtampos ir galios tankio priklausomybės nuo srovės tankio.

2. EKSPERIMENTŲ METODIKA

2.1. Medžiagos, reagentai ir tirpalai

Darbe buvo naudotos šios medžiagos:

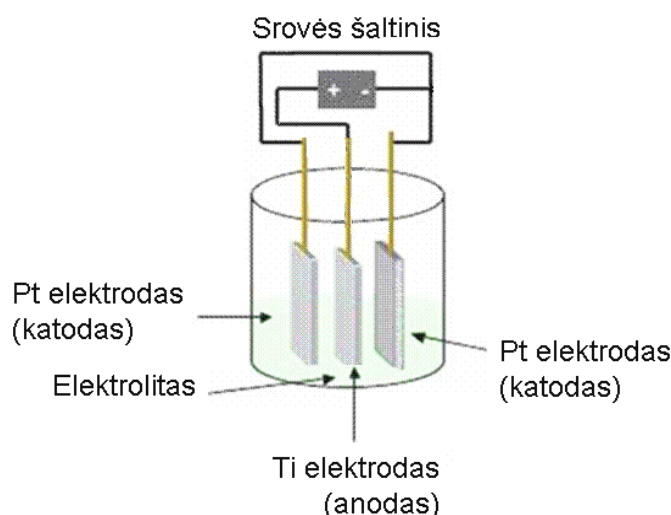
- $C_2H_5O_2N$ (M=75,07, koncentracija 99%, Reachem);
- C_2H_5OH (M=46,07, $\rho = 0,805 \text{ g/cm}^3$, koncentracija 96%);
- $C_4H_{12}BNO$ (M=100,96, koncentracija 97%, Alfa Aesar);
- $C_4H_{13}N_3$ (M=103,17 koncentracija 99%, Sigma-Aldrich);
- $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (M=237,93, koncentracija 98 %, Sigma-Aldrich);
- $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (M=281,10, koncentracija 99,5%, Sigma-Aldrich);
- $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (M=170,49, koncentracija 99%, Sigma-Aldrich);
- H_2SO_4 (M=98,08, $\rho = 1,843 \text{ g/cm}^3$, koncentracija 95%, Chempur);
- $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ (M=393,83, koncentracija 99,9% Au, Sigma-Aldrich);
- HCl (M=36,46, $\rho = 1,1655 \text{ g/cm}^3$, koncentracija 35-38%, Chempur);
- $Na_2C_3H_2O_4$ (M=148,03, koncentracija 98%, Alfa Aesar);
- $NaBH_4$ (M=37,83, koncentracija 96%, Sigma-Aldrich);
- $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ (M=105,99, koncentracija 97%, Alfa Aesar);
- $NaOH$ (M=40,00, koncentracija 98,8%, Chempur);
- NH_4F (M=37,04, koncentracija 98%, Chempur);
- $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (M=262,86, koncentracija 99%, Alfa Aesar);
- $PdCl_2$ (M=177,31, koncentracija 59,5% Pd, Alfa Aesar);
- Titano folija (0,127 mm storio ir 99,7% grynumo, Sigma-Aldrich).

Tirpalų ruošimui naudotas triskart distiliuotas vanduo bei ypatingo švarumo reagentai.

2.2. Eksperimentinės procedūros

2.2.1. TiO₂nv paviršiaus formavimas

TiO₂ nanovamzdeliai buvo formuojami, anoduojant Ti folijos paviršių 0,24 M H₂SO₄ + 0,5 sv.% NH₄F 25 °C temperatūros tirpale 1 val., naudojant 20 V įtampą [95]. TiO₂nv paviršiui gauti buvo naudojamos 1 cm x 1 cm geometrinio ploto titano folijos plokštelės. Prieš anodavimą, jos buvo nuriebalinamos etanoliu, praplaunamos dejonizuotu vandeniu ir išdžiovinamos oro srove. Anoduojant, katodu buvo naudojamos dvi Pt plokštelės (3,5 × 5,5 cm). Po anodavimo gauti TiO₂nv elektrodai buvo praplaunami dejonizuotu vandeniu ir nudžiovinami oro srove. 7 paveiksle pateikta Ti anodavimo schema.

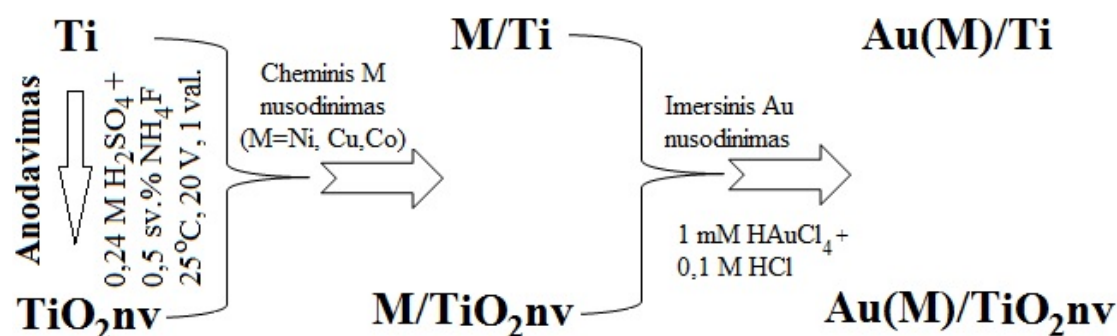


7 pav. Titano paviršiaus anodavimo schema.

2.2.2. M/Ti, M/TiO₂nv, Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv katalizatorių formavimas

M/Ti, M/TiO₂nv, Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv (M = Ni, Co, Cu) katalizatoriai buvo formuojami, taikant cheminį metalų nusodinimo bei galvaninio pakeitimo metodus. Iš pradžių Ni, Co ir Cu dangos buvo nusodinamos ant Ti ar TiO₂nv elektrodų, naudojant įvairius reduktorius. Po to

Au kristalitai buvo nusodinami ant suformuotų M/Ti ir M/TiO₂nv elektrodu, pastaruosius įmerkiant į auksavimo 25 °C temperatūros tirpalą – 1 mM HAuCl₄ + 0,1 M HCl, atitinkamai, 0,5, 1 ir 5 min. Bendra katalizatorių formavimo schema pavaizduota 8 paveiksle.



8 pav. Katalizatorių sintezės schema.

M/Ti ir M/TiO₂nv (M=Ni, Co, Cu) katalizatoriai buvo formuojami, nusodinant Ni, Co ir Cu dangas ant Ti ir TiO₂nv paviršių, taikant cheminį metalų nusodinimo metodą. Nikelio pasluoksnis buvo nusodinamas ant Ti ar TiO₂nv paviršiaus, taikant autokatalizinę Ni(II) jonų redukciją, reduktoriumi naudojant natrio hipofosfitą. Iš pradžių Ti ar TiO₂nv paviršius buvo aktyvuojamas 0,5 g/l PdCl₂ 25 °C temperatūros tirpale 1 min, po to praplaunamas dejonizuotu vandeniu ir įmerkiamas į cheminio nikeliavimo tirpalą, po to praplaunamas dejonizuotu vandeniu ir nudžiovinamas oro srove. Cheminio nikeliavimo tirpalo sudėtis (M): nikelio sulfatas – 0,1; glicinas – 0,4; natrio hipofosfitas – 0,25; natrio malonatas – 0,1. Tirpalo darbinė temperatūra – 85 °C, tūris – 25 ml, o pH = 9,0. Cheminio Ni dangos nusodinimo trukmė – 1 min.

Kobalto pasluoksnis buvo nusodinamas ant Ti ar TiO₂nv paviršiaus, reduktoriumi naudojant morfolino boraną. Ti ar TiO₂nv paviršius buvo aktyvuojamas 0,5 g/l PdCl₂ 25 °C temperatūros tirpale 1 min, po to praplaunamas dejonizuotu vandeniu ir įmerkiamas į cheminio kobaltavimo [96] tirpalą, po to praplaunamas dejonizuotu vandeniu ir nudžiovinamas oro srove. Cheminio kobaltavimo tirpalo sudėtis (M): kobalto sulfatas – 0,05;

dietilentriaminas – 0,015; morfolino boranas – 0,05. Tirpalo darbinė temperatūra – 25 °C, tūris – 10 ml, o pH = 7,0. Cheminio Co dangos nusodinimo trukmė – 45 min.

Vario pasluoksnis buvo nusodinamas ant Ti ar TiO₂nv paviršiaus, reduktoriumi naudojant Co(II)-dietilentriamino kompleksus [97]. Iš pradžių, Ti ar TiO₂nv paviršius buvo aktyvuojamas 0,5 g/l PdCl₂ 25 °C temperatūros tirpale 0,5 min, po to praplaunamas dejonizuotu vandeniu ir įmerkiamas į cheminio variavimo tirpalą, po to praplaunamas dejonizuotu vandeniu ir nudžiovinamas oro srove. Cheminio variavimo tirpalo sudėtis (M): vario chloridas – 0,05; kobalto (II) chloridas – 0.15; dietilentriaminas – 0,6. Tirpalo darbinė temperatūra – 20 °C, tūris – 25 ml, o pH = 6,0. Cheminio vario dangos nusodinimo trukmė – 10 min.

Kaip buvo minėta anksčiau, Au kristalitai buvo nusodinti ant suformuotų M/Ti ir M/TiO₂nv (M = Ni, Cu ar Co) elektrodų paviršiaus, įmerkiant pastaruosius į 1 mM HAuCl₄ + 0,1 M HCl 25 °C temperatūros tirpalą, atitinkamai, 0,5, 1 ir 5 min.

2.2.3. Katalizatorių paviršiaus charakterizavimas

Katalizatorių paviršiaus morfologija, sudėtis ir struktūra buvo tiriama, naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą FE-SEM-FIB HELIOS NanoLab 650 (FEI) su Rentgeno spindulių energijų spektrometru (Oxford Instruments)¹. Katalizatorių fazinė analizė atlikta naudojant Rentgeno spindulių difraktometrą SmartLab (Rigaku)² su 9kW besisukančio Cu anodo Rentgeno spindulių vamzdžiu. Rentgenogramos užrašytos 2θ - 10-80 laipsnių intervale, kai matavimų žingsnis 0.5 laipsnio, detektoriaus judėjimo greitis 1 laipsn./min . Au įkrova katalizatoriuose buvo nustatoma, naudojant indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopiją (ICP-OES)³. ICP-OES spektrai buvo užrašomi optinės emisijos spektrometru Optima 7000DV (Perkin Elmer).

¹ Dėkoju dr. A. Selskiui už atliktus skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimus.

² Dėkoju prof. dr. R. Juškėnui už atliktus Rentgeno spindulių difrakcinės analizės tyrimus.

³ Dėkoju dr. J. Vaičiūnienei už atliktus indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopijos tyrimus.

2.2.4. Elektrocheminiai matavimai

Elektrocheminiai matavimai buvo atliekami, naudojant potenciostatą Autolab PGSTAT100 (Metrohm) su programine įranga Nova (1.6.013). Tyrimams naudota standartinė termostatuojama trijų elektrodų deaeracijai pritaikyta elektrocheminė celė, kurios darbinis tūris – apie 80 ml. Darbiniu elektrodu buvo naudojami Au(M)/Ti, Au(M)/TiO₂nv, M/Ti ir M/TiO₂nv bei gryno Au elektrodai. Au(M)/Ti, Au(M)/TiO₂nv, M/Ti ir M/TiO₂nv katalizatorių geometrinis plotas 2 cm², o gryno Au elektrodo – 0,636 cm². Pagalbinis elektrodu naudota Pt skarda (1,0 × 1,0 cm), palyginamuoju – Ag/AgCl/KCl elektrodas. Chronoamperometriniai matavimai buvo atlikti, esant pastoviai elektrodo potencialo vertei E bei trukmei 2 min.

Gryno Au, Au(M)/Ti, Au(M)/TiO₂nv, M/Ti ir M/TiO₂nv elektrodų palyginamieji elektrokatalizinio aktyvumo tyrimai buvo atliekami 1 M NaOH 25°C temperatūros tirpale, turinčiame 0,05 M natrio borohidrido, skleidžiant elektrodo potencialą 10 mV s⁻¹ greičiu nuo stacionarios elektrodo potencialo vertės E_s į anodinę pusę iki 0,6 V.

Katalizatorių elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas (EAPP) buvo nustatytas iš Au oksido monosluoksniu redukcijos ant Au elektrodo krūvio 0,5 M H₂SO₄ tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s⁻¹ greičiu potencialo verčių intervale nuo -0,1 iki 1,4 V. EAPP apskaičiuojamas pagal lygtį (22):

$$EAPP \text{ (cm}^2\text{)} = Q / Q_{Au} , \quad (22)$$

kur Q yra Au oksido redukcijos krūvis, išmatuotas ant tiriamų katalizatorių, μC ; Q_{Au} yra Au oksido monosluoksniu susidarymo arba jo redukcijos krūvis (vienas deguonies atomas vienam aukso atomui) – 400 $\mu\text{C cm}^{-2}$ [98].

Siekiant nustatyti cheminių Ni, Cu ir Co dangų, nusodintų ant Ti ir TiO₂nv paviršių, storį, buvo užrašomos anodinio skleidimo voltamperogramos

0,5 M H₂SO₄ tirpale 10 mV s⁻¹ greičiu. Dangų storis buvo apskaičiuotas iš pratekėjusio krūvio, sunaudoto dangos nutirpinimui.

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

2.2.5. NaBH₄-H₂O₂ kuro elemento testavimas, anodais panaudojant M/Ti, M/TiO₂nv, AuM/Ti ir AuM/TiO₂nv (M = Ni, Co, Cu) katalizatorius

Katalizatorių NaBH₄-H₂O₂ kuro elemento testavimo eksperimentai buvo atliekami laboratoriniame KE prototipe, anodu naudojant sukurtus Au(M)/Ti, Au(M)/TiO₂nv, M/Ti ir M/TiO₂nv katalizatorius, kurių geometrinis plotas 2 cm², o katodu – Pt elektroda, kurio geometrinis plotas 6 cm². Anolitu pasirinktas 1 M NaBH₄ + 4 M NaOH tirpalas, o katolitu - 5 M H₂O₂ + 1,5 M HCl. Nafion®117 membrana (aktyvus plotas 30 cm²) naudota atskirti anolitą nuo katolito. Prieš naudojimą Nafion®117 membrana buvo laikoma 1 val. 2 M NaOH tirpale. Tyrimai buvo atliekami 25 – 55 °C temperatūrose. Matavimai buvo atliekami, naudojant potenciostatą Zenium (ZAHNER - Elektrik GmbH & Co.KG), užrašant KE poliarizacijos kreives. Galios tankio vertės buvo apskaičiuojamos pagal 23 lygtį:

$$P = j \cdot E, \quad (23)$$

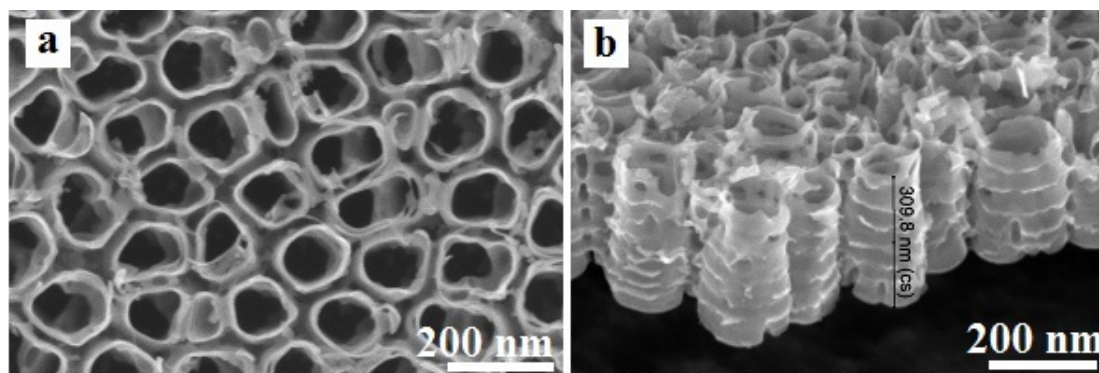
kur P – galios tankis (mW cm⁻²), j – srovės tankis (mA cm⁻²), E – celės įtampa (V).

Specifinis galios tankis (mW μg_{Au}⁻¹) buvo apskaičiuotas, padalinant galios tankio vertes (mW cm⁻²) iš nusodinto Au kiekio (μg_{Au} cm⁻²) ant M/Ti ir M/TiO₂nv elektrodų paviršiaus.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv (M = Ni, Co, Cu) katalizatorių formavimas ir charakterizavimas

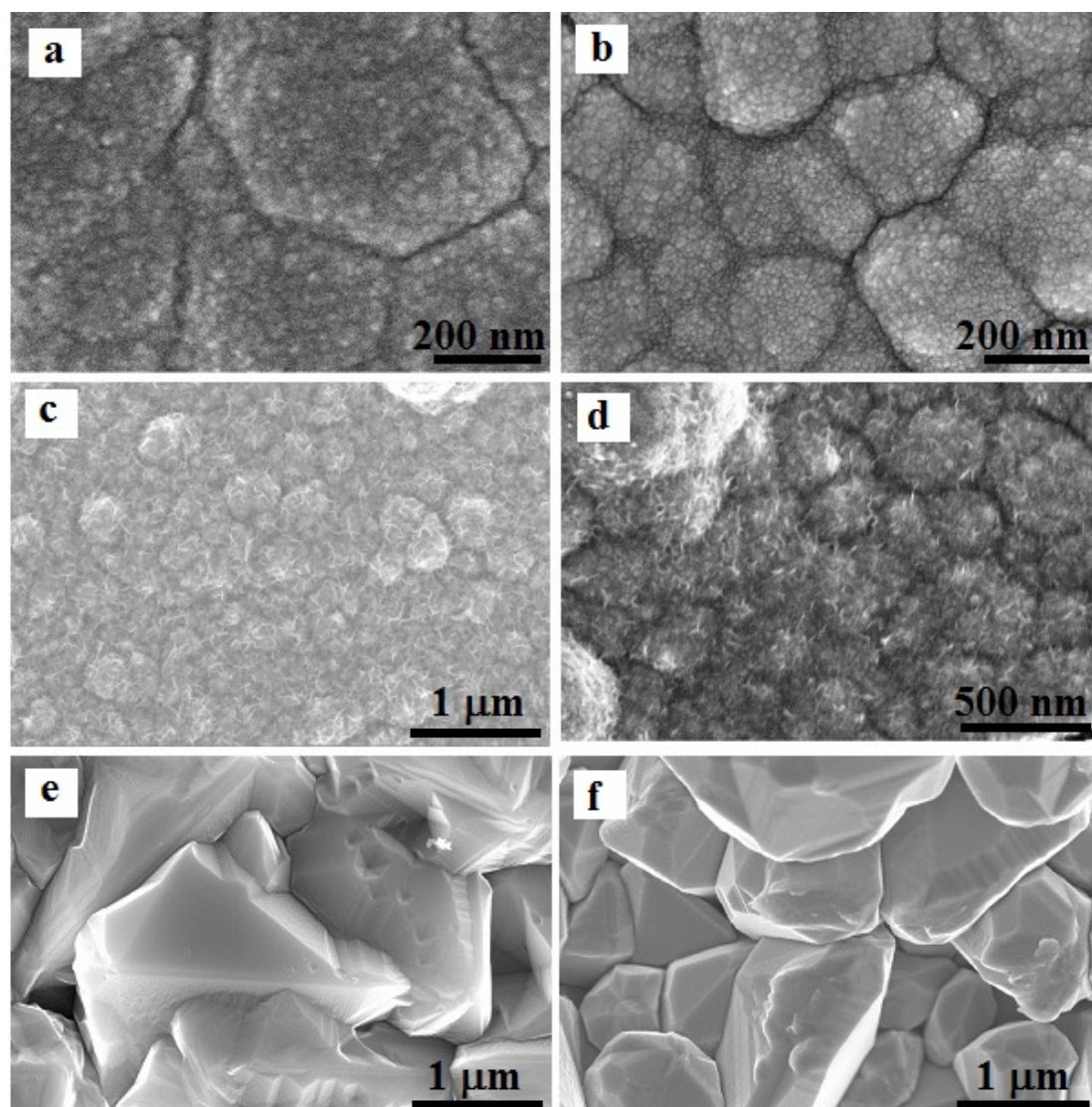
Šio darbo metu buvo formuojami daugiafunkciniai M/Ti, M/TiO₂nv, Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv (M = Ni, Co, Cu) katalizatoriai, taikant paprastus bei santykinai nebrangius cheminio metalų nusodinimo ir galvaninio pakeitimo metodus. Iš pradžių Ni, Co ir Cu dangos buvo nusodinamos ant Ti ar TiO₂nv elektrodų, naudojant įvairius reduktorius (žr. sk. 2.2.2.). Tvarkingos struktūros TiO₂ nanovamzdeliai, gerai sukibę su Ti paviršiumi, kurių diametras yra apie 100 nm (9 pav. a), o aukštis ~ 310 nm (9 pav. b) buvo gauti, anoduojant Ti paviršių 0,24 M H₂SO₄ ir 0,5 sv.% NH₄F 25 °C temperatūros tirpale, esant 20 V įtampai, 1 valandą.



9 pav. TiO₂nv SEM vaizdai: (a) paviršiaus ir (b) skerspjūvio.

10 paveiksle pateiktos SEM nuotraukos Ni, Co ir Cu dangų, nusodintų ant Ti (a,c,e) ir TiO₂nv (b,d,f) paviršių. Ni kristalitų, nusodintų ant Ti ir TiO₂nv paviršių, dydis buvo nuo ~200 nm (10 a,b pav.), o Ni dangos storis siekė ~300 nm. Nusodinto Co kristalitų dydis ant Ti paviršiaus buvo nuo 400 – 900 nm (10 c pav.), o Co dangos storis ~1 μm. Nusodinant Co ant TiO₂nv paviršiaus, kristalitų dydis siekė nuo 400 nm iki 1 μm (10 d pav.), o dangos storis ~1,1 μm. Nusodinto Cu kristalitų dydis ~1 μm, o Cu dangos storis ~1,5 μm tiek ant Ti (10 e pav.), tiek ant TiO₂nv (10 f pav.) paviršių. Apibendrinti Ni/Ti,

Ni/TiO₂nv, Co/Ti, Co/TiO₂nv, Cu/Ti ir Cu/TiO₂nv katalizatorių sudėties EDS analizės rezultatai pateikti 1 lentelėje.



10 pav. SEM vaizdai: Ni/Ti (a), Ni/TiO₂nv (b), Co/Ti (c), Co/TiO₂nv (d), Cu/Ti (e) ir Cu/TiO₂nv (f). M/Ti ir M/TiO₂nv buvo gauti įmerkiant Ti ir TiO₂nv į cheminio nikeliavimo 85 °C temperatūros tirpalą 1 min (a,b), cheminio kobaltavimo 25 °C tirpalą 45 min (c,d) ir cheminio variavimo 20 °C temperatūros tirpalą 10 min (e,f).

1 lentelė. Ni/Ti ir Ni/TiO₂nv (a), Co/Ti ir Co/TiO₂nv (b) ir Cu/Ti ir Cu/TiO₂nv katalizatorių analizės duomenys gauti EDS metodu.

a)

Katalizatorius	Elementai, at. %				Kristalitų dydis, nm
	Ni	P	O	Ti	
Ni/Ti	62,73	9,39	8,13	19,93	200
Ni/TiO ₂ nv	79,65	8,40	2,96	8,99	200

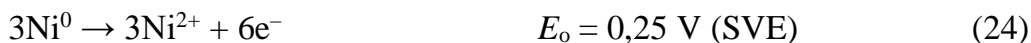
b)

Katalizatorius	Elementai, at. %			Kristalitų dydis, nm
	Co	O	Ti	
Co/Ti	34,82	24,41	40,78	400-900
Co/TiO ₂ nv	66,16	21,17	12,67	400-1000

c)

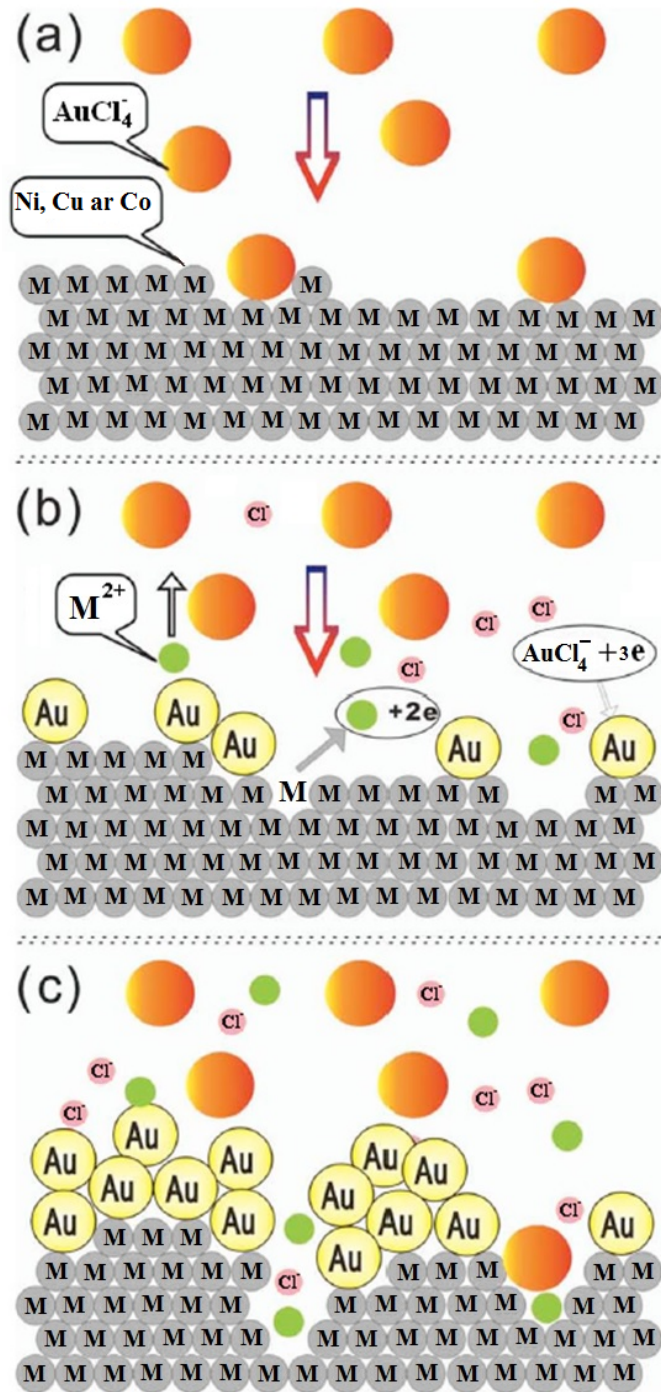
Katalizatorius	Elementai, at. %			Kristalitų dydis, nm
	Cu	O	Ti	
Cu/Ti	97,74	1,24	1,02	1000
Cu/TiO ₂ nv	94,93	2,33	2,74	1000

Au nanodalelės buvo nusodinamos ant M/Ti bei M/TiO₂nv (M = Ni, Co, Cu) paviršių, taikant galvaninio pakeitimo metodą [74,99-104]. Galvaninio pakeitimo schema pateikta 11 pav. Įmerkus M/Ti ar M/TiO₂nv elektrodus į auksavimo tirpalą, iš pradžių vyksta AuCl₄⁻ jonų difuzija prie nusodinto metalo paviršiaus ir jų adsorbcija ant elektrodo paviršiaus (11 a pav.). Metalo paviršiuje formuojasi galvaninis Au-M elementas, t.y. vyksta nusodinto metalo – Ni, Cu ir Co oksidacija (lygt. 24-26):



ir adsorbuotų AuCl₄⁻ jonų redukcija (lygtis 27) (11 b pav.):





11 pav. Imersinio Au nusodinimo ant Ni, Cu ar Co padengto paviršiaus schema: a) AuCl_4^- jonų difuzija prie nusodinto metalo paviršiaus ir jų adsorbicija ant elektrodo paviršiaus; b) metalo paviršiuje formuojasi galvaninis Au-Me elementas: nusodintas metalas oksiduojasi, o adsorbuoti AuCl_4^- jonai redukuojasi ir Au nusėda ant nusodinto metalo paviršiaus; c) tolimesnis Au dalelių nusėdimas.

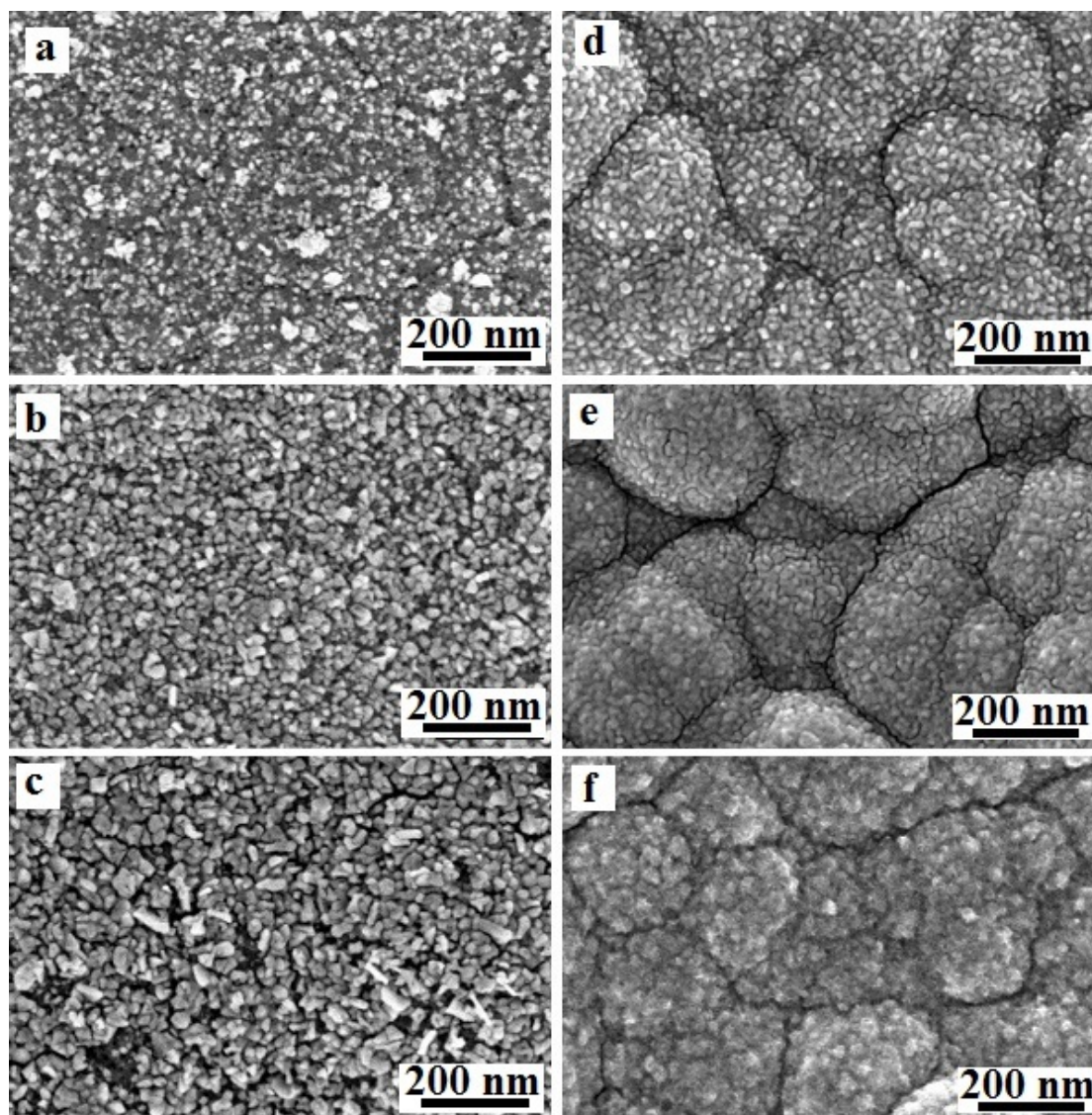
Dėl susidariusio didelio potencialų skirtumo tarp porų Ni²⁺/Ni ir Au³⁺/Au, Cu²⁺/Cu ir Au³⁺/Au bei Co²⁺/Co ir Au³⁺/Au vyksta šios cheminės reakcijos (lygt. 28-30):



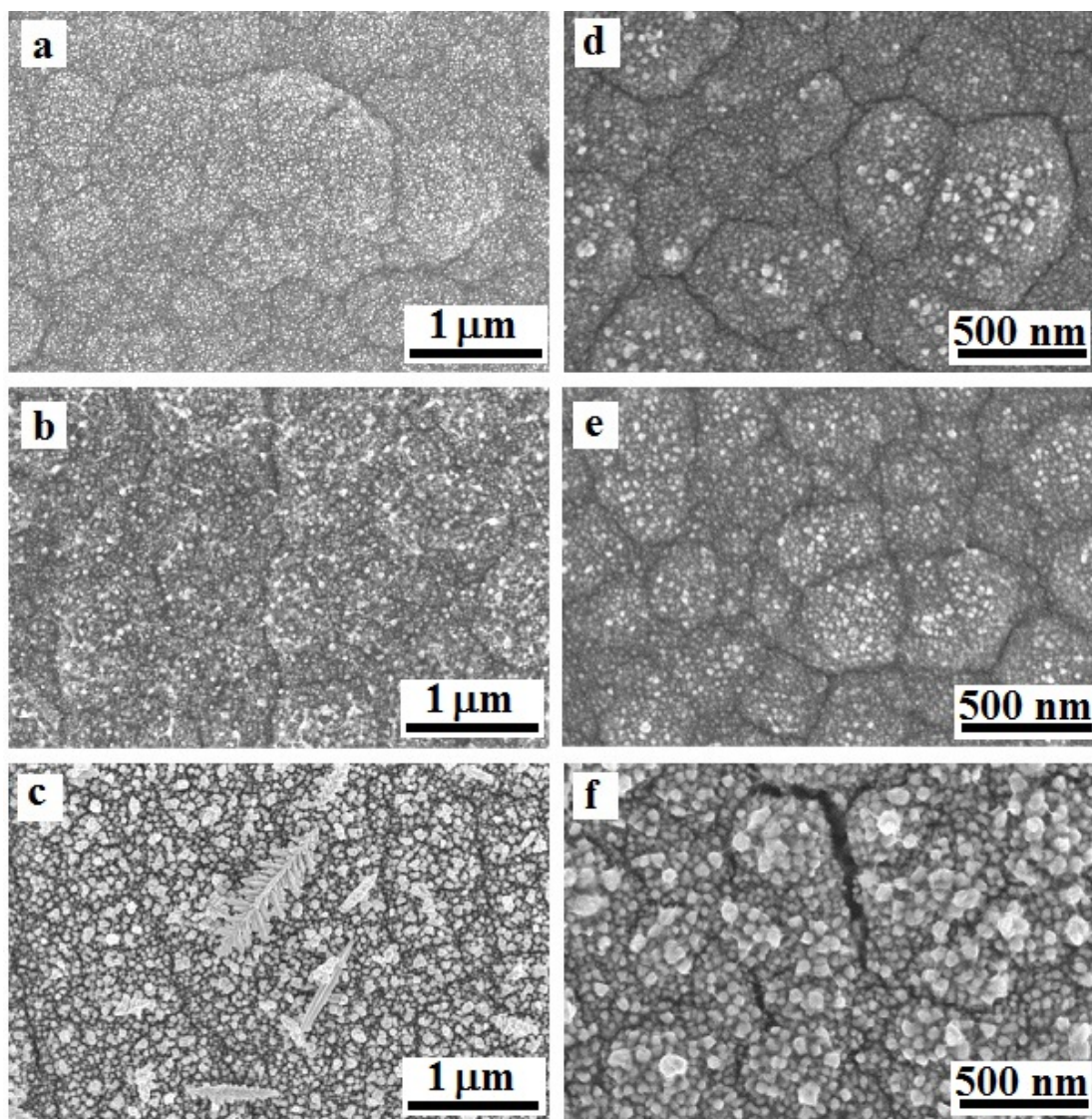
Tokiu būdu, Au kristalitai nusėda ant nusodinto metalo (Ni, Co, Cu) paviršiaus. 12 paveiksle pateikti SEM vaizdai suformuotų Au(Ni)/Ti (a-c) ir Au(Ni)/TiO₂nv (d-f) katalizatorių, 13 paveiksle – Au(Co)/Ti (a-c) ir Au(Co)/TiO₂nv (d-f) katalizatorių ir 14 paveiksle – Au(Cu)/Ti (a-c) ir Au(Cu)/TiO₂nv (d-f) katalizatorių, gautų, įmerkiant Ni/Ti, Ni/TiO₂nv, Co/Ti, Co/TiO₂nv, Cu/Ti ir Cu/TiO₂nv elektrodus į 1mM HAuCl₄ + 0,1 M HCl 25 °C temperatūros tirpalą, atitinkamai, 0,5, 1 ir 5 min (žr. sk. 2.2.2.). 10 – 30 nm Au nanodalelės buvo nusodintos ant Ni/Ti paviršiaus, kai Au nusodinimo trukmė 0,5 ir 1 min (10 a,b pav.). Kai Au nusodinimo laikas buvo 5 min, tai Au nanodalelių dydis siekė nuo 10 iki 50 nm (12 c pav.). Nusodinant Au nanodaleles ant Ni/TiO₂nv paviršiaus, nepriklausomai nuo Au nusodinimo laiko, 10 – 30 nm dydžio Au nanodalelės taip pat buvo nusodintos ant Ni/TiO₂nv paviršiaus (12 d-f pav.). Au nanodalelės yra gana tolygiai pasiskirsčiusios ant Ni/Ti ir Ni/TiO₂nv paviršių (12 pav.).

15 – 50 nm Au nanodalelės buvo nusodintos ant Co/Ti paviršiaus, kai Au nusodinimo laikas 30 s ir 1 min. Kai Au nusodinimo laikas buvo 5 min, tai Au dalelių dydis siekė nuo 30 iki 100 nm (13 a-c pav.). Nusodinant Au nanodaleles ant Co/TiO₂nv paviršiaus Au dalelių dydis taip pat priklauso nuo Au nusodinimo trukmės ir buvo 10 – 35 nm dydžio, kai Au nusodinimo laikas 30 s (13 d pav.), 10-40 nm, kai Au nusodinimo laikas 1 min (13 e pav.) ir 10-75 nm, kai Au nusodinimo laikas 5 min (13 f pav.). Au nanodalelės visame paviršiaus plote yra pasiskirsčiusios gana tolygiai.

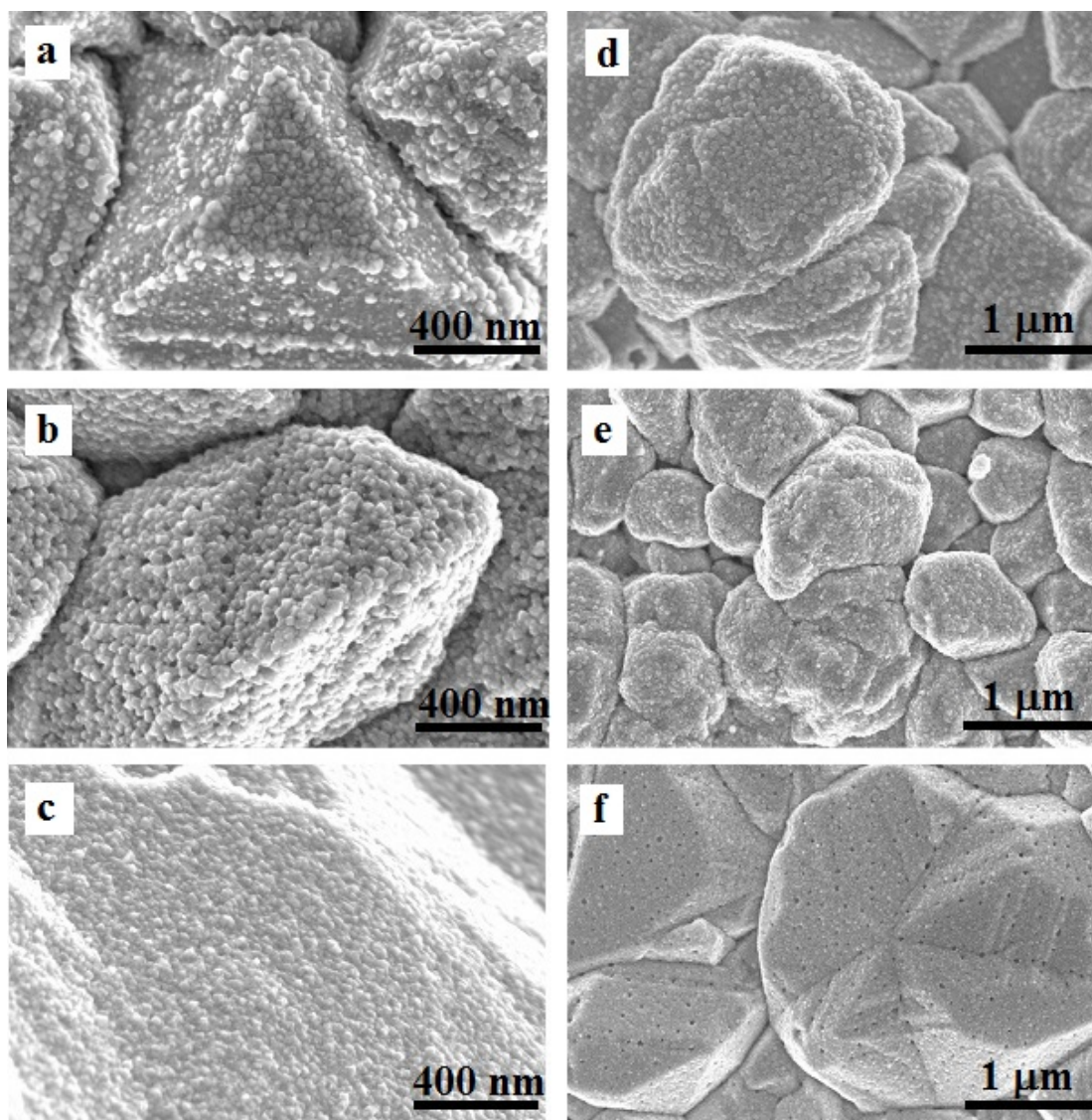
14 paveiksle pavaizduoti SEM vaizdai Au(Cu)/Ti (a-c) ir Au(Cu)/TiO₂nv (d-f) katalizatorių su skirtinga paviršine Au įkrova. Kaip matyti iš 14 pav. a-c pateiktų SEM vaizdų, po Cu/Ti elektrodų įmerkimo į auksavimo tirpalą 0,5, 1 ir 5 min, buvo nusodintos tolygiai pasiskirsčiusios Au nanodalelės ant Cu/Ti paviršiaus, kurių dydis yra nuo 10 iki 50 nm. Taip pat Au nanodalelės 10 – 50 nm dydžio buvo nusodintos ir tolygiai pasiskirsčiusios ant Cu/TiO₂nv katalizatorių su skirtinga paviršine Au įkrova (14 d-f pav.).



12 pav. SEM vaizdai: Au(Ni)/Ti katalizatorių (a-c) ir Au(Ni)/TiO₂nv (d-f). Katalizatoriai buvo gauti įmerkiant Ti ir TiO₂nv į cheminio nikeliavimo 85 °C temperatūros tirpalą 1 min, po to įmerkiant suformuotus Ni/Ti ir Ni/TiO₂nv elektrodus į 1 mM HAuCl₄ + 0,1 M HCl 25 °C temperatūros tirpalą: 0,5 (a,d), 1 (b,e) ir 5 (c,f) min.



13 pav. SEM vaizdai: Au(Co)/Ti (a-c) ir Au(Co)/TiO₂nv (d-f) katalizatorių. Katalizatoriai buvo gauti įmerkiant Ti ir TiO₂nv į cheminio kobaltavimo 25 °C temperatūros tirpalą 45 min, po to įmerkiant suformuotus Co/Ti ir Co/TiO₂nv elektrodus į 1 mM HAuCl₄ + 0,1 M HCl 25 °C temperatūros tirpalą: 0,5 (a,d), 1 (b,e) ir 5 (c,f) min.



14 pav. SEM vaizdai Au(Cu)/Ti (a-c) ir Au(Cu)/TiO₂nv (d-f) katalizatorių. Katalizatoriai buvo gauti įmerkiant Ti ir TiO₂nv į cheminio variavimo 20 °C temperatūros tirpalą 10 min, po to įmerkiant suformuotus Cu/Ti ir Cu/TiO₂nv elektrodus į 1 mM HAuCl₄ + 0,1 M HCl 25 °C temperatūros tirpalą: 0,5 (a,d), 1 (b,e) ir 5 (c,f) min.

Apibendrinti Au(Ni)/Ti ir Au(Ni)/TiO₂nv, Au(Co)/Ti ir Au(Co)/TiO₂nv ir Au(Cu)/Ti ir Au(Cu)/TiO₂nv katalizatorių sudėties EDS analizės rezultatai pateikti 2 lentelėje. Nusodinto Au kiekis katalizatoriuose buvo nustatytas, taikant ICP-OES metodą. Gauti duomenys taip pat pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv katalizatorių analizės duomenys EDS metodu. Nusodinto Au įkrova katalizatoriuose nustatyta ICP-OES metodu.

Au(Ni)/Ti ir Au(Ni)/TiO₂nv katalizatoriai

Katalizatorius	t_{Au} nusodinimo, min	Elementai, at. %					Dalelių dydis, nm	Au kiekis, $\mu\text{g cm}^{-2}$
		Au	Ni	P	O	Ti		
Au(Ni)/Ti	0,5	0,23	51,47	7,46	2,69	38,14	10-30	0,9
	1	0,61	53,18	7,25	2,36	36,60	10-30	1,8
	5	1,29	46,00	5,12	4,64	42,95	10-50	8,4
Au(Ni)/TiO ₂ nv	0,5	0,34	73,86	5,18	3,22	17,41	10-30	8,2
	1	0,62	74,54	5,47	3,27	16,10	10-30	10,6
	5	1,38	71,56	5,65	3,98	17,44	10-30	34,1

Au(Co)/Ti ir Au(Co)/TiO₂nv katalizatoriai

Katalizatorius	t_{Au} nusodinimo, min	Elementai, at. %				Dalelių dydis, nm	Au kiekis, $\mu\text{g cm}^{-2}$
		Au	Co	O	Ti		
Au(Co)/Ti	0,5	0,22	54,60	31,86	13,32	15-50	4,2
	1	1,01	58,61	27,81	12,58	15-50	16,9
	5	2,86	27,80	48,34	21,01	30-100	57,6
Au(Co)/TiO ₂ nv	0,5	0,35	38,83	41,21	19,61	10-35	10,0
	1	0,51	32,50	49,55	17,44	10-40	22,2
	5	1,16	14,89	61,27	22,68	10-75	59,4

Au(Cu)/Ti ir Au(Cu)/TiO₂nv katalizatoriai

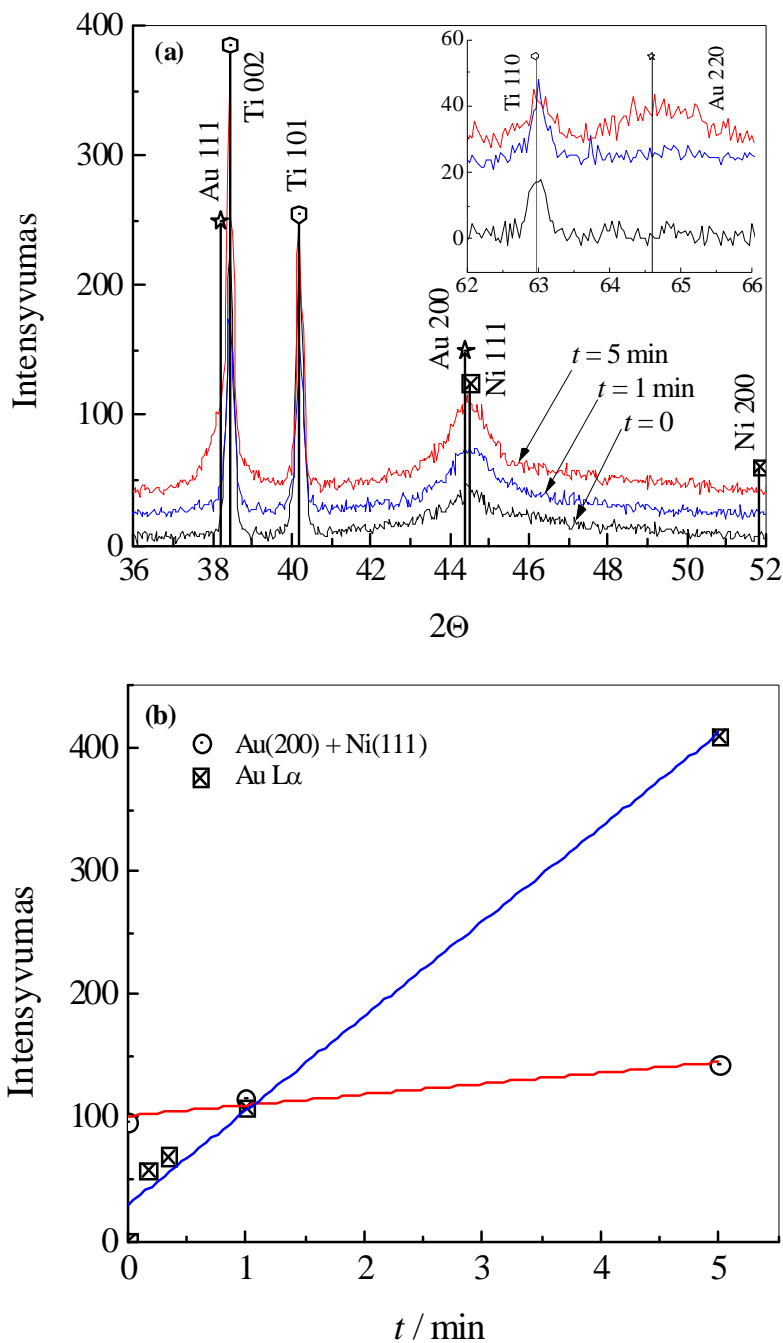
Katalizatorius	t_{Au} nusodinimo, min	Elementai, at. %				Dalelių dydis, nm	Au kiekis, $\mu\text{g cm}^{-2}$
		Au	Cu	O	Ti		
Au(Cu)/Ti	0,5	1,77	95,49	1,04	1,71	10-50	5,6
	1	2,73	94,67	1,27	1,34	10-50	9,8
	5	6,87	91,14	0,75	1,24	10-50	19,8
Au(Cu)/TiO ₂ nv	0,5	0,29	91,29	6,21	2,21	10-50	8,5
	1	0,46	88,03	6,39	5,13	10-50	11,3
	5	1,35	92,65	4,64	1,36	10-50	23,4

EDS analizės rezultatai patvirtino Au buvimą ant Ni, Co ir Cu dangų paviršiaus. Nustatyta, kad Ni, Co ir Cu buvo nusodinta ant Ti ir TiO₂nv paviršių ženkliai daugiau lyginant su nusodinto Au kiekiu. Keičiant Au nusodinimo trukmę, galima suformuoti įvairios sudėties Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv katalizatorius.

Nusodinto Au įkrova katalizatoriuose buvo nustatyta ICP-OES. Au(Ni)/Ti katalizatoriuose nusodinto Au įkrova buvo nuo ~0,9 iki 8,4 μg_{Au}cm⁻², o Au(Ni)/TiO₂nv katalizatoriuose - ~8,2 iki 34,1 μg_{Au}cm⁻² (2 a lentelė), kai Au nusodinimo laikas, atitinkamai buvo nuo 0,5 iki 5 min. Nusodinto Au įkrova Au(Co)/Ti katalizatoriuose buvo nuo ~4,2 iki 57,6 μg_{Au}cm⁻², o Au(Co)/TiO₂nv katalizatoriuose - ~10,0 iki 59,4 μg_{Au}cm⁻² (2 b lentelė), kai Au nusodinimo laikas, atitinkamai buvo nuo 0,5 iki 5 min. Nustatyta, kad Au(Cu)/Ti katalizatoriuose nusodinto Au įkrova buvo nuo ~5,6 iki 19,8 μg_{Au}cm⁻², o Au(Cu)/TiO₂nv katalizatoriuose - ~8,5 iki 23,4 μg_{Au}cm⁻², (2 c lentelė), kai Au nusodinimo laikas buvo nuo 0,5 iki 5 min.

15 paveiksle pateiktos rentgenogramos, užrašytos ant Ni/TiO₂nv (a, *juoda linija*) ir Au(Ni)/TiO₂nv katalizatorių, kai Au nusodinimo laikas ant Ni/TiO₂nv elektrodo paviršiaus buvo 1 min (a, *mėlyna linija*) ir 5 min (a, *raudona linija*). Pateiktose XRD difraktogramose matomos aiškios Ti ir Ni(111), Au(111), Au(200) bei Au(220) smailės. Au(111) smailės sutampa su Ti(002) smailėmis, o Au(200) smailės - su Ni(111) smailėmis. Au buvimą įrodo įterptinis paveiklas 15 a paveiksle. Aukščiausia kreivė (15 a pav., *raudona linija*) atitinka Au(Ni)/TiO₂nv katalizatorių, kai Au nusodinimo laikas buvo 5 min. Šio katalizatoriaus XRD difraktogramoje matome aiškia Au(220) smailę (PDF 00-004-0784), o Ni/TiO₂nv elektrodo ir Au(Ni)/TiO₂nv katalizatoriaus, kai Au nusodinimo laikas buvo 1 min, šios smailės nėra. Au buvimą taip pat įrodo kairesnės smailės buvimas šalia Ti(002) smailės. Mažas smailių intensyvumas ir išsiplėtimas trukdo tiksliai nusakyti gardelės parametrus, tačiau galima manyti, kad Au smailės yra šiek tiek pasislinkę į didesnių difrakcijos kampų sritį, dėl Au-Ni lydinių formavimosi. Au buvimą patvirtina 15 b paveikle

pateikta Au(200) ir Ni(111) XRD smailių intensyvumo integralo priklausomybė nuo Au nusodinimo laiko.

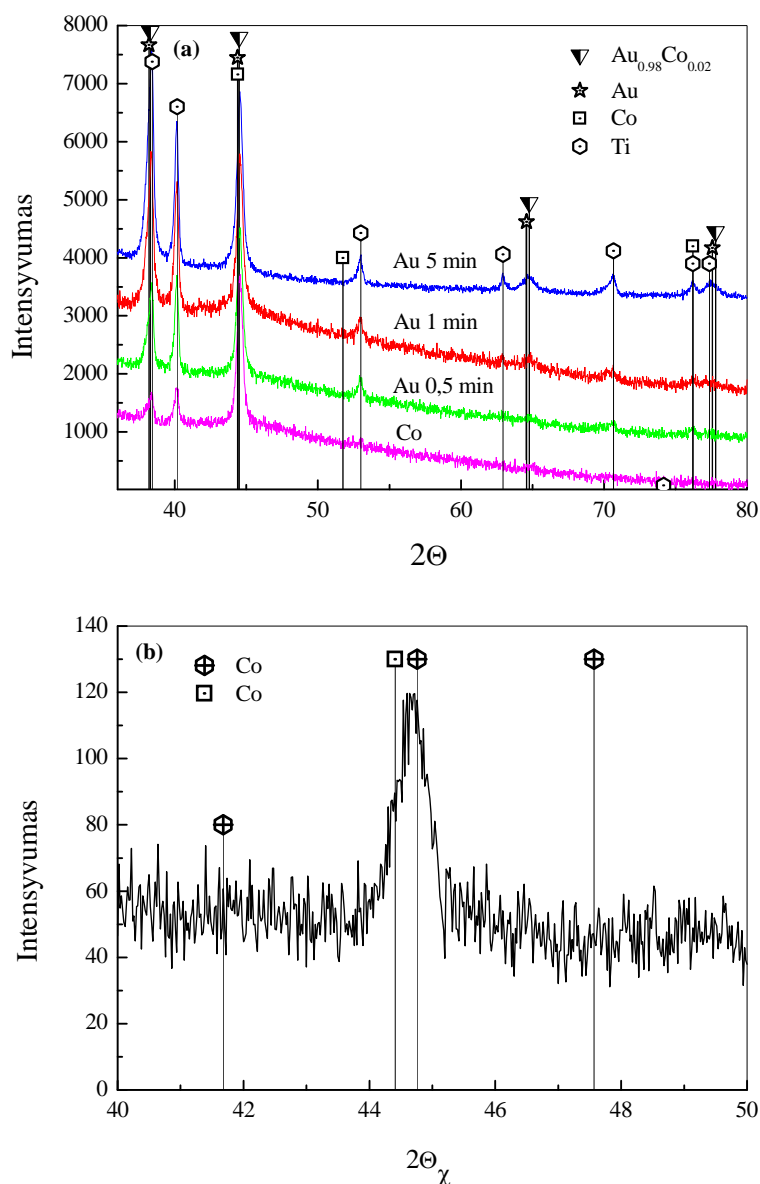


15 pav. Rentgenogramos: (a) Ni/TiO₂nv (juoda linija) ir Au(Ni)/TiO₂nv katalizatorių; (b) Intensyvumo integralas uždengiančios XRD smailės Au(200) ir Ni(111) bei intensyvumas Au L α smailės rentgeno spektre, esant skirtingam Au nusodinimo laikui, naudojant Au(Ni)/TiO₂nv katalizatorių.

Sutampančių Au(200) ir Ni(111) XRD smailių intensyvumo didėjimas yra susijęs su Au kiekio (storio) padidėjimu ant Ni/TiO₂nv paviršiaus, kadangi

visais atvejais Ni pasluoksnio storis buvo vienodas. Au $L\alpha$ smailės intensyvumo didėjimas, kuris priklauso nuo didėjančio Au sluoksnio ant Ni/TiO₂ paviršiaus, taip pat patvirtina Au buvimą.

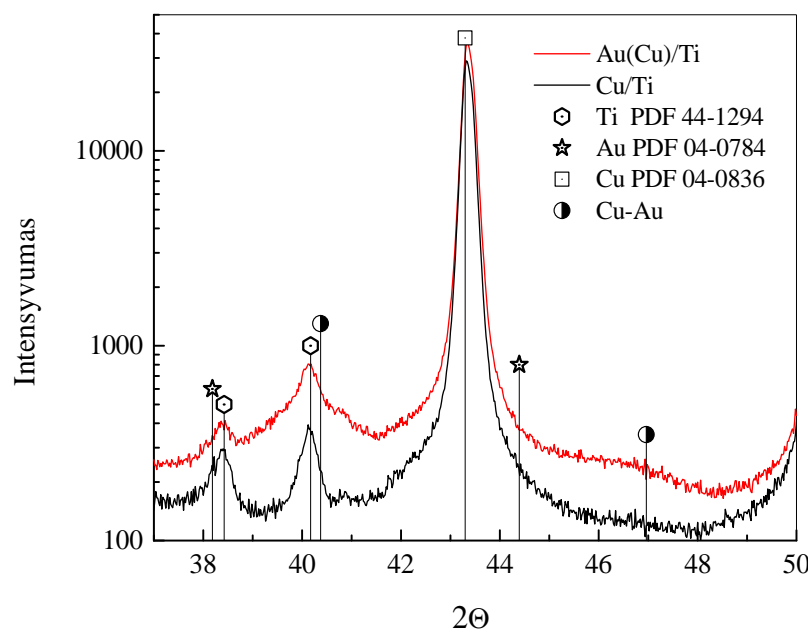
16 a pav. pateiktos rentgenogramos Co/Ti elektrodo (žemiausia kreivė) ir Au(Co)/Ti katalizatorių, gautų įmerkiant Co/Ti elektrodus 1 mM HAuCl₄ + 0,1 M HCl tirpalą, esant skirtingai laiko trukmei.



16 pav. Co/Ti ir Au(Co)/Ti katalizatorių rentgenogramos (a) ir Co sluoksnio rentgenograma užrašyta plokštumoje (b). Smailių pozicijos nurodomos remiantis duomenų bazės PDF4 + duomenų kortelėmis: Au_{0,98}Co_{0,02} – 04-001-1901, Au – 00-004-0784, fcc Co – 00-015-0806, Ti – 00-044-1294.

Co/Ti rentgenogramoje matyti trys XRD smailės atitinkančios Ti paviršių ir viena aiškiai išreikšta smailė, kuri priskiriama Co. Co sluoksnio rentgenogramos užrašymas plokštumoje (16 b pav.) buvo naudotas, norint nustatyti, kokia Co kristalinės gardelės struktūra – kubinė ar heksagoninė. Pagal gautą rentgenogramą Co nėra heksagoninės struktūros, nes XRD smailės sutampa su Co(111) kubine struktūra. Tačiau Co(111) XRD smailės yra šiek tiek pasislinkusios į didesnių difrakcijos kampų sritį. Šis poslinkis gali būti susijęs su B įsiterpimu (iki 1 %) į Co dangą, kadangi Co pasluoksnio nusodinimui reduktoriumi buvo naudojamas morfolino boranas.

17 pav. pateiktos rentgenogramos Cu/Ti elektrodo (žemiausia kreivė) ir Au(Cu)/Ti katalizatoriaus, gauto įmerkiant Cu/Ti elektrodą į 1 mM H₂AuCl₄ + 0,1 M HCl tirpalą 5 min.



17 pav. Cu/Ti ir Au(Cu)/Ti katalizatorių. Au(Cu)/Ti katalizatorius su $19,8 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ nusodinto Au kiekiu ant Cu/Ti elektrodo paviršiaus.

Cu/Ti elektrodo rentgenogramoje matyti dvi smailės, kurios priskiriamos pagrindui – Ti(100) ir Ti(002) bei viena aiški smailė, kuri priskiriama Cu(111). Au(Cu)/Ti katalizatoriaus rentgenogramoje matyti dar dvi smailės $\sim 40^\circ$ ir 47° . Smailių padėtis/pozicija priklauso 111 ir 200 kubinės kristalinės gardelės struktūrai, kai gardelės parametras – 0,3867 nm. Gali būti, kad šios smailės

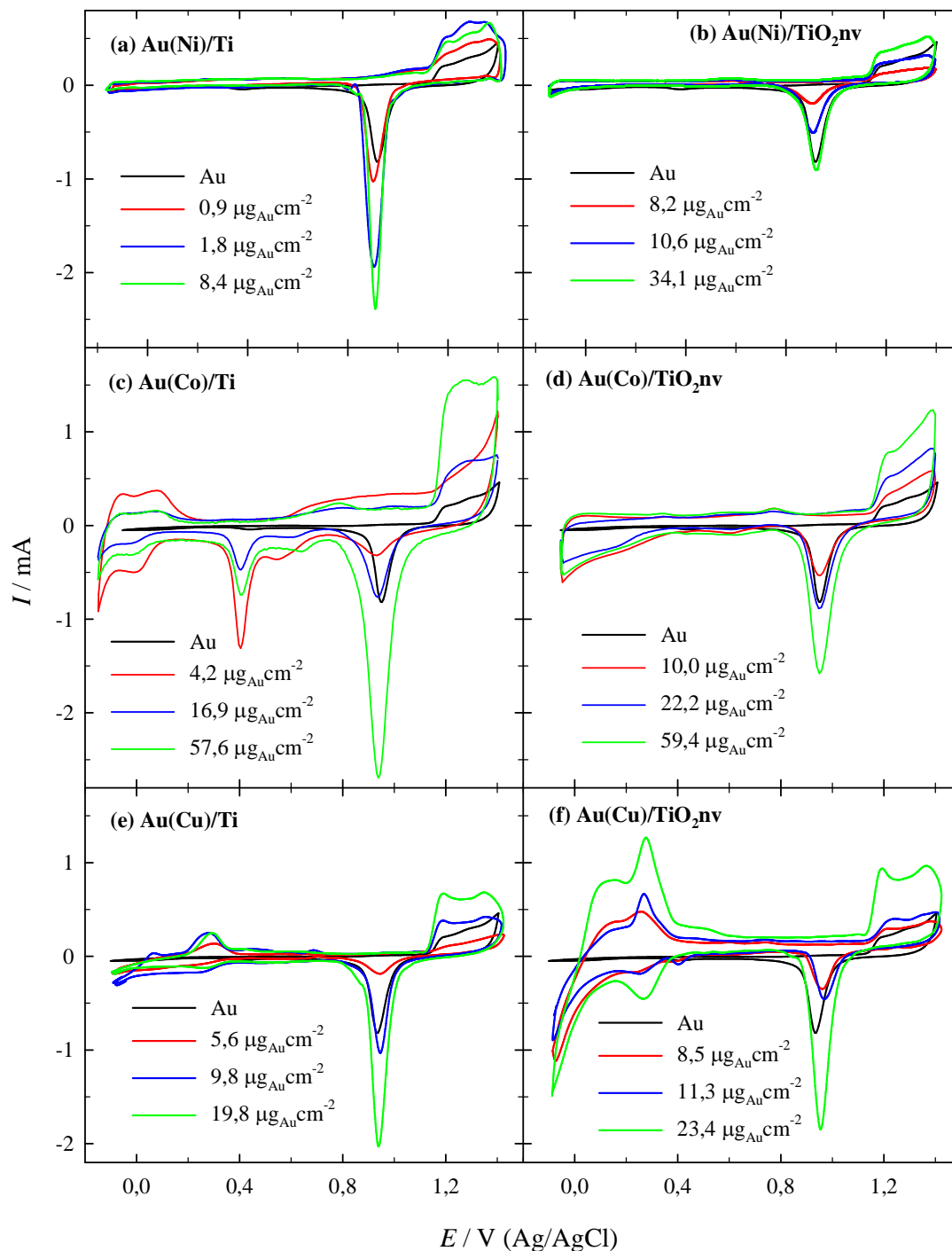
priklauso Au-Cu lydinio kubinei kristalinei gardelei. Pagal kristalinės gardelės parametrus ir Au-Cu sudėtį pakitusioje kubinėje kristalinėje gardelėje [105], Au buvo nustatytas tuomet, kai Au kiekis lydinyje sudarė ~45 at.%. Plačios XRD smailės (esant didžiausiai vertei ~47°) gaunamos esant labai plonam Au-Cu lydinio sluoksniui. Kita vertus, smailių išplėtimas taip pat gali būti susijęs su Au-Cu lydinio netolygiu pasidengimu ant Cu/Ti elektrodo paviršiaus.

3.2. Elektrochemiškai aktyvaus Au paviršiaus ploto nustatymas katalizatoriuose

Nusodintų Au nanodalelių elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas (EAPP) tiriamuose Au(Ni)/Ti ir Au(Ni)/TiO₂nv (18 a,b pav.), Au(Co)/Ti ir Au(Co)/TiO₂nv (18 c,d pav.) ir Au(Cu)/Ti ir Au(Cu)/TiO₂nv (18 e,f pav.) katalizatoriuose buvo nustatytas iš Au oksido monosluoksniu redukcijos ant Au elektrodo krūvio 0,5 M H₂SO₄ tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s⁻¹ greičiu potencialų intervale nuo -0,1 iki 1,4 V [98] (žr. 2.2.4.). Apibendrinti rezultatai pateikti 3 lentelėje. Kaip matyti iš 3 lentelėje pateiktų duomenų, nustatytas elektrochemiškai aktyvus nusodintų Au nanodalelių paviršiaus plotas Au(Ni)/TiO₂nv katalizatoriuje yra mažesnis už geometrinį (2 cm²) elektrodo plotą, kai Au dalelės buvo nusodinamos ant Ni/TiO₂nv paviršiaus 0,5 min (3 lentelė, pvz. 4). Kai Au nusodinimo laikas buvo 1 ir 5 min ant Ni/TiO₂nv elektrodo paviršiaus, elektrochemiškai aktyvūs Au paviršiaus plotai buvo, atitinkamai, ~1,4 ir 4,1 karto didesni už geometrinį elektrodo plotą. Au(Ni)/Ti katalizatorių elektrochemiškai aktyvus Au paviršiaus plotas, nepriklausomai nuo Au nusodinimo laiko, buvo didesnis už geometrinį katalizatorių plotą.

Gryno Au elektrodo elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas buvo 2,1, 3,4 ir 4,1 karto mažesnis, lyginant su EAPP ant AuNi/Ti katalizatorių, kai Au nusodinimo laikas buvo, atitinkamai, 0,5, 1 ir 5 min, o Au įkrova, atitinkamai, 0,9, 1,8 ir 8,4 μg_{Au} cm⁻². Iš gautų EAPP rezultatų taip pat matome, kad EAPP

yra 1,6 ir 2,6 karto didesnis Au(Ni)/TiO₂nv katalizatoriuose su nusodinto Au kiekiu, atitinkamai, 10,6 ir 34,1 μg_{Au} cm⁻², lyginant su gryno Au EAPP.



18 pav. Ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant Au, Au(Ni)/Ti (a), Au(Ni)/TiO₂nv (b), Au(Co)/Ti (c), Au(Co)/TiO₂nv (d), Au(Cu)/Ti (e) ir Au(Cu)/TiO₂nv (f) katalizatorių su skirtinga nusodinto Au įkrova 0,5 M H₂SO₄ tirpale. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3 lentelė. Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv katalizatorių analizės rezultatai ICP-OES metodu bei nustatyti EAPP.

Eil. nr.	Katalizatorius	t_{Au} nusodinimo, min	EAPP, cm²	EAPP, m² g⁻¹
1.	Au(Ni)/Ti	0,5	3,3	183,3
2.	Au(Ni)/Ti	1	5,5	152,8
3.	Au(Ni)/Ti	5	6,6	39,3
4.	Au(Ni)/TiO ₂ nv	0,5	1,3	7,9
5.	Au(Ni)/TiO ₂ nv	1	2,7	12,7
6.	Au(Ni)/TiO ₂ nv	5	4,2	6,2
7.	Au(Co)/Ti	0,5	0,7	8,3
8.	Au(Co)/Ti	1	2,0	5,9
9.	Au(Co)/Ti	5	6,9	6,0
10.	Au(Co)/TiO ₂ nv	0,5	1,4	6,9
11.	Au(Co)/TiO ₂ nv	1	2,2	4,9
12.	Au(Co)/TiO ₂ nv	5	3,8	3,2
13.	Au(Cu)/Ti	0,5	1,1	9,8
14.	Au(Cu)/Ti	1	3,9	19,9
15.	Au(Cu)/Ti	5	7,9	19,9
16.	Au(Cu)/TiO ₂ nv	0,5	1,7	10,0
17.	Au(Cu)/TiO ₂ nv	1	2,2	9,7
18.	Au(Cu)/TiO ₂ nv	5	7,5	16,0
19.	Au	-	1,6	-

Didžiausias elektrochemiškai aktyvus Au paviršiaus plotas – 183,3 m² g⁻¹ buvo gautas, kai Au(Ni)/Ti katalizatoriai buvo suformuoti, įmerkiant Ti į cheminio nikeliavimo 85 °C temperatūros tirpalą 1 min, o po to į 1 mM HAuCl₄ + 0.1 M HCl 25 °C temperatūros tirpalą 0,5 min.

Nustatyti elektrochemiškai aktyvūs Au paviršiaus plotai tiriamuose Au(Co)/Ti (18 pav. c) ir Au(Co)/TiO₂nv (18 d pav.) katalizatoriuose yra

didesni už geometrinį (2 cm^2) elektrodo plotą, kai Au dalelės buvo nusodinamos ant Co/Ti ir Co/TiO₂nv, pastaruosius elektrodus įmerkiant į auksavimo tirpalą, atitinkamai, 5 ir 1 bei 5 min (3 lentelė, pvz. 9,11 ir 12).

Gryno Au elektrodo elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas buvo 2,3 ir 1,1 karto didesnis lyginant su EAPP, atitinkamai, AuCo/Ti ir AuCo/TiO₂nv katalizatorių, kai Au nusodinimo laikas buvo 0,5 min, o Au įkrova, atitinkamai, 4,2 ir 10,0 $\mu\text{g}_{\text{Au}} \text{ cm}^{-2}$. Iš gautų EAPP rezultatų taip pat matome, kad EAPP yra 1,3 ir 4,3 karto didesnis Au(Co)/Ti katalizatoriuose su nusodinto Au kiekiu 16,9 ir 57,6 $\mu\text{g}_{\text{Au}} \text{ cm}^{-2}$ bei 1,4 ir 2,4 karto didesnis Au(Co)/TiO₂nv katalizatoriuose su nusodinto Au kiekiu 22,2 ir 59,4 $\mu\text{g}_{\text{Au}} \text{ cm}^{-2}$, lyginant su gryno Au EAPP. Didžiausias elektrochemiškai aktyvus Au paviršiaus plotas – 8,3 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ buvo gautas, kai Au(Co)/Ti katalizatoriai buvo suformuoti, įmerkiant Ti į cheminio Co 25 °C temperatūros tirpalą 45 min, o po to į 1 mM HAuCl₄ + 0,1 M HCl 25 °C temperatūros tirpalą 0,5 min.

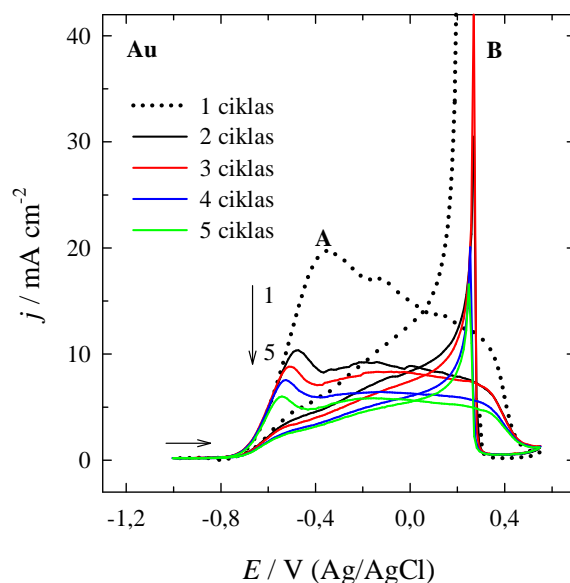
Kaip matyti iš 3 lentelėje pateiktų duomenų, nustatyti elektrochemiškai aktyvūs Au paviršiaus plotai tiriamuose Au(Cu)/Ti ir Au(Cu)/TiO₂nv katalizatoriuose yra didesni už geometrinį (2 cm^2) elektrodo plotą, kai Au dalelės buvo nusodinamos ant Cu/Ti ir Cu/TiO₂nv, pastaruosius elektrodus įmerkiant į auksavimo tirpalą, atitinkamai, 1 ir 5 min (3 lentelė, eil. nr. 14, 15 ir 17, 18).

Gryno Au elektrodo elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas buvo 1,5 karto didesnis lyginant su EAPP Au(Cu)/Ti katalizatoriaus, suformuoto nusodinant Au ant Cu/Ti elektrodo, kai $t = 0,5 \text{ min}$. Iš gautų EAPP rezultatų taip pat matome, kad EAPP yra 2,4 ir 4,9 karto didesnis Au(Cu)/Ti katalizatoriuose su nusodinto Au kiekiu, atitinkamai, 9,8 ir 19,8 $\mu\text{g}_{\text{Au}} \text{ cm}^{-2}$ bei 1,1, 1,4 ir 4,7 karto didesnis Au(Cu)/TiO₂nv katalizatoriuose su nusodinto Au kiekiu, atitinkamai, 8,5, 11,3 ir 23,4 $\mu\text{g}_{\text{Au}} \text{ cm}^{-2}$, lyginant su gryno Au EAPP. Didžiausias elektrochemiškai aktyvus Au paviršiaus plotas – 19,9 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ buvo gautas, kai Au(Cu)/Ti katalizatoriai buvo suformuoti, įmerkiant Ti į cheminio

Cu 20 °C temperatūros tirpalą 10 min, o po to į 1 mM HAuCl₄ + 0,1 M HCl 25 °C temperatūros tirpalą 1 ir 5 min.

3.3. Natrio borohidrido oksidacijos tyrimas ant Au, M/Ti ir M/TiO₂nv elektrodo

Tiriamų M/Ti ir M/TiO₂nv (M = Ni, Co, Cu) elektrodo elektrokatalizinis aktyvumas natrio borohidrido oksidacijos reakcijai buvo įvertintas, užrašant ciklines voltamperogramas 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 10 mV s⁻¹ greičiu, esant 25 °C temperatūrai. Natrio borohidrido oksidacijos tyrimai taip pat buvo atlikti ant gryno Au elektrodo (19 pav.).

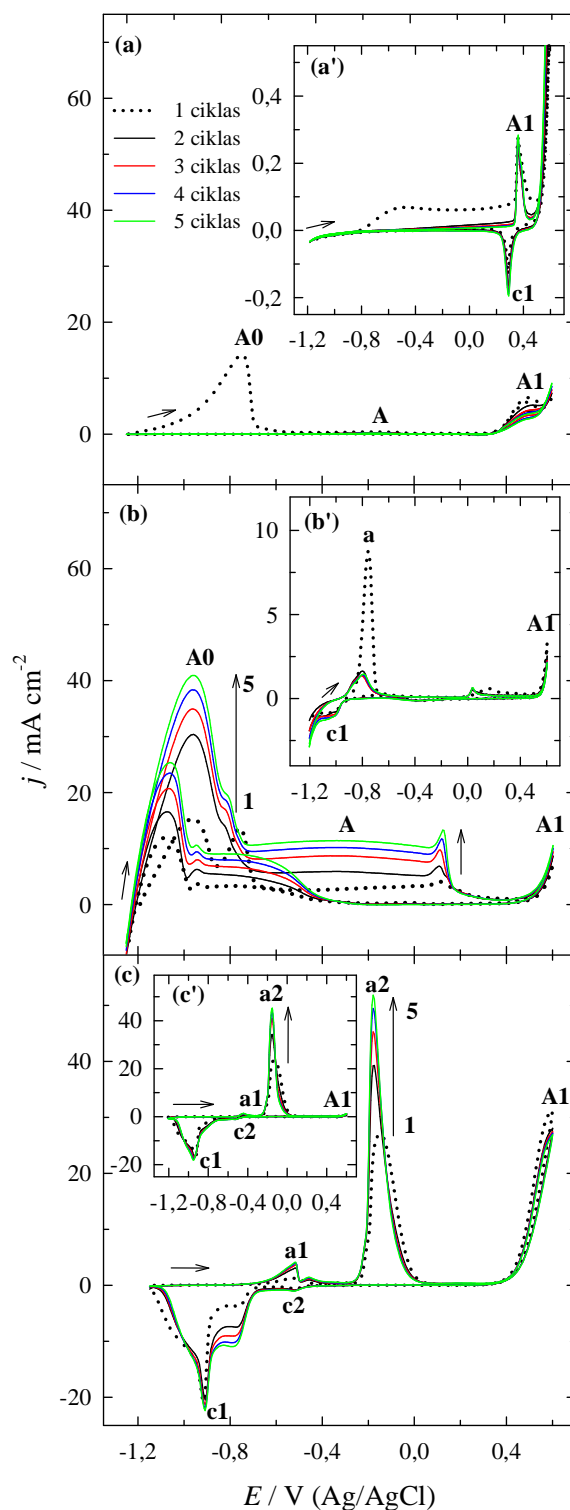


19 pav. Gryno Au elektrodo ciklinės voltamperogramos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

CV kreivėje yra stebima anodinė smailė **A**, esant potencialo vertei ~ -0,4 V (19 pav.). Ši smailė siejama su tiesiogine natrio borohidrido oksidacija ant Au elektrodo [18,19], kuri vyksta pagal 2 lygtį. Matyti, kad, skleidžiant elektrodo potencialą nuo -1,2 iki 0,6 V, borohidrido oksidacijos srovės vertės mažėja, kas rodo, kad Au elektrodas yra apnuodijamas, jo paviršiuje adsorbuojasi tarpiniai borohidrido oksidacijos produktai, kaip ir buvo aprašyta literatūroje [17-19]. Esant potencialo vertėms, teigiamesnėms nei 0,4 V

(Ag/AgCl), anodinės srovės siejamos su natrio borohidrido oksidacijos metu susidariusių tarpinių produktų oksidacija ant dalinai oksiduoto Au paviršiaus. Skleidžiant elektrodo potencialą į katodinę pusę, CV kreivėse stebima smailė **B**, siejama su adsorbuoto tarpinio BH_3OH^- produkto, susidariusio natrio borohidrido oksidacijos ant Au metu, oksidacija [19].

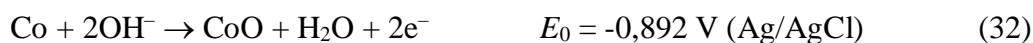
Natrio borohidrido oksidacija taip pat tirta ant Ni/Ti, Co/Ti ir Cu/Ti elektrodų. 20 pav. pateiktos Ni/Ti (a), Co/Ti (b) ir Cu/Ti (c) ciklinės voltamperogramos, užrašytos 0,05 M NaBH_4 + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, esant elektrodo potencialo skleidimo greičiui 10 mVs⁻¹. 20 pav. įterptiniuose paveiksluose pavaizduotos ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant tų pačių katalizatorių foniniame 1 M NaOH tirpale. Kaip matyti iš 20 a' pav., ciklinėse voltamperogramose, užrašytose ant Ni/Ti elektrodo foniniame 1 M NaOH tirpale, stebimos tik anodinės **A1** (0,36 V Ag/AgCl) ir katodinės **c1** (0,29 V Ag/AgCl) smailės, kurios susijusios su $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ ir $\beta\text{-NiOOH}$ transformacija [106-108]. Ciklinėse voltamperogramose, užrašytose 0,05 M NaBH_4 + 1 M NaOH tirpale, stebima anodinė smailė **A0**, esant neigiamesnėms potencialo vertėms ~-0,8 V (Ag/AgCl) (20 a pav.), kuri gali būti siejama su H_2 , susidariusio BH_4^- hidrolizės metu, oksidacija [5,45,51,109,110]. Esant potencialo vertėms, teigiamesnėms nei 0,4 V, stebimos anodinės smailės **A1** yra siejamos su Ni paviršiaus oksidacijos produktais [106-108]. Pažymėtina, kad antroje ir sekančiose anodinėse CV kreivėse, užrašytose ant Ni/Ti elektrodo, nebestebima smailė **A0**, kas rodo, kad Ni paviršius yra oksiduotas ir nebekatalizina H_2 , susidariusio BH_4^- hidrolizės metu, oksidacijos. Kadangi potencialų intervale nuo -0,6 iki 0,4 V išmatuotos anodinės srovės yra labai mažos, todėl galime teigti, kad cheminis Ni nepasižymi kataliziniu aktyvumu BH_4^- oksidacijos reakcijai. Be to, cheminio Ni pasluoksnis buvo nusodintas ant Ti paviršiaus, reduktoriumi naudojant natrio hipofosfitą. Nustatyta, kad kartu su Ni į dangą įsiterpia ir P. Susidarę tarpiniai BH_4^- oksidacijos produktai gana stipriai adsorbuojasi ant Ni-P paviršiaus ir apnuodija jį, ko pasekoje, jis nepasižymi elektrokataliziniu aktyvumu BH_4^- oksidacijos reakcijai.



20 pav. Ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant Ni/Ti (a), Co/Ti (b) ir Cu/Ti (c) elektrodų 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale ir 1 M NaOH (a',b',c') tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Kaip jau buvo minėta anksčiau, Ni oksid/hidroksi junginių susidarymas, esant teigiamesnėms potencialų vertėms nei 0,4 V, taip pat gali daryti įtaką Ni/Ti elektrodo aktyvumui tiek H₂, tiek BH₄⁻ oksidacijos reakcijoms [111-113].

Co/Ti elektrodo atveju, ciklinėse voltamperogramose, užrašytose 1 M NaOH tirpale (20 b' pav.), stebimos anodinės smailės **a**, esant neigiamesnėms potencialo vertėms (~-0,8 V pagal Ag/AgCl elektroda), kurios gali būti susijusios su Co hidroksidų/oksidų (lygt. 31,32) susidarymu šarminiuose tirpaluose, kaip aprašyta literatūroje [114-116].



Katodinės smailės **c1** yra susijusios su šių Co hidroksidų/oksidų redukcija, skleidžiant elektrodo potencialą į katodinę pusę. Esant elektrodo potencialui, teigiamesniai nei 0,4 V (Ag/AgCl) matoma anodinė smailė **A1**, kuri siejama su Co(III) junginių formavimusi ant elektrodo paviršiaus [114].

Co/Ti elektrodo ciklinėse voltamperogramose, užrašytose 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, stebimos trys anodinės smailės: **A0**, **A** ir **A1**. Kadangi išmatuotos srovės tankio vertės ant Co/Ti elektrodų potencialų ribose nuo -1,2 iki 0,4 V foniniame 1 M NaOH tirpale yra labai nedidelės (20 b' pav.), tai srovės tankio vertės, išmatuotos ant pastarojo elektrodo šarminiame natrio borohidrido tirpale, gali būti siejamos su natrio borohidrido oksidacija (20 b pav.). Kaip matyti, natrio borohidrido oksidacija yra sudėtingas procesas, vykstantis skirtingai ir priklausantis nuo potencialo verčių. Išmatuotos anodinės srovės neigiamesnių elektrodo potencialo verčių ribose nuo -1,2 iki -0,7 V (smailė **A0**), užrašyta ant Co/Ti elektrodo (20 b pav.) gali būti susijusios su tiesiogine natrio borohidrido oksidacija kaip aprašyta literatūroje [113]. S. Amendola parodė, kad, naudojant metalinio Co elektroda ir esant didelėms natrio borohidrido koncentracijoms (> 0,01 M), atviros grandinės potencialo vertės yra sąlygojamos dėl vykstančios natrio borohidrido jonų oksidacijos ant gryno metalo (-1,44 V pagal Ag/AgCl elektroda). Pamatuotas atviros grandinės potencialas ant Co/Ti elektrodo 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale yra

~-1,2 V (Ag/AgCl), kuris yra mažiau neigiamas nei gautas Amendolos ir kt. [113]. Atlikti natrio borohidrido oksidacijos proceso tyrimai ant įvairių katalizatorių, taikant Furje transformacijos infraraudonosios srities spektrometriją, elektrocheminę kvarco kristalo mikrogravimetriją bei sukamo disko-žiedo elektrodo tyrimo metodus, parodė, kad natrio borohidrido oksidacijos procesas yra labai komplikotas dėl tarpinių produktų susidarymo, adsorbcijos reiškinių ir elektrodo potencialo įtakos, t.y. BH_3OH^- junginio susidarymo, adsorbcijos ir oksidacijos [27,28,32,40-42,117-124]. Galime manyti, kad esant neigiamesniai elektrodo potencialui nei -0,7 V (Ag/AgCl), natrio borohidrido oksidacija ant Co/Ti elektrodo paviršiaus vyksta per pilną disociatyvią BH_4^- jonų adsorbciją [119]. Taip pat buvo nustatyta, kad neigiamų potencialo verčių ribose tiesioginė natrio borohidrido jonų oksidacija vyksta, dalyvaujant didesniai elektronų skaičiui nei teigiamesnėse potencialų ribose [32].

Nepertraukiamai skleidžiant elektrodo potencialą, srovės tankio vertės anodinėje smailėse **A0** ir **A**, išmatuotos ant Co/Ti elektrodo, didėja, kas rodo, kad šis elektrodas yra aktyvus ir nepraranda elektrokatalizinio aktyvumo natrio borohidrido oksidacijos reakcijai.

20 c paveiksle pateiktos Cu/Ti elektrodo ciklinės voltamperogramos 0,05 M NaBH_4 + 1 M NaOH tirpale ir 1 M NaOH tirpale (c' įterptinis pav.) yra panašios savo forma, išskyrus tai, kad, esant teigiamesnėms potencialų vertėms nei 0,4 V (Ag/AgCl) stebimos ženkliai didesnės srovės tankio vertės natrio borohidrido tirpale. Anodinė smailė **a1** (~-0,5 V Ag/AgCl) yra priskiriama netirpių Cu(I) junginių susidarymui, o anodinė smailė **a2** (-0,25 V Ag/AgCl) - Cu(II) junginių [125,126]. Skleidžiant elektrodo potencialą į katodinę pusę, stebimos dvi katodinės smailės **c1** ir **c2**, kurios atitinka netirpių Cu(I) ir Cu(II) junginių, susidariusių anodinio proceso metu, redukciją. Anodinės smailės **a1** ir **a2** ciklinėse voltamperogramose didėja ir šiek tiek slenkasi į neigiamesnę potencialų sritį (20 c, c' pav.). Anodinė smailė **A1** (>0,5 V pagal Ag/AgCl elektrodą) stebima ciklinėje voltamperogramoje 0,05 M NaBH_4 + 1 M NaOH tirpale tikriausiai atitinka Cu(II)/Cu(III) junginių formavimuisi [126-129],

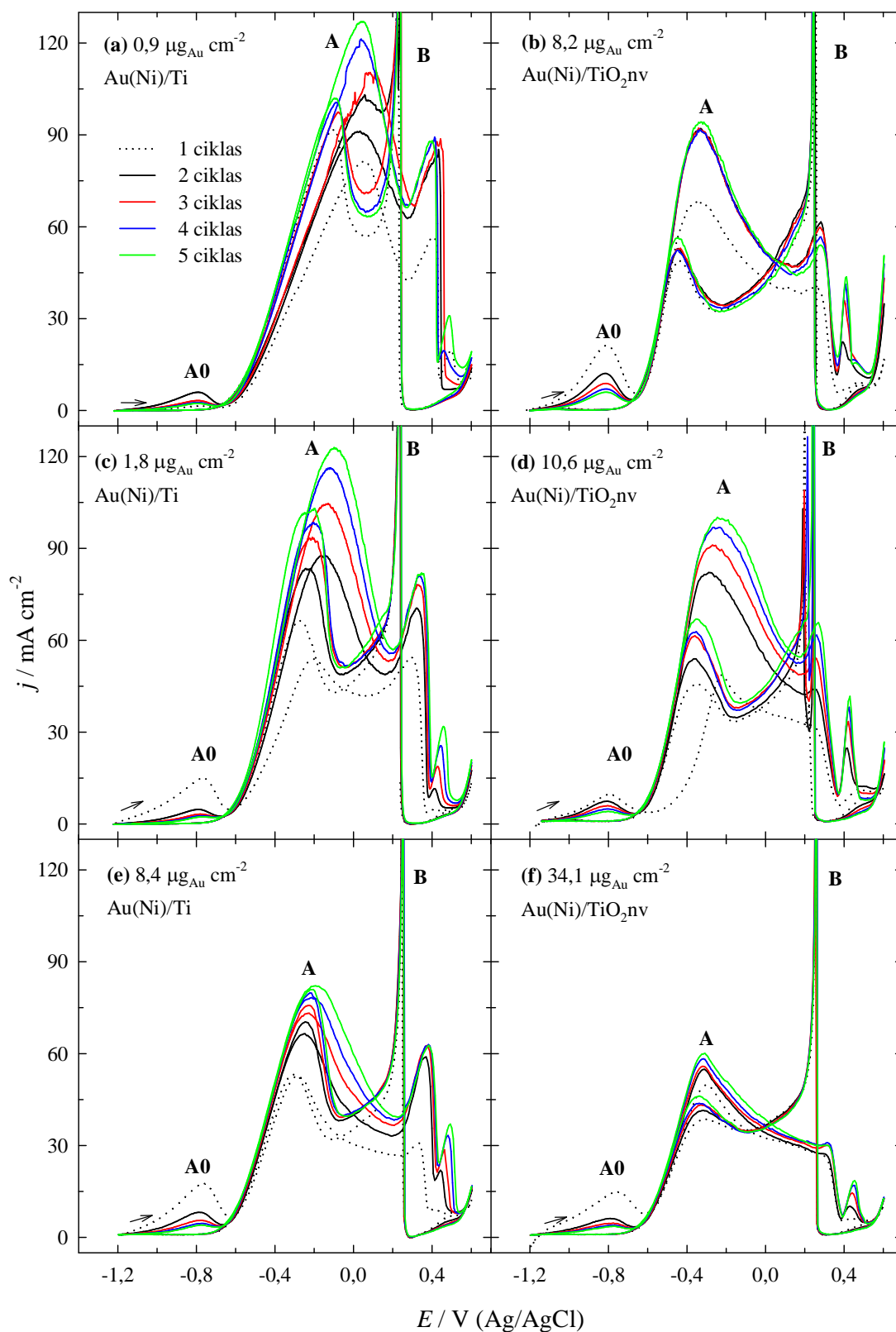
kurie visada susidaro, vykstant vario oksidacijai stipriai šarminiuose tirpaluose. Cu(III)/Cu(II) redukcijos potencialas 1 M NaOH tirpale yra 0,56 V (Ag/AgCl) [130,131]. Natrio borohidridas nepasižymi kataliziniu aktyvumu ant Cu/Ti elektrodo. Anodinė smailė **A1** yra stebima, esant teigiamesniai elektrodo potencialui nei Cu(II)/Cu(III) junginių formavimosi ir gali būti susijusi su stipria natrio borohidrido sąveika su paviršiumi, kuris jau yra padengtas netirpiaisiais Cu(II) junginiais.

Apibendrinimas

Apibendrinant, galima pasakyti, kad natrio borohidrido oksidacijos procesas priklauso nuo metalo, nusodinto ant Ti paviršiaus, prigimties. Ni/Ti ir Cu/Ti katalizatoriai nepasižymi elektrokataliziniu aktyvumu natrio borohidrido oksidacijos reakcijai neigiamesnių elektrodo potencialo verčių ribose, kai tuo tarpu, Co/Ti katalizatorius pasižymi ženkliu elektrokataliziniu aktyvumu šiose ribose.

3.4. Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv katalizatorių natrio borohidrido oksidacijos tyrimas

Tiriamų Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv (M = Ni, Co, Cu) katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas natrio borohidrido oksidacijos reakcijai buvo įvertintas, užrašant ciklines voltamperogramas 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 10 mV s⁻¹ greičiu. Suformuotų Au(Ni)/Ti ir Au(Ni)/TiO₂nv katalizatorių ciklinės voltamperogramos pateiktos 21 paveiksle. Srovės tankio vertės tiek ant Au(Ni)/Ti, tiek ir ant Au(Ni)/TiO₂nv katalizatorių, nepertraukiamai ciklinant laike (5 ciklai), didėja. Iš pateiktų CV matome, kad srovės tankio vertės yra ženkliai didesnės, lyginant su srovės tankio vertėmis, gautomis ant Ni/Ti ir Ni/TiO₂nv elektrodų (20 a, 21 pav.) ir gryno Au elektrodo (19 pav.), kas įrodo, jog suformuoti Au(Ni)/Ti ir Au(Ni)/TiO₂nv katalizatoriai pasižymi didesniu kataliziniu aktyvumu tiesioginei natrio borohidrido oksidacijos reakcijai.



21 pav. Ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant Au(Ni)/Ti (a,c,e) ir Au(Ni)/TiO₂nv (b,d,f) katalizatorių su skirtinga nusodinto Au įkrova, 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Anodinėse CV kreivėse, užrašytose ant Au(Ni)/Ti ir Au(Ni)/TiO₂nv (21 pav.) katalizatorių, stebima smailė **A0**, esant neigiamesnėms potencialo vertėms apie -0,8 V, kuri gali būti siejama su vandenilio, susidariusio natrio borohidrido hidrolizės metu, oksidacija (15 lygtis) [5,45,51,106,107]. Esant potencialo vertėms, teigiamesnėms nei -0,7 V Au(Ni)/Ti (21 pav. a,c,e) ir Au(Ni)/TiO₂nv (21 pav. b,d,f) atveju, matomos anodinės smailės yra siejamos su tiesiogine natrio borohidrido oksidacija ant bimetalinio Au-Ni paviršiaus. Natrio borohidrido oksidacijos srovės tankio vertės, išmatuotos ant Au(Ni)/Ti katalizatorių su nusodinto Au įkrova nuo 0,9 iki 8,4 μg_{Au}cm⁻² ir Au(Ni)/TiO₂nv katalizatorių su nusodinto Au įkrova nuo 8,2 iki 34,1 μg_{Au}cm⁻², yra, atitinkamai, 10-16 ir 7-13 kartų didesnės nei ant gryno Au elektrodo.

Kadangi natrio borohidrido oksidacijos srovės nebuvo stebimos ant Ni/Ti ir Ni/TiO₂nv elektrodo potencialo ribose nuo -0,7 iki 0,4 V, todėl stebimos ženklios anodinės srovės (smailė **A**) yra siejamos su Au nanodalelių, nusodintų ant Ni/Ti ir Ni/TiO₂nv paviršių, elektrokataliziniu aktyvumu. Be to, skleidžiant elektrodo potencialą nuo -1,2 iki 0,6 V, BH₄⁻ oksidacijos srovės didėja, priešingai nei buvo nustatyta ant gryno Au elektrodo (19 pav.), kas rodo, kad šių katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas laike nemažėja, jie yra stabilūs, nedegraduoją.

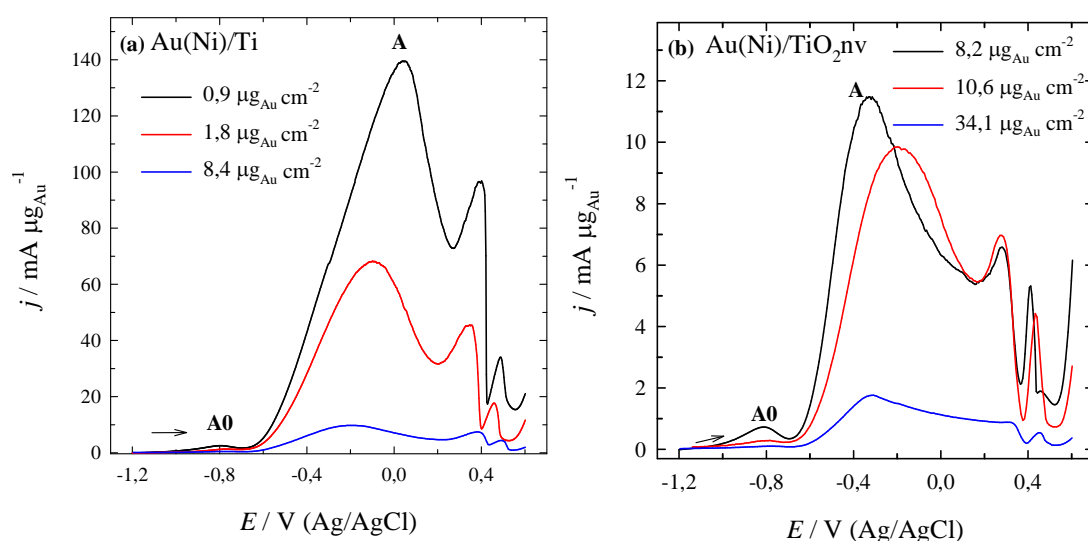
Siekiant palyginti Au(Ni)/Ti ir Au(Ni)/TiO₂nv katalizatorių katalizinį aktyvumą natrio borohidrido oksidacijai, srovės tankio vertės buvo normalizuotos pagal nusodinto Au įkrovą kiekvienam katalizatoriui atskirai ir yra pateiktos 22 pav. Šis specifinis dydis yra vadinamas katalizatoriaus masės aktyvumu (A_m) (angl. Mass activity), kuris nusako, kiek srovės tankio vienetų tenka nusodinto metalo kiekiui (mA μg_{Au}⁻¹) [132]. Jis apskaičiuojamas pagal lygtį (33):

$$A_m = j / W , \quad (33)$$

kur j – išmatuotas srovės tankis (mA cm⁻²), W – Au įkrova (μg cm⁻²).

Iš 22 a paveikslo matome, kad masės aktyvumo vertės tiek smailėje **A0**, tiek smailėje **A**, yra žymiai didesnės ant Au(Ni)/Ti katalizatorių. Srovės tankio

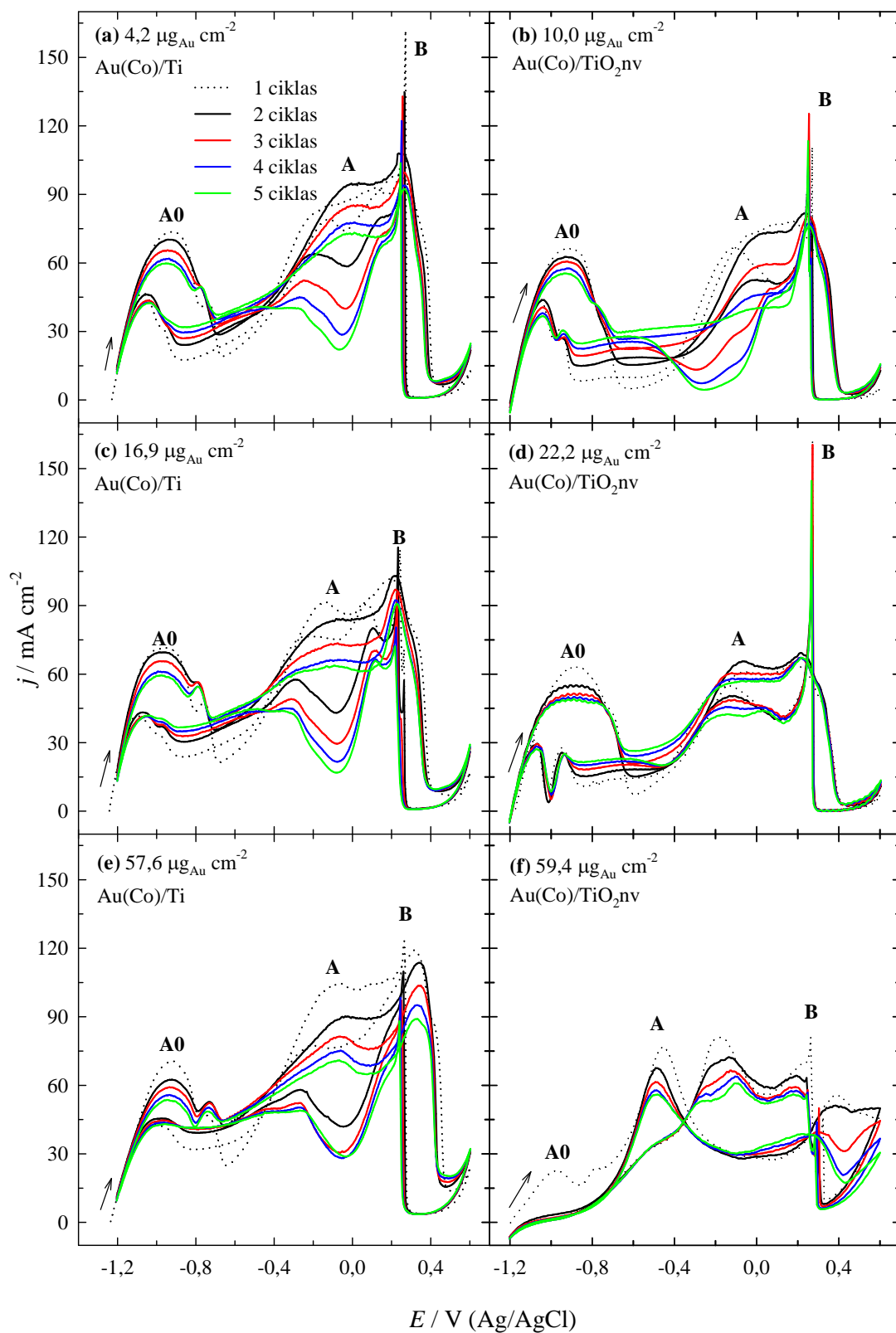
vertės smailėje **A**, normalizuotos pagal nusodinto Au kiekį, yra ~2,0 ir 14,2 karto didesnės ant Au(Ni)/Ti katalizatoriaus ($0,91 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$) nei jos yra ant Au(Ni)/Ti katalizatorių su nusodinto Au kiekiu, atitinkamai, 1,8 ir $8,4 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$. Natrio borohidrido oksidacijos masės aktyvumas smailėje **A** yra 1,2 ir 6,5 karto didesnis ant Au(Ni)/TiO₂nv katalizatoriaus ($8,2 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$) nei jis yra ant Au(Ni)/TiO₂nv katalizatorių su nusodinto Au kiekiu, atitinkamai, $10,6$ ir $34,1 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ (22 b pav.).



22 pav. Au(Ni)/Ti (a) ir Au(Ni)/TiO₂nv (b) katalizatorių anodinio skleidimo voltamperogramos (5 ciklai) 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Kaip matyti iš 22 paveiksle pateiktų anodinio skleidimo voltamperogramų (5 ciklai), nepriklausomai nuo pagrindo, didžiausias masės aktyvumas buvo gautas, esant trumpiausiam Au nusodinimo laikui, t.y. esant mažiausiam nusodintam Au kiekiui ant Ni/Ti ir Ni/TiO₂nv.

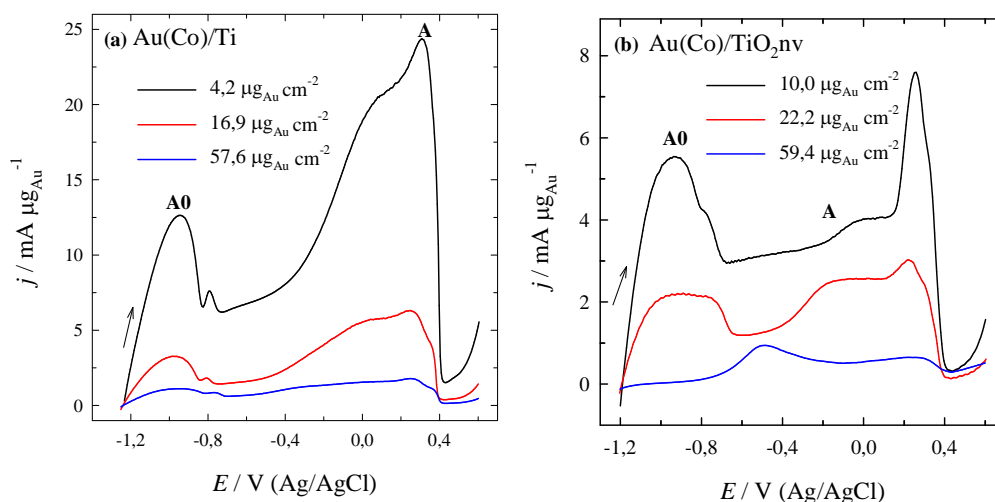
23 paveiksle pateiktos ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant Au(Co)/Ti ir Au(Co)/TiO₂nv katalizatorių 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 10 mV s^{-1} greičiu. Nepertraukiamai ciklinant laike, natrio borohidrido oksidacijos srovės tankio vertės nežymiai mažėja ir po to stabilizuojasi.



23 pav. Ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant Au(Co)/Ti (a,c,e) ir Au(Co)/TiO₂nv (b,d,f) katalizatorių su skirtinga nusodinto Au įkrova, 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Au(Co)/Ti (23 pav. a,c,e) ir Au(Co)/TiO₂nv (23 pav. b,d,f) elektrodų atveju, anodinėje CV kreivėje stebimos dvi ženklios anodinės smailės **A0** ir **A**. Pirmoji smailė **A0**, esant neigiamesnėms potencialo vertėms apie -0,9 V, gali būti siejama su vykstančia natrio borohidrido oksidacija ant gryno metalo paviršiaus [42,113] ir su vandenilio, susidariusio natrio borohidrido hidrolizės metu, oksidacija (15 lygtis) [5,45,51,106,107]. Natrio borohidrido oksidacijos srovės tankio vertės, išmatuotos ant Au(Co)/Ti ir Au(Co)/TiO₂nv katalizatorių su skirtingomis nusodinto Au įkrovomis, yra ženkliai didesnės, lyginant jas su srovės tankio vertėmis, išmatuotomis ant gryno Au ir Co/Ti katalizatorių (20 b, 23 pav.). Suformuoti Au(Co)/Ti ir Au(Co)/TiO₂nv katalizatoriai pasižymi didesniu kataliziniu aktyvumu tiesioginei natrio borohidrido oksidacijos reakcijai. Esant potencialo vertėms, teigiamesnėms nei -0,7 V, stebimos anodinės smailės ant Au(Co)/Ti ir Au(Co)/TiO₂nv (23 pav.) yra susijusios su tiesiogine natrio borohidrido oksidacija ant bimetalinio Au-Co paviršiaus.

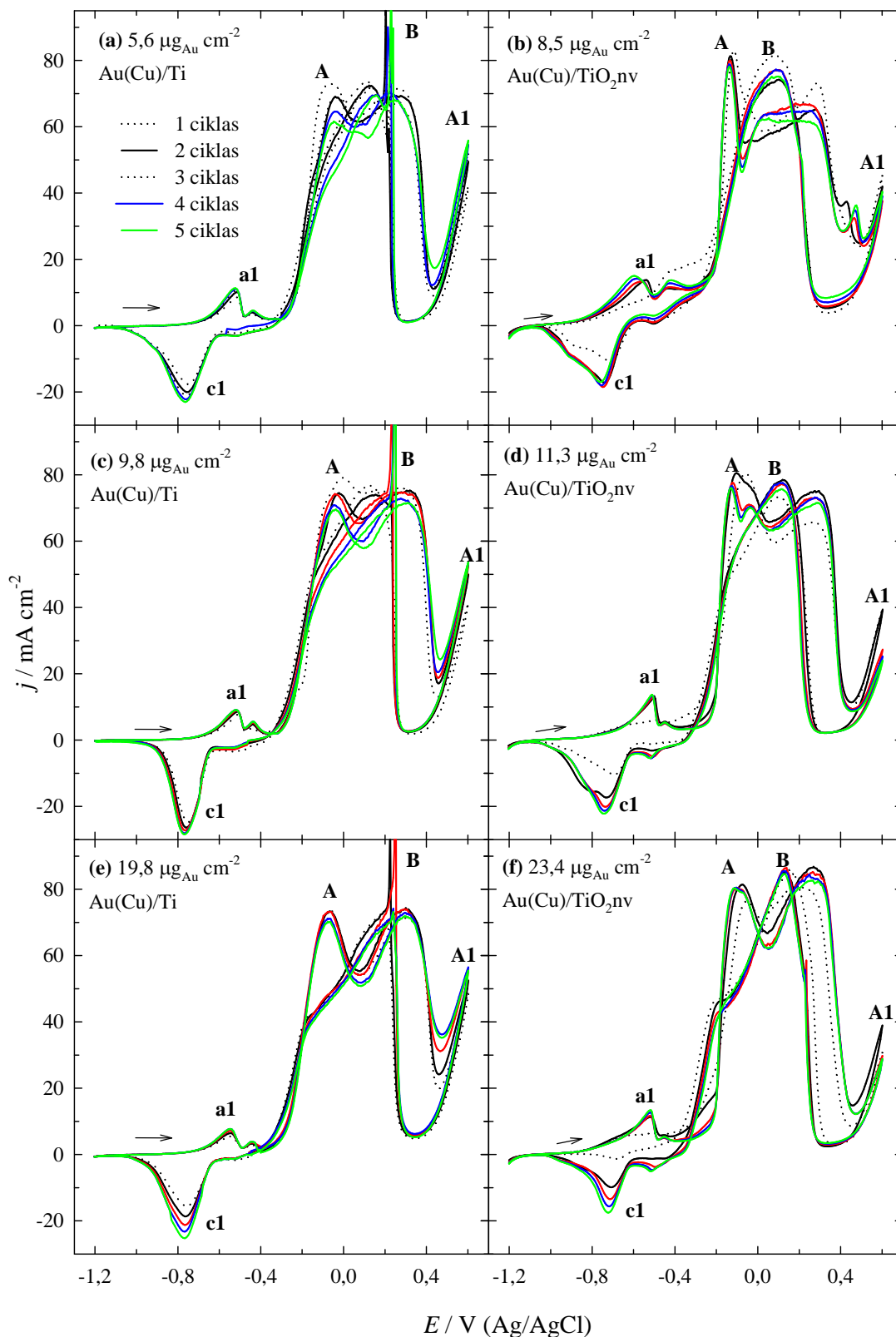
24 paveiksle pavaizduotos CV, užrašytos tomis pačiomis sąlygomis ant Au(Co)/Ti ir Au(Co)/TiO₂nv elektrodų, kuriose srovės tankio vertės normalizuotos pagal nusodinto Au kiekį. Nepriklausomai nuo pagrindo didžiausias masės aktyvumas buvo gautas, esant trumpiausiam Au nanodalelių nusodinimo laikui, t.y. esant mažiausiam nusodinto Au kiekiui.



24 pav. Au(Co)/Ti (a) ir Au(Co)/TiO₂nv (b) katalizatorių anodinio skleidimo voltamperogramos (5 ciklai) 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Iš 24 a paveikslo matome, kad srovės tankio vertės smailėje **A0**, normalizuotos pagal nusodinto Au kiekį, yra 4 - 11 kartų didesnės ant Au(Co)/Ti katalizatoriaus, kuriame nusodinto Au kiekis yra $4,2 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ nei jos yra ant Au(Co)/Ti katalizatorių su nusodinto Au kiekiu, atitinkamai, 16,9 ir $57,6 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$. Srovės tankio vertės smailėje **A**, normalizuotos pagal nusodinto Au kiekį, yra 4 - 14 kartų didesnės ant Au(Co)/Ti katalizatoriaus ($4,2 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$) nei jos yra ant Au(Co)/Ti katalizatorių su nusodinto Au kiekiu, atitinkamai, 16,9 ir $57,6 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$. Au(Co)/TiO₂nv katalizatorių atveju masės aktyvumas smailėje **A0** yra 2,5 - 125 kartų didesnis ant Au(Co)/TiO₂nv katalizatoriaus, su nusodinto Au įkrova $10,0 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ nei jos yra ant Au(Co)/TiO₂nv katalizatorių su nusodinto Au įkrova, atitinkamai, 22,2 ir $59,4 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$. Srovės tankio vertės smailėje **A**, normalizuotos pagal nusodinto Au kiekį, yra 2,5 - 8 kartų didesnės ant Au(Co)/TiO₂nv katalizatoriaus ($10,0 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$) nei jos yra ant Au(Co)/TiO₂nv katalizatorių su nusodinto Au kiekiu 22,2 ir $59,4 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ (24 b pav.). Taip pat iš pateiktų grafikų matyti, kad didesnės srovės tankio, normalizuoto pagal nusodinto Au kiekį, vertės gautos, pagrindu pasirinkus Ti. Masės aktyvumas yra ~ 3,2 karto didesnis ant Au(Co)/Ti katalizatoriaus su nusodinto Au kiekiu $4,2 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ nei naudojant Au(Co)/TiO₂nv katalizatorių ($10,0 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$).

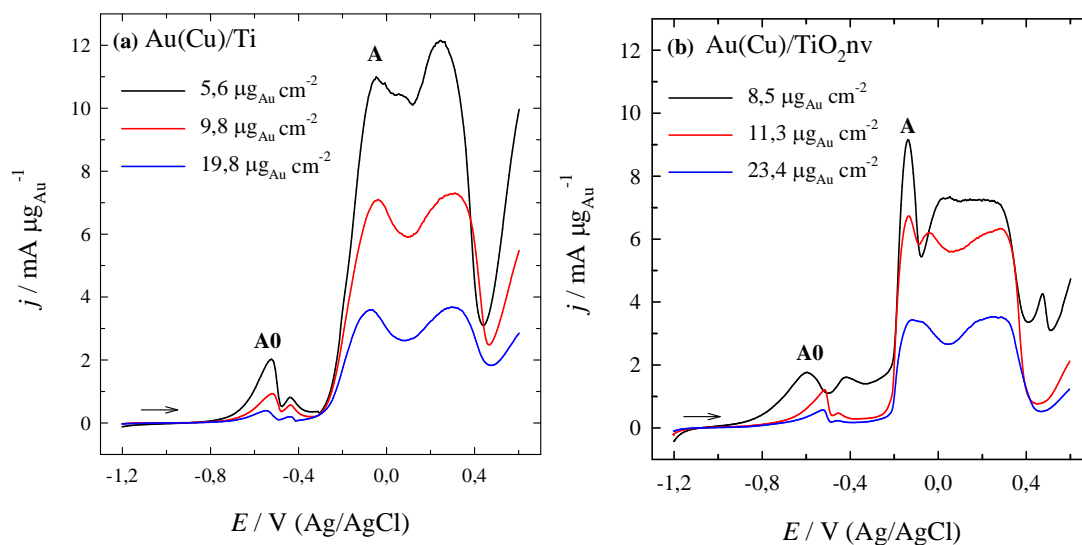
Tiriamų Au(Cu)/Ti ir Au(Cu)/TiO₂nv elektrodų elektrokatalizinis aktyvumas natrio borohidrido oksidacijos reakcijai buvo įvertintas, užrašant ciklines voltamperogramas 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, tomis pačiomis sąlygomis. Srovės tankio vertės ciklinėse voltamperogramose, užrašytose 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, naudojant Au(Cu)/Ti ir Au(Cu)/TiO₂nv katalizatorius elektrodo potencialo ribose nuo -0,4 iki 0,4 V (smailė **A**) nežymiai mažėja ir stabilizuojasi laike (25 pav.). Lyginant srovės tankio vertes, išmatuotas ant Cu/Ti elektrodo (20 c pav.), su srovės tankio vertėmis, gautomis, naudojant Au(Cu)/Ti ir Au(Cu)/TiO₂nv katalizatorius, matome, jog suformuoti Au(Cu)/Ti ir Au(Cu)/TiO₂nv katalizatoriai pasižymi didesniu kataliziniu aktyvumu tiesioginei NaBH₄ oksidacijos reakcijai.



25 pav. Ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant Au(Cu)/Ti (a,c,e) ir Au(Cu)/TiO₂nv (b,d,f) katalizatorių su skirtinga nusodinto Au įkrova, 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Au(Cu)/Ti (25 pav. a,c,e) ir Au(Cu)/TiO₂nv (25 pav. b,d,f) elektrodų atveju, anodinėje CV kreivėje stebima smailė **A0**, esant neigiamesnėms potencialo vertėms apie -0,55 V, kuri yra siejama su Cu oksidų susidarymu šarminiame tirpale [125,126]. Esant potencialo vertėms teigiamesnėms nei -0,4 V (Ag/AgCl) ant Au(Cu)/Ti ir Au(Cu)/TiO₂nv (25 pav.), stebimos anodinės smailės yra susijusios su tiesiogine natrio borohidrido oksidacija ant bimetalinio Au-Cu paviršiaus.

26 paveiksle pavaizduotos anodinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos tomis pačiomis sąlygomis ant Au(Cu)/Ti ir Au(Cu)/TiO₂nv elektrodų, kuriose srovės tankio vertės normalizuotos pagal nusodinto Au kiekį katalizatoriuose. Nepriklausomai nuo pagrindo, didžiausias masės aktyvumas buvo gautas, esant trumpiausiajam Au nusodinimo laikui, t.y. esant mažiausiajam nusodinto Au kiekiui.



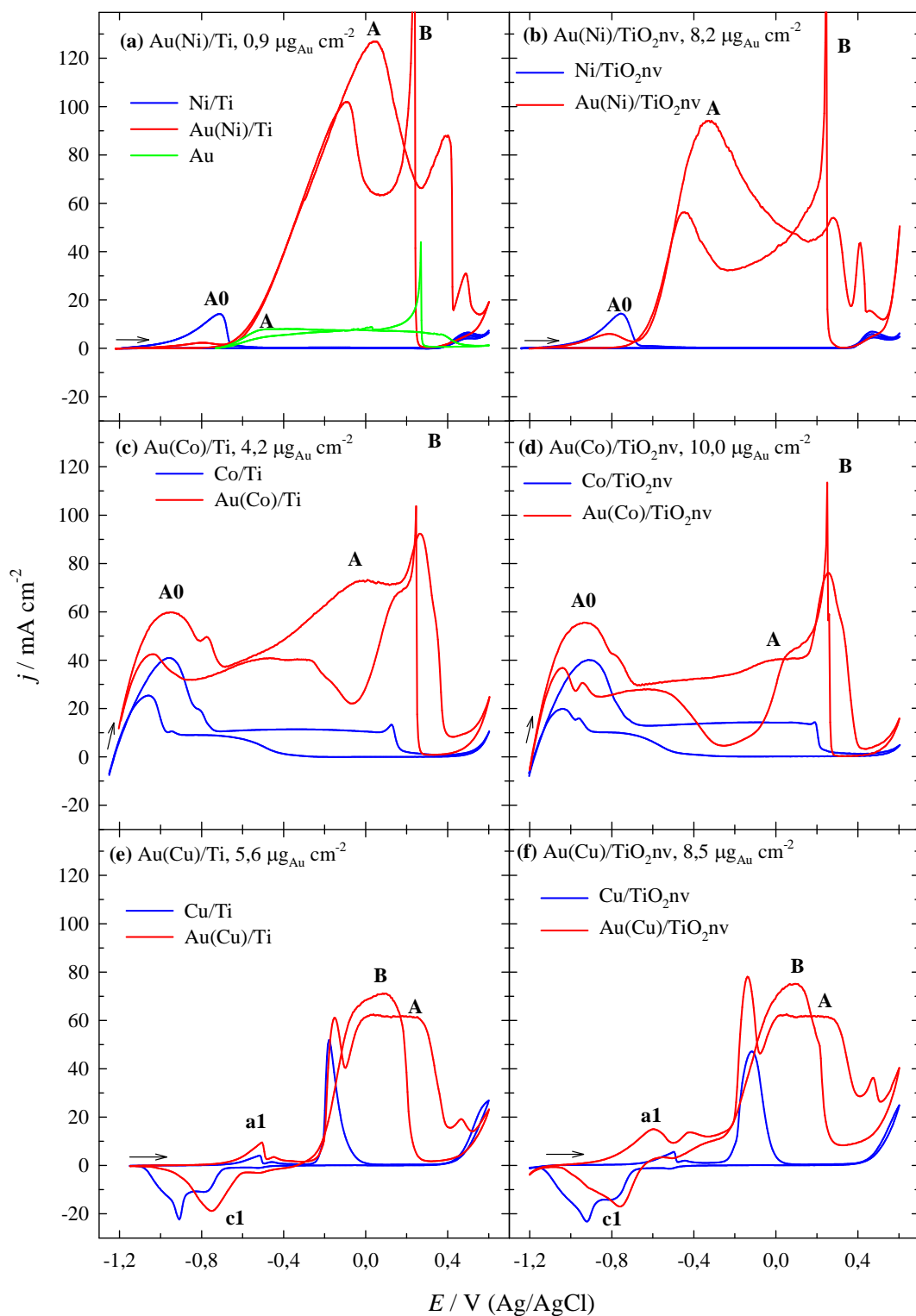
26 pav. Au(Cu)/Ti (a) ir Au(Cu)/TiO₂nv (b) katalizatorių anodinio skleidimo voltamperogramos (5 ciklai) 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Iš 26 a paveikslo matome, kad masės aktyvumo vertės yra 2 - 5 kartų didesnės ant Au(Cu)/Ti katalizatoriaus, su $5,6 \text{ } \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{ cm}^{-2}$ ($2,0 \text{ mA } \mu\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$), nei jos yra ant Au(Cu)/Ti katalizatorių, su nusodinto Au kiekiu $9,8$ ($0,9 \text{ mA } \mu\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$) ir $19,8 \text{ } \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{ cm}^{-2}$ ($0,4 \text{ mA } \mu\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$). Masės aktyvumas smailėje **A** yra 1,5 - 3

kartų didesnės ant Au(Cu)/Ti katalizatoriaus ($5,6 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$) nei jos yra ant Au(Cu)/Ti katalizatorių su nusodinto Au kiekiu, atitinkamai, 9,8 ir $19,8 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$.

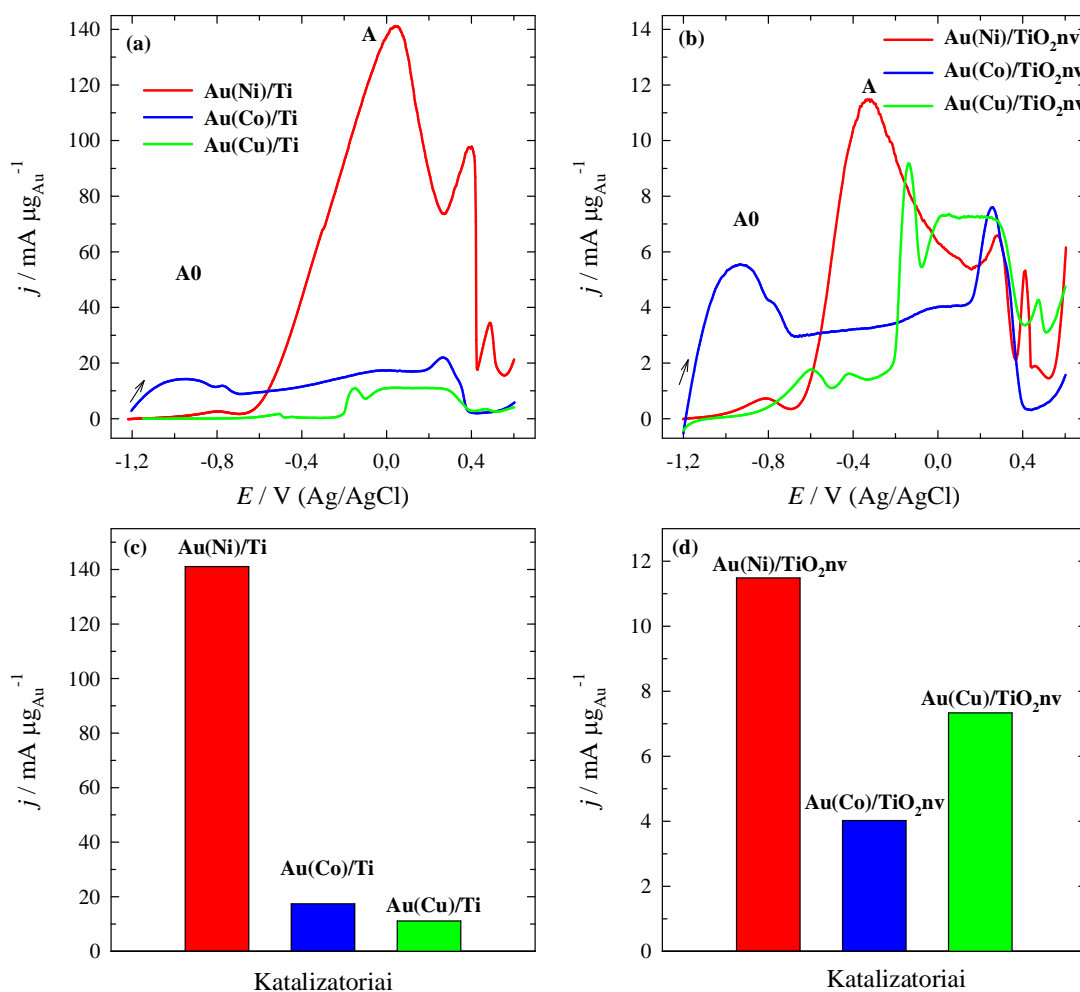
Au(Cu)/TiO₂nv katalizatorių atveju, natrio borohidrido masės aktyvumo vertės yra 1,5 - 3 kartų didesnės ant Au(Cu)/TiO₂nv katalizatoriaus su $8,5 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ nei jos yra ant katalizatorių, kuriuose nusodinto Au kiekiai yra, atitinkamai, 11,3 ir $23,4 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ (26 b pav.). Masės aktyvumo vertės smailėje A yra 1,4 - 2,7 kartų didesnės ant Au(Cu)/TiO₂nv katalizatoriaus, su $8,5 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ ($9,2 \text{ mA } \mu\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$), nei jos yra ant Au(Cu)/TiO₂nv katalizatorių, su nusodinto Au kiekiu 11,3 ($6,7 \text{ mA } \mu\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$) ir $23,4 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ ($3,4 \text{ mA } \mu\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$) (26 b pav.). Taip pat iš pateiktų grafikų matyti, kad didesnis masės aktyvumas buvo gautas pagrindu pasirinkus Ti. Masės aktyvumas yra ~ 1,2 karto didesnis ant Au(Cu)/Ti katalizatoriaus su $5,6 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ nei naudojant Au(Cu)/TiO₂nv katalizatorių su $8,5 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$.

Natrio borohidrido oksidacijos palyginimui, esant skirtingam nusodinto metalo pasluoksniui ant Ti ir TiO₂nv, pasirinkome vieną Au nusodinimo laiką, t.y. 0,5 min. 27 paveiksle pateiktos palyginamosios ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant gryno Au, M/Ti, M/TiO₂nv, Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv, kai M = Ni (a, b), Co (c, d) ir Cu (e, f). Kaip matyti iš pateiktų duomenų, natrio borohidrido oksidacijos srovės tankio vertės smailėje A yra ženkliai didesnės ant AuNi, AuCo ir AuCu katalizatorių, nusodintų ant Ti ir TiO₂nv nei jos yra ant gryno Au, Ni, Co ir Cu, nusodintų ant Ti ir TiO₂nv. Lyginant katalizatorius tarpusavyje, matyti, kad didžiausios srovės tankio vertės (smailė A) yra ant Au(Ni)/Ti ir Au(Ni)/TiO₂nv katalizatorių su nusodinto Au įkrova, atitinkamai, 0,9 ir $8,2 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ nei jos yra ant Au(Co)/Ti, Au(Co)/TiO₂nv, Au(Cu)/Ti ir Au(Cu)/TiO₂nv katalizatorių, kuriuose nusodinto Au kiekis yra, atitinkamai, 4,2, 10,0, 5,6 ir $8,5 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ (27 pav.).



27 pav. Ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant Au (a, žalia linija), M/Ti, M/TiO₂nv, ir Au(M)/Ti bei Au(M)/TiO₂nv katalizatorių 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Au(M)/Ti bei Au(M)/TiO₂nv katalizatoriai gauti įmerkiant M/Ti bei M/TiO₂nv elektrodus į 1 mM HAuCl₄ + 0,1 M HCl tirpalą 0,5 min.

28 paveiksle pateiktos anodinio skleidimo ciklinės voltamperogramos, normalizuotos pagal nusodinto Au kiekį ($\mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$), esant skirtingam nusodinto metalo pasluoksniui ant Ti ir TiO_2nv ir atitinkamos natrio borohidrido oksidacijos masės aktyvumo stulpelinės diagramos smailėje A. Normalizavus srovės tankio vertes pagal nusodinto Au kiekį, didžiausias katalizinis aktyvumas buvo gautas ant Au(Ni)/Ti katalizatoriaus. Išmatuotos srovės tankio vertės smailėje A yra $\sim 8,1$ ir $12,7$ karto didesnės ant Au(Ni)/Ti nei jos yra ant Au(Co)/Ti ir Au(Cu)/Ti katalizatorių (28 a, c pav.).



28 pav. NaBH_4 oksidacijos masės aktyvumo kreivės (a, b) ir jas atitinkančios stulpelinės diagramos smailėje A (c, d) ant Au(M)/Ti (a) ir Au(M)/ TiO_2nv (b) katalizatorių 0,05 M NaBH_4 + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Au(M)/Ti bei Au(M)/ TiO_2nv gauti įmerkiant M/Ti bei M/ TiO_2nv elektrodus į 1 mM HAuCl_4 + 0,1 M HCl tirpalą 0,5 min.

Au(M)/TiO₂nv katalizatorių atveju, normalizavus srovės tankio vertes pagal nusodinto Au kiekį katalizatoriuose, matyti, kad didžiausiu masės aktyvumu pasižymi Au(Ni)/TiO₂nv katalizatorius su nusodinto Au įkrova 8,2 μg_{Au} cm⁻². Išmatuotos natrio borohidrido oksidacijos masės aktyvumo vertės yra ~2,9 ir 1,6 karto didesnės (smailėje A) ant Au(Ni)/TiO₂nv katalizatoriaus nei jos yra ant Au(Co)/TiO₂nv ir Au(Cu)/TiO₂nv katalizatorių, kuriuose nusodinto Au kiekis yra, atitinkamai, 10,0 ir 8,5 μg_{Au} cm⁻² (28 b, d pav.).

Apibendrinimas

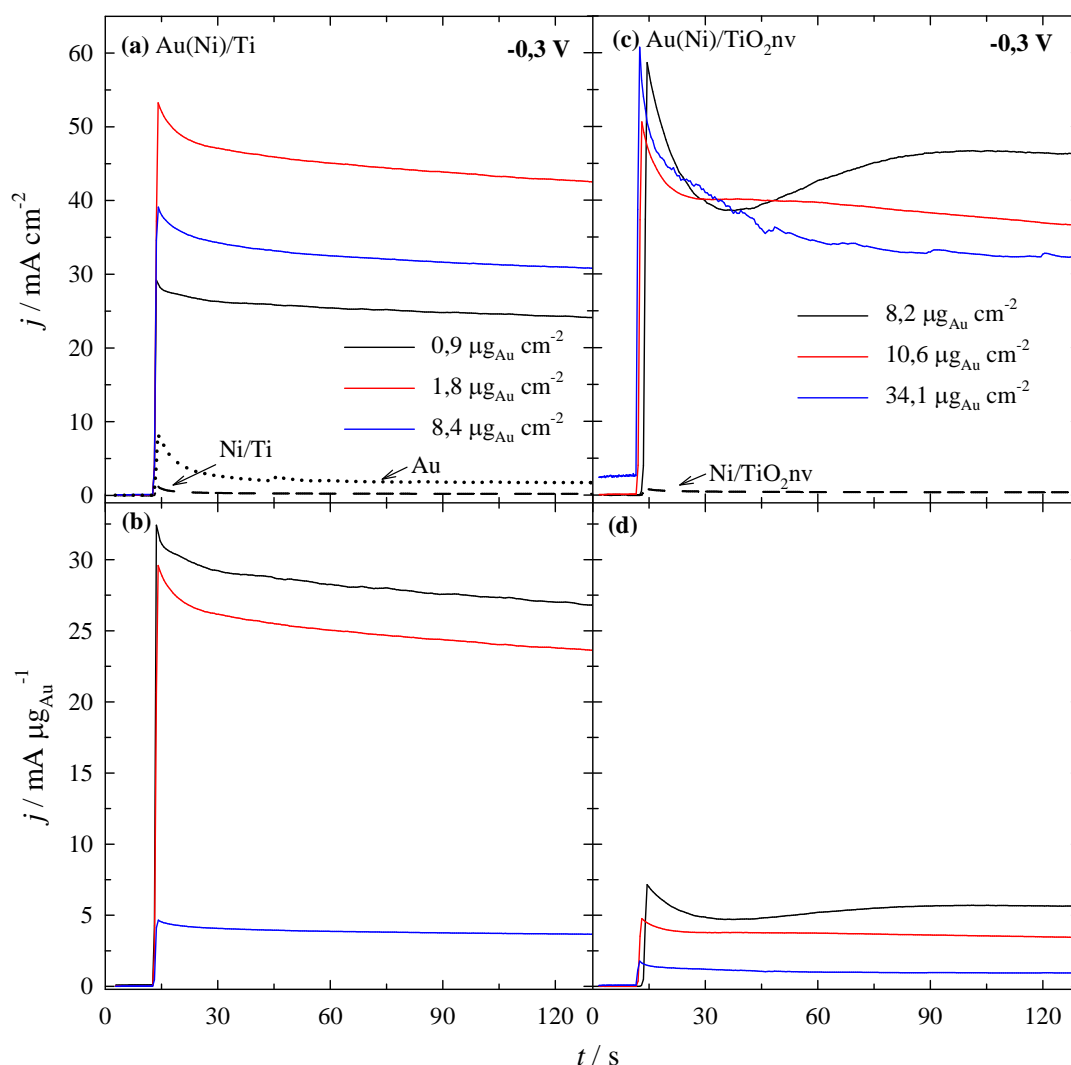
Apibendrinus gautus rezultatus, nustatyta, kad sukurti Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv katalizatoriai pasižymi itin dideliu elektrokataliziniu aktyvumu natrio borohidrido oksidacijos reakcijai, palyginus su jų elektrokataliziniu aktyvumu ant gryno Au, M/Ti ir M/TiO₂nv elektrodų. Natrio borohidrido oksidacijos srovės tankio vertės, išmatuotos ant Au(M)/Ti su nusodinto Au įkrova nuo 0,9 iki 57,6 μg_{Au} cm⁻² ir Au(M)/TiO₂nv katalizatorių su nusodinto Au įkrova nuo 8,2 iki 59,4 μg_{Au} cm⁻² yra apie 7-16 kartų didesnės nei ant gryno Au elektrodo. Didžiausiu masės aktyvumu (140 mA μg_{Au}⁻¹) natrio borohidrido oksidacijos reakcijai pasižymėjo Au(Ni)/Ti katalizatorius, su nusodinto Au kiekiu 0,9 μg_{Au} cm⁻².

3.5. Au, M/Ti, M/TiO₂nv, Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv katalizatorių stabilumo tyrimai

Suformuotų Au(M)/Ti bei Au(M)/TiO₂nv (M = Ni, Co, Cu) katalizatorių stabilumas buvo tiriamas, taikant chronoamperometrijos metodą. Palyginimui chronoamperogramos taip pat buvo užrašytos ir ant gryno Au, M/Ti bei M/TiO₂nv elektrodų. 29 paveiksle pateiktos Au, Ni/Ti ir Au(Ni)/Ti bei Ni/TiO₂nv ir Au(Ni)/TiO₂nv katalizatorių, turinčių skirtingą nusodinto Au kiekį, chronoamperogramos, užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, esant pastoviai potencialo vertei $E = -0,3$ V (Ag/AgCl)

2 min. Tiek Au(Ni)/Ti ir Au(Ni)/TiO₂nv katalizatorių, tiek gryno Au ar Ni/Ti ir Ni/TiO₂nv elektrodų atveju, chronoamperogramose stebimas srovės kritimas ir eksperimento pabaigoje (po 130 s) srovės tankio vertės, naudojant Au(Ni)/Ti ir Au(Ni)/TiO₂nv katalizatorius kaip anodus, yra didesnės nei jos yra ant gryno Au ar Ni/Ti ir Ni/TiO₂nv elektrodų.

Išmatuotos srovės tankio vertės yra apie 14, 25 ir 18 kartų (29 a pav.) didesnės ant Au(Ni)/Ti katalizatorių su nusodintu Au kiekiu, atitinkamai, 0,9, 1,8 ir 8,4 $\mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ nei jos yra išmatuotos ant gryno Au elektrodo.



29 pav. Au(Ni)/Ti (a, b) ir Au(Ni)/TiO₂nv (c, d) katalizatorių chronoamperogramos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, kai $E = -0,3 \text{ V}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. (b, d) srovės tankio vertės normalizuotos pagal nusodinto Au kiekį.

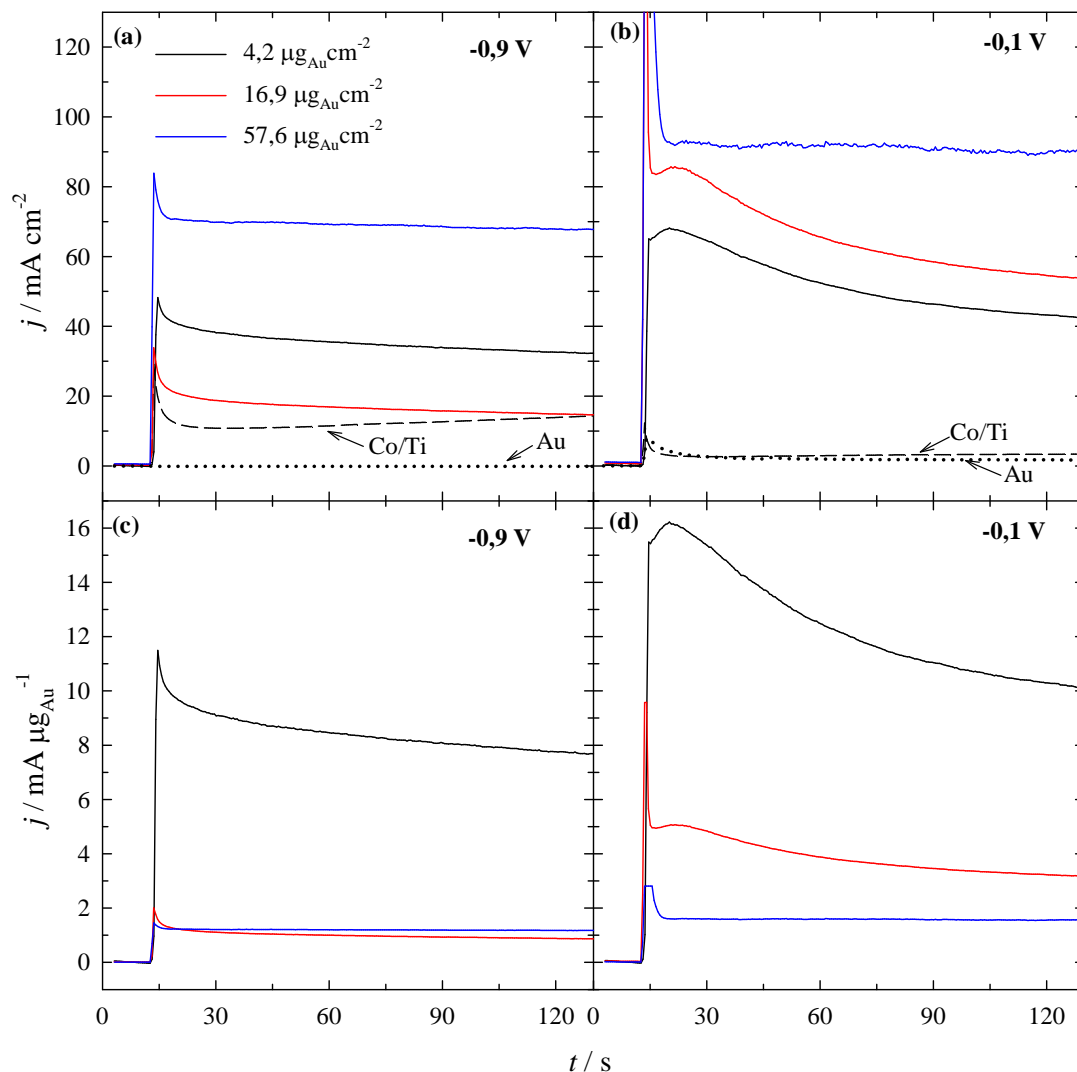
Normalizavus srovės tankio vertes pagal nusodinto Au kiekį, didžiausias katalizinis aktyvumas buvo gautas ant Au(Ni)/Ti katalizatoriaus ($0,9 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$) ir jis yra 1,1 ir 7,2 karto didesnis ant pastarojo katalizatoriaus, lyginant su Au(Ni)/Ti katalizatoriais, kuriuose nusodinto Au kiekis yra, atitinkamai, 1,8 ir $8,4 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ (29 b pav.).

Au(Ni)/TiO₂nv katalizatorių atveju, srovės tankio vertės yra apie 27, 21 ir 19 kartų (29 c pav.) didesnės ant Au(Ni)/TiO₂nv katalizatorių su nusodinto Au kiekiu, atitinkamai, 8,2, 10,6 ir $34,1 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ nei jos yra ant gryno Au elektrodo. Didžiausias masės aktyvumas buvo gautas ant Au(Ni)/TiO₂nv katalizatoriaus, turinčio $8,2 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$, t.y. 1,6 ir 6,0 karto didesnis nei ant Au(Ni)/TiO₂nv katalizatorių, kuriuose nusodinto Au įkrova yra, atitinkamai, 10,6 ir $34,1 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ (29 d pav.).

Au(Ni)/Ti ir Au(Ni)/TiO₂nv katalizatoriai pasižymi didesniu kataliziniu aktyvumu bei stabilumu natrio borohidrido oksidacijos reakcijai nei grynas Au ir Ni/Ti ar Ni/TiO₂nv.

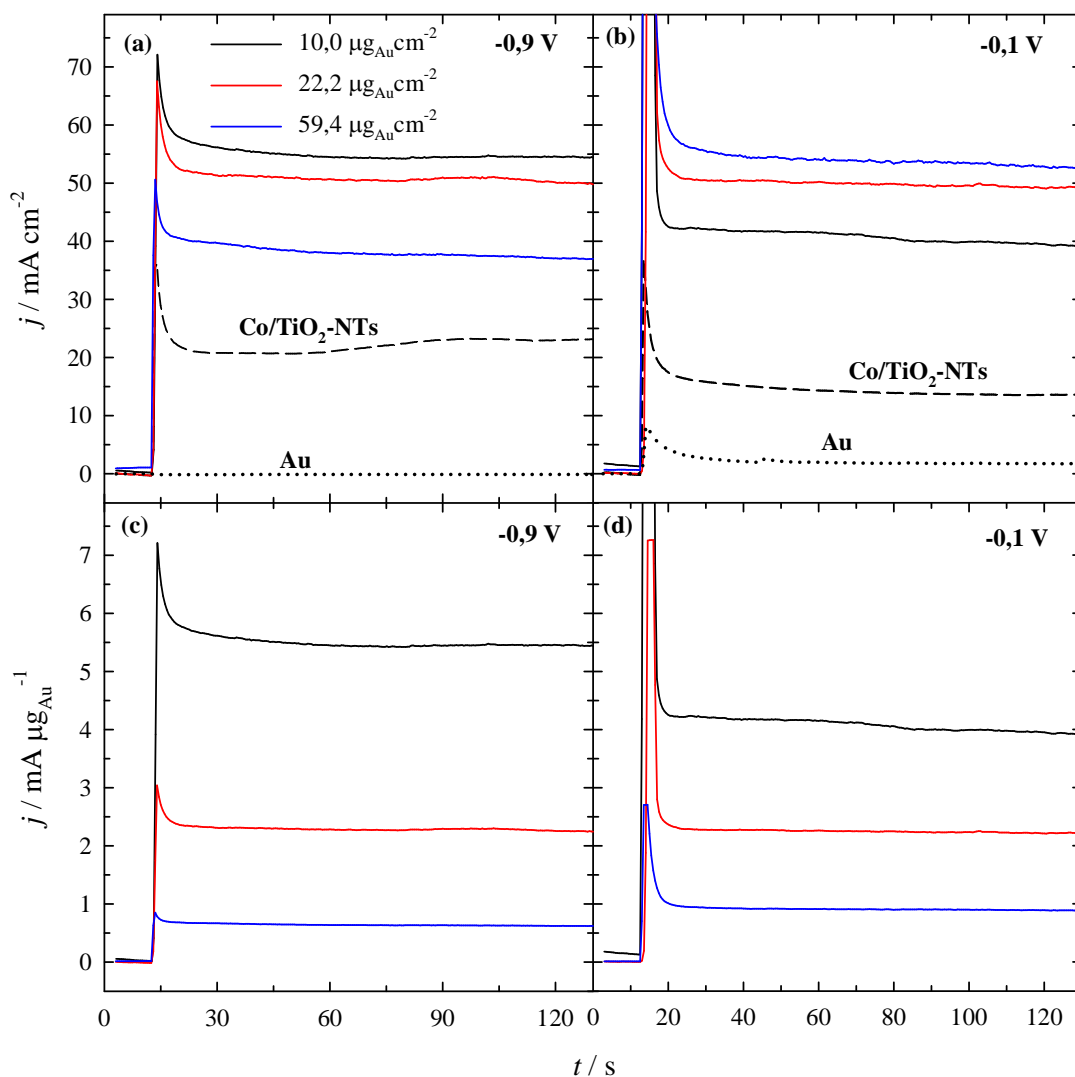
Suformuotų Au(Co)/Ti bei Au(Co)/TiO₂nv katalizatorių stabilumo tyrimai pateikti 30 ir 31 paveiksluose. Palyginimui chronoamperogramos buvo užrašytos ir ant gryno Au, Co/Ti bei Co/TiO₂nv elektrodų. 30 ir 31 paveiksluose pateiktos Au, Co/Ti ir Au(Co)/Ti katalizatorių, turinčių skirtingą Au kiekį, chronoamperogramos, užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, kai $E = -0,9$ (a) ir $E = -0,1$ (b) V, esant 25 °C temperatūrai. Tiek Au(Co)/Ti katalizatorių, tiek gryno Au ar Co/Ti elektrodų atveju chronoamperogramose stebimas srovės kritimas. Eksperimento pabaigoje (po 130 s) srovės tankio vertės, išmatuotos ant Au(Co)/Ti katalizatorių, yra didesnės nei jos yra ant gryno Au ar Co/Ti elektrodų (30 pav.). Au(Co)/Ti katalizatoriai pasižymi didesniu kataliziniu aktyvumu bei stabilumu natrio borohidrido oksidacijos reakcijai nei grynas Au. Srovės tankio vertės, išmatuotos ant Au(Co)/Ti katalizatorių su nusodinto Au kiekiu nuo 4,2 iki $57,6 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$, esant $E = -0,9$ ir $-0,1$ V yra, atitinkamai, apie 94, 44 ir 20 kartų (30 a pav.) ir apie 53, 31 ir 25 kartus (30 b pav.) didesnės nei jos yra ant gryno

Au elektrodo. Didžiausias masės aktyvumas buvo gautas ant Au(Co)/Ti katalizatoriaus, kuriame nusodinto Au įkrova yra $4,2 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ (30 d pav.).



30 pav. Au(Co)/Ti katalizatorių chronoamperogramos $0,05 \text{ M NaBH}_4 + 1 \text{ M NaOH}$ tirpale, kai $E = -0,9$ (a, c) ir $E = -0,1$ (b, d) V, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Au(Co)/TiO₂nv katalizatorių (31 pav.) atveju chronoamperogramose taip pat stebimas srovės kritimas ir eksperimento pabaigoje (po 130 s) srovės tankio vertės, naudojant Au(Co)/TiO₂nv katalizatorius kaip anodus, yra didesnės nei naudojant gryno Au ar Co/TiO₂nv elektrodus (31 pav.). Taip pat, kaip ir Au(Co)/Ti katalizatorių atveju, naudojant Au(Co)/TiO₂nv katalizatorius, išmatuotos srovės tankio vertės, esant $E = -0,9$ (31 a pav.) ir $-0,1 \text{ V}$ (31 b pav.) yra ženkliai didesnės, lyginant su gryno Au.



31 pav. Au(Co)/TiO₂nv katalizatorių chronoamperogramos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, kai $E = -0,9$ (a, c) ir $E = -0,1$ (b, d) V, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

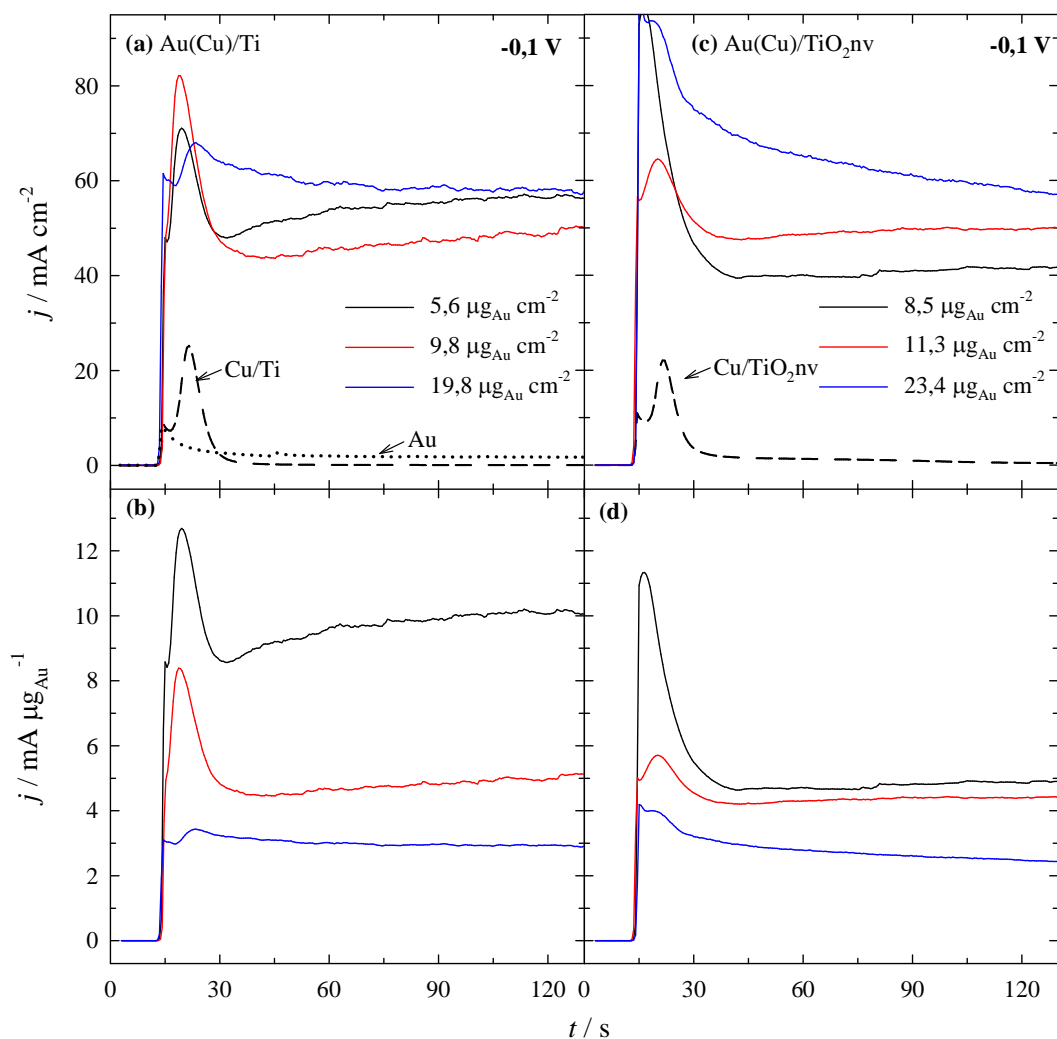
Srovės tankio vertės, išmatuotos esant pastovioms potencialo vertėms $E = -0,9$ (31 a pav.) ir $-0,1 \text{ V}$ (31 b pav.), yra, atitinkamai, apie 75, 69 ir 51 kartą ir 23, 29 ir 31 kartą didesnės ant Au(Co)/TiO₂nv katalizatorių su nusodinto Au kiekiu, atitinkamai, $10,0$, $22,2$ ir $59,4 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ nei srovės tankio vertės, išmatuotos ant gryno Au elektrodo. Taip pat natrio borohidrido oksidacijos srovės tankio vertės, naudojant Au(Co)/TiO₂nv katalizatorius, kuriuose nusodinto Au kiekis yra $10,0$, $22,2$ ir $59,4 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$, yra, atitinkamai, 2,8, 3,6 ir 3,8 karto didesnės nei srovės tankio vertės, naudojant Co/TiO₂nv elektroda (31 pav.).

Normalizavus srovės tankio vertes, pagal nusodinto Au kiekį, didžiausias katalizinis aktyvumas buvo gautas ant Au(Co)/TiO₂nv katalizatoriaus, turinčio 10,0 μg_{Au} cm⁻² lyginant su katalizatoriais, kuriuose nusodinto Au kiekis yra 22,2 ir 59,4 μg_{Au} cm⁻² (31 c, d pav.).

32 paveiksle pateikti suformuotų Au(Cu)/Ti (a, b) bei Au(Cu)/TiO₂nv (c, d) katalizatorių stabilumo tyrimai BH₄⁻ oksidacijos reakcijai. Palyginimui chronoamperogramos buvo užrašytos ir ant gryno Au, Cu/Ti bei Cu/TiO₂nv elektrodų. 32 a ir c paveiksle pateiktos suformuotų katalizatorių, turinčių skirtingą Au kiekį, chronoamperogramos, užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai $E = -0,1$ V. Iš 32 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad tiek gryno Au, tiek Cu/Ti, Au(Cu)/Ti, Cu/TiO₂nv ir Au(Cu)/TiO₂nv elektrodų atveju chronoamperogramose stebimas srovės kritimas laike. Išmatuotos srovės tankio vertės eksperimento pabaigoje (po 130 s) ant Au(Cu)/Ti (32 a, c pav.) ir Au(Cu)/TiO₂nv (32 c, d pav.) katalizatorių yra ženkliai didesnės nei jos yra ant gryno Au, Cu/Ti ar Cu/TiO₂nv elektrodų. Suformuoti Au(Cu)/Ti ir Au(Cu)/TiO₂nv katalizatoriai pasižymi didesniu kataliziniu aktyvumu bei stabilumu natrio borohidrido oksidacijos reakcijai nei grynas Au. Srovės tankio vertės yra apie 33, 29 ir 34 kartus (32 a pav.) didesnės ant Au(Cu)/Ti katalizatorių, su nusodintu Au kiekiu nuo 5,6 iki 19,8 μg_{Au} cm⁻², nei srovės tankio vertės ant gryno Au elektrodo.

Didžiausias masės aktyvumas buvo gautas ant Au(Cu)/Ti katalizatoriaus su nusodintu Au įkrova 5,6 μg_{Au} cm⁻² (32 b pav.).

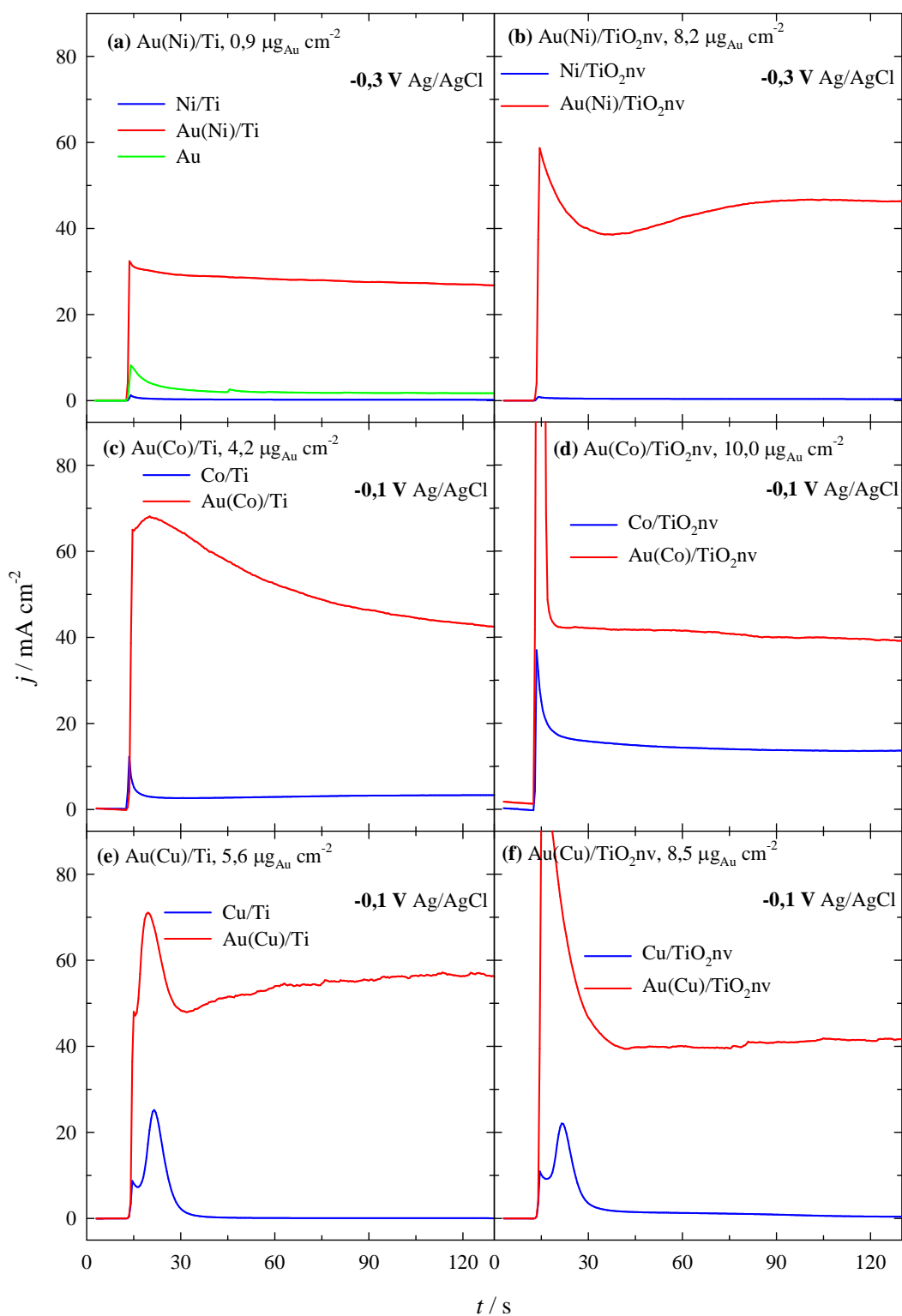
Taip pat kaip ir Au(Cu)/Ti katalizatorių atveju, taip ir naudojant Au(Cu)/TiO₂nv katalizatorius, stebimas didesnis katalizinis aktyvumas bei stabilumas natrio borohidrido oksidacijos reakcijai nei naudojant gryno Au elektrodą. Srovės tankio vertės, išmatuotos esant pastoviai elektrodo potencialo vertei -0,1 V, yra apie 24, 29 ir 33 kartus (32 c pav.) didesnės ant Au(Cu)/TiO₂nv katalizatorių, su nusodintu Au kiekiu nuo 8,5 iki 23,4 μg_{Au} cm⁻², nei srovės tankio vertės ant gryno Au elektrodo.



32 pav. Au(Cu)/Ti (a, b) ir Au(Cu)/TiO₂nv (c, d) katalizatorių chronoamperogramos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, kai $E = -0,1$ V, $T = 25$ °C.

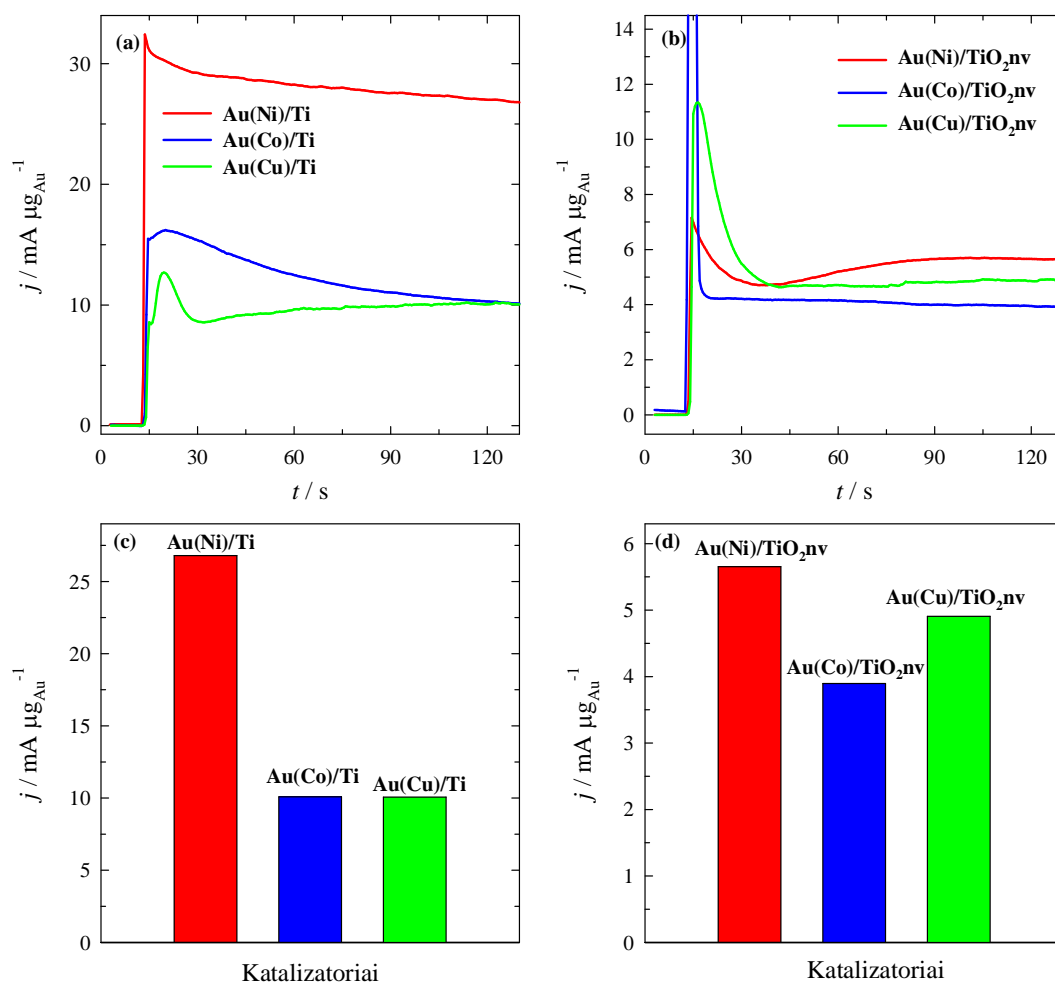
Normalizavus srovės tankio vertes, pagal nusodinto Au kiekį smailėje **A**, didžiausias katalizinis aktyvumas buvo gautas ant Au(Cu)/TiO₂nv katalizatoriaus, turinčio $8,5 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$, t.y. 1,1 ir 2,0 karto didesnės nei ant Au(Cu)/TiO₂nv katalizatoriaus, turinčio $11,3$ ir $23,4 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ (32 d pav.).

33 paveiksle pateiktos palyginamosios chronoamperogramos, užrašytos ant gryno Au, M/Ti, M/TiO₂nv, Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv, kai $M = \text{Ni}$ (a, b), Co (c, d) ir Cu (e, f).



33 pav. Chronoamperogramos, užrašytos ant Au (a, žalia linija), M/Ti, M/TiO₂nv, ir Au(M)/Ti bei Au(M)/TiO₂nv katalizatorių 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, $t = 2$ min, $T = 25$ °C. Au(M)/Ti bei Au(M)/TiO₂nv katalizatoriai gauti įmerkiant M/Ti bei M/TiO₂nv elektrodus į 1 mM HAuCl₄ + 0,1 M HCl tirpalą 0,5 min.

Iš 33 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad išmatuotos didžiausios srovės tankio vertės eksperimento pabaigoje ($t = 2$ min) yra ant Au(Co)/Ti katalizatoriaus ($4,2 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$). Srovės tankio vertės yra 1,3 ir 2,3 karto didesnės ant Au(Co)/Ti nei jos yra ant Au(Cu)/Ti ir Au(Ni)/Ti katalizatorių, kuriuose nusodinto Au įkrova yra, atitinkamai, $5,6 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ ir $0,9 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ (33 a,c,e pav.). Srovės tankio vertės, išmatuotos ant Au(Ni)/TiO₂nv katalizatoriaus ($8,2 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$) yra 1,2 ir 1,1 karto didesnės, lyginant su srovės tankio vertėmis ant Au(Co)/TiO₂nv ir Au(Cu)/TiO₂nv katalizatorių, kuriuose nusodinto Au kiekis yra, atitinkamai, $10,0 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ ir $8,5 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ (33 b,d,f pav.). Chronoamperogramos, normalizuotos pagal nusodinto Au kiekį ($\mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$), esant skirtingam nusodinto metalo pasluoksniui, bei jas atitinkančios stulpelinės diagramos smailėje A pateiktos 34 paveiksle. Normalizavus srovės tankio vertes pagal nusodinto Au kiekį, didžiausias katalizinis aktyvumas buvo ~2,7 karto didesnis ant Au(Ni)/Ti katalizatoriaus nei ant Au(Co)/Ti ir Au(Cu)/Ti katalizatorių (34 a, c pav.). Natrio borohidrido oksidacijos masės aktyvumas yra ~1,5 ir 1,2 karto didesnis (smailėje A) ant Au(Ni)/TiO₂nv katalizatoriaus nei jis yra ant Au(Co)/TiO₂nv ir Au(Cu)/TiO₂nv katalizatorių (34 b, d pav.).



34 pav. Chronoamperogramos, užrašytos ant Au(M)/Ti (a) ir Au(M)/TiO₂nv (b), katalizatorių 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai $E = -0,3$ V (Ag/AgCl) ant Au(Ni)/Ti ir Au(Ni)/TiO₂nv, o $E = -0,1$ V (Ag/AgCl) ant Au(Co)/Ti, Au(Co)/TiO₂nv bei Au(Cu)/Ti ir Au(Cu)/TiO₂nv katalizatorių, $t = 2$ min. Au(M)/Ti bei Au(M)/TiO₂nv katalizatoriai gauti įmerkiant M/Ti bei M/TiO₂nv elektrodus į 1 mM HAuCl₄ + 0,1 M HCl tirpalą 0,5 min. Stulpelinės diagramos tų pačių katalizatorių smaileje A (c, d).

Apibendrinimas

Suformuoti Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv (M = Ni, Co, Cu) katalizatoriai pasižymi kataliziniu aktyvumu natrio borohidrido oksidacijos reakcijai. Didžiausiu kataliziniu aktyvumu pasižymėjo katalizatoriai, kurie buvo suformuoti, naudojant Ni pasluoksnį ant Ti bei TiO₂nv.

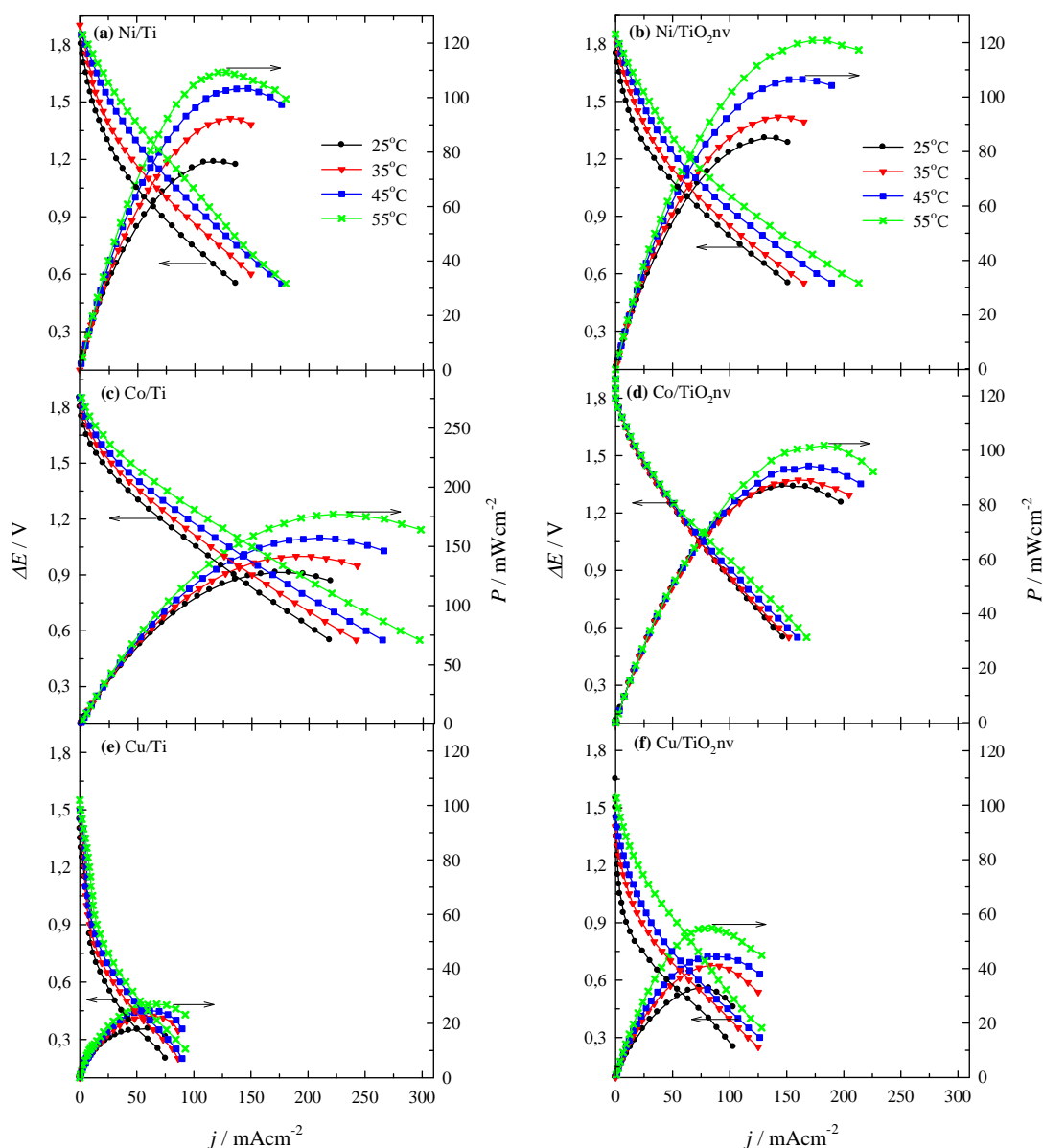
3.6. NaBH₄-H₂O₂ kuro elemente tyrimas

Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv katalizatorių aktyvumas taip pat buvo tiriamas tiesioginiame natrio borohidrido-vandenilio peroksido kuro elemente. Suformuoti Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv katalizatoriai buvo naudojami anodo medžiagomis, o Pt elektrodas – katodo. Anolitu pasirinktas 1 M NaBH₄ + 4 M NaOH tirpalas, o katolitu - 5 M H₂O₂ + 1,5 M HCl. Kuro elemento matavimai buvo atlikti esant 25, 35, 45 ir 55 °C temperatūroms. Dėl BH₄⁻ bei H₂O₂ skilimo, maži vandenilio ir deguonies burbulai dengė tiek anodo, tiek katodo (Pt elektrodas) paviršių.

Celės poliarizacijos ir galios tankio kreivės tiesioginiame NaBH₄-H₂O₂ kuro elemente, naudojant M/Ti ir M/TiO₂nv elektrodus pateiktos 35 paveiksle, o apibendrinti rezultatai 4 lentelėje. Celės įtampa yra apie 1,9 V, naudojant Ni/Ti, Ni/TiO₂nv, Co/Ti ir Co/TiO₂nv elektrodus ir ~1,6 V, naudojant Cu/Ti bei Cu/TiO₂nv elektrodus. Nuo 76 iki 109 mW cm⁻² galios tankio vertės buvo gautos, naudojant Ni/Ti elektrodą, nuo 128 iki 177 mW cm⁻² – Co/Ti elektrodą ir nuo 18 iki 27 mW cm⁻², naudojant Cu/Ti elektrodą, kai temperatūra buvo nuo 25 – 55 °C. Nustatyta, kad didžiausias galios tankis, esant 25 °C temperatūrai, 128 mW cm⁻² buvo gautas, naudojant Co/Ti elektrodą, kai srovės tankis buvo 171 mA cm⁻², o celės įtampa 0,75 V. Gautas galios tankis, naudojant Co/Ti elektrodą yra 1,7 karto ir 7,1 karto didesnis nei galios tankis, gautas naudojant Ni/Ti ir Cu/Ti elektrodus tomis pačiomis sąlygomis (4 lentelė).

Nuo 85 iki 121 mW cm⁻² galios tankio vertės buvo gautos naudojant Ni/TiO₂nv elektrodą, nuo 87 iki 102 mW cm⁻² naudojant Co/TiO₂nv elektrodą ir nuo 33 iki 55 mW cm⁻², naudojant Cu/TiO₂nv elektrodą, kai temperatūra buvo nuo 25 – 55 °C. Didžiausias galios tankis 87 mW cm⁻², esant 25 °C temperatūrai ant TiO₂nv pagrindo, buvo gautas esant Co pasluoksniui, kai srovės tankis buvo 109 mA cm⁻², o celės įtampa 0,8 V. Nusodinus Co pasluoksnį ant Ti pagrindo, gautos galios tankio vertės yra nuo 1,5 iki 1,7 karto didesnės nei ant TiO₂nv pagrindo, kai celės darbinė temperatūra buvo nuo 25

iki 55 °C (35 pav., 4 lentelė). Nustatyti galios tankiai naudojant Ni/TiO₂nv ir Co/TiO₂nv elektrodus yra beveik vienodi ir ~2,6 karto didesni nei galios tankis, gautas, naudojant Cu/TiO₂nv elektrodą tomis pačiomis sąlygomis. Taip pat galime matyti, kad srovės tankio ribos (60-85 mA cm⁻²), kurias būtų galima taikyti KE ant Cu/Ti ar Cu/TiO₂nv elektrodo, yra ženkliai mažesnės nei srovės tankio ribos ant Ni/Ti ir Ni/TiO₂nv (118-173 mA cm⁻²) ar Co/Ti ir Co/TiO₂nv (109-221 mA cm⁻²) elektrodų.



35 pav. Celės poliarizacijos ir galios tankio kreivės tiesioginiame NaBH₄-H₂O₂ kuro elemente, naudojant M/Ti (a,c,e) ir M)/TiO₂nv (b,d,f) elektrodus kaip anodus. Anolitas – 1 M NaBH₄ + 4 M NaOH, katolitas – 5 M H₂O₂ + 1,5 M HCl. Temperatūros nurodytos paveiksle.

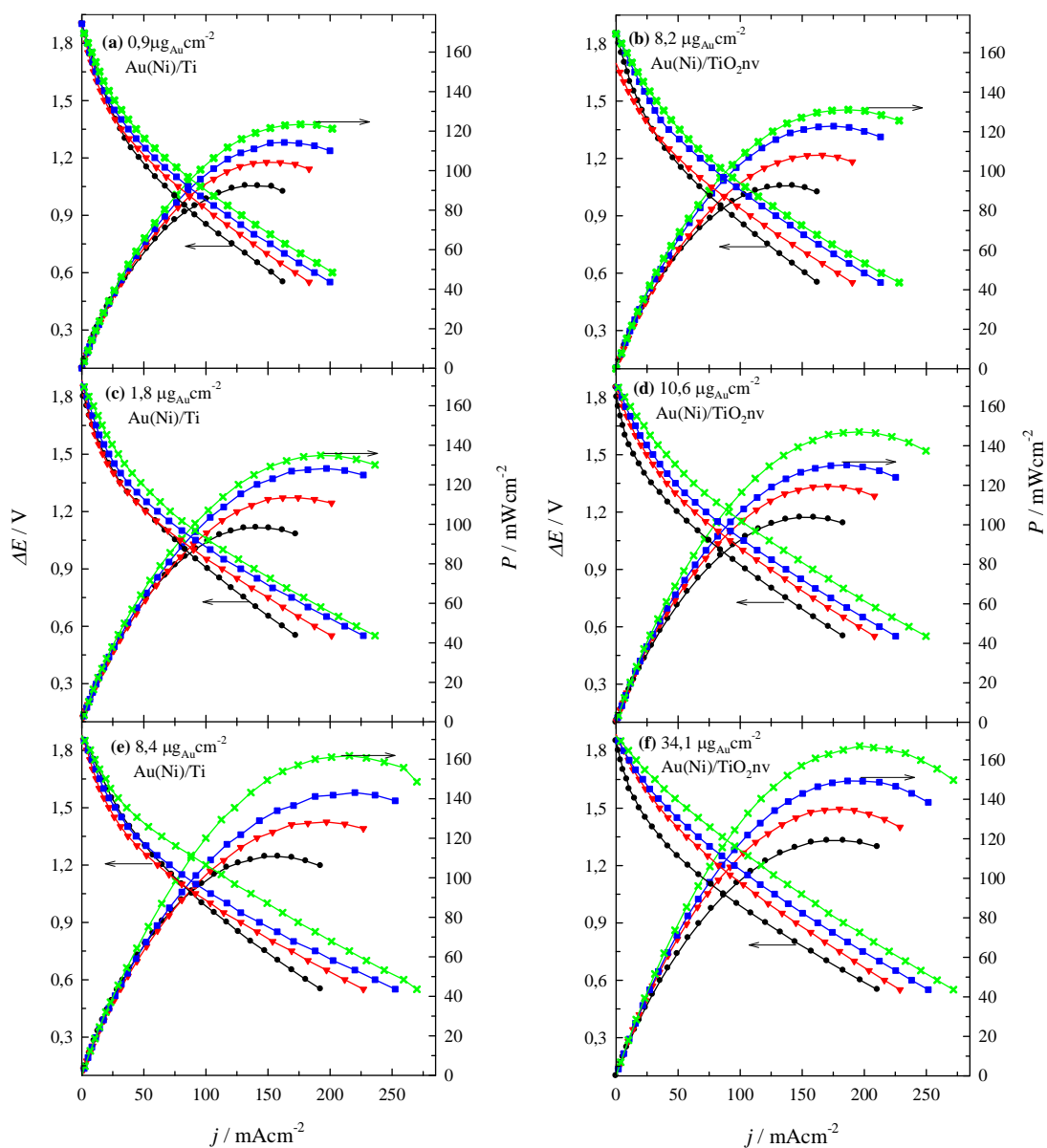
4 lentelė. Tiesioginio NaBH₄-H₂O₂ kuro elemento parametrai, naudojant M/Ti ir M/TiO₂nv anodo katalizatorius, esant skirtingai darbinei temperatūrai.

Katalizatorius	T (°C)	Galios tankis (mW cm ⁻²)	Srovės tankis (mA cm ⁻²)	Celės įtampa (V)
Ni/Ti	25	76,4	117,5	0,65
	35	92,4	131,9	0,70
	45	103,3	147,5	0,70
	55	109,3	128,4	0,85
Ni/TiO ₂ nv	25	85,0	130,6	0,65
	35	92,7	142,5	0,65
	45	106,5	163,7	0,65
	55	120,8	172,5	0,70
Co/Ti	25	128,0	170,6	0,75
	35	141,6	188,7	0,75
	45	157,1	209,3	0,75
	55	177,1	221,2	0,80
Co/TiO ₂ nv	25	87,0	108,7	0,80
	35	89,1	118,7	0,75
	45	94,2	125,6	0,75
	55	101,7	135,6	0,75
Cu/Ti	25	18,0	60,0	0,30
	35	22,7	64,7	0,35
	45	24,6	61,4	0,40
	55	27,0	67,5	0,40
Cu/TiO ₂ nv	25	33,0	73,2	0,45
	35	41,2	82,3	0,50
	45	44,4	80,6	0,55
	55	54,9	84,4	0,65

Tipinės celės poliarizacijos ir galios tankio kreivės tiesioginiame NaBH₄-H₂O₂ kuro elemente, naudojant Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv

katalizatorius su skirtingu nusodinto Au kiekiu, kaip anodo katalizatorius, pateiktos 36, 37 ir 38 paveiksluose, o apibendrinti duomenys pateikti 5, 6 bei 7 lentelėse. Celės įtampa yra apie 1,9 V, naudojant Au(Ni)/Ti, Au(Ni)/TiO₂nv, Au(Co)/Ti ir Au(Co)/TiO₂nv elektrodus ir ~1,6 V, naudojant Au(Cu)/Ti bei Au(Cu)/TiO₂nv katalizatorius. Keliant KE temperatūrą, gaunamos didesnės galios tankio vertės. Galios tankis, naudojant tiek Au(M)/Ti, tiek ir Au(M)/TiO₂nv katalizatorius, yra žymiai didesnis (nuo 1,1 iki 2,8 kartų) nei naudojant M/Ti ar M/TiO₂nv elektrodus. Didžiausios galios tankio vertės esant 25 °C darbinei kuro elemento temperatūrai - 169, 206 ir 224 mW cm⁻² buvo gautos, naudojant Au(Co)/Ti katalizatorius su nusodinto Au įkrova, atitinkamai, 4,2, 16,9 ir 57,6 μg_{Au} cm⁻² (37 a,c,e pav.).

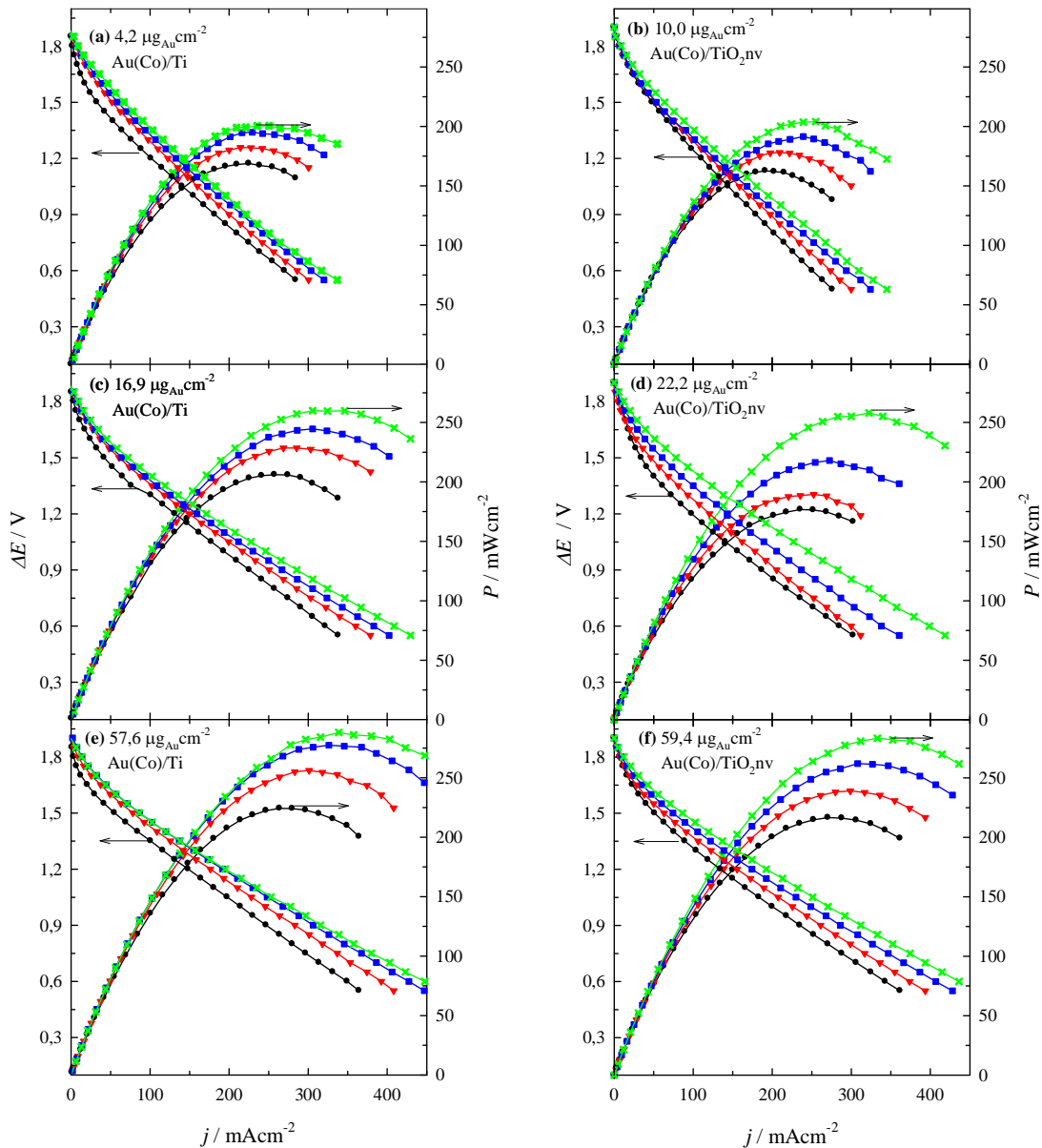
Nustatyta, kad didžiausias galios tankis, esant 25 °C temperatūrai 224 mW cm⁻² buvo gautas, naudojant Au(Co)/Ti katalizatorių su nusodinto Au kiekiu 57,6 μg_{Au} cm⁻², kai srovės tankis buvo 264 mA cm⁻², o celės įtampa 0,85 V (6 lentelė). Apskaičiuota galios tankio vertė yra šiek tiek didesnė nei galios tankio vertė, gauta ant Au(Co)/TiO₂nv katalizatoriaus su nusodinto Au kiekiu 59,4 μg_{Au} cm⁻². 2, 1,9, 7,7 ir 4,3 kartus didesnės apskaičiuotos galios tankio vertės buvo gautos, naudojant Au(Co)/Ti katalizatorių su nusodintu Au kiekiu 57,6 μg_{Au} cm⁻² nei galios tankio vertės, gautos naudojant, atitinkamai, Au(Ni)/Ti katalizatorių su nusodinto Au kiekiu 8,4 μg_{Au} cm⁻², Au(Ni)/TiO₂nv katalizatorių su nusodinto Au kiekiu 34,1 μg_{Au} cm⁻², Au(Cu)/Ti katalizatorių su nusodinto Au kiekiu 19,8 μg_{Au} cm⁻², Au(Cu)/TiO₂nv katalizatorių su nusodinto Au kiekiu 23,4 μg_{Au} cm⁻². Au(Cu)/Ti ir Au(Cu)/TiO₂nv katalizatorių atveju, srovės tankio ribos (59-153 mA cm⁻²), kurias būtų galima taikyti KE, norint gauti didžiausias galios tankio vertes, yra ženkliai mažesnės nei srovės tankio ribos ant Au(Ni)/Ti, Au(Ni)/TiO₂nv (132-216 mA cm⁻²) ar Au(Co)/Ti ir Au(Co)/TiO₂nv (225-339 mA cm⁻²) katalizatorių.



36 pav. Celės poliarizacijos ir galios tankio kreivės tiesioginiame $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ kuro elemente, naudojant Au(Ni)/Ti (a,c,e) ir Au(Ni)/TiO₂nv (b,d,f), su skirtingu Au kiekiu, anodo katalizatorius. Anolitas – 1 M NaBH_4 + 4 M NaOH, katolitas – 5 M H_2O_2 + 1,5 M HCl. Temperatūros nurodytos paveiksle.

5 lentelė. Tiesioginio $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ kuro elemento parametrai, naudojant Au(Ni)/Ti ir $\text{Au(Ni)/TiO}_2\text{nv}$ anodo katalizatorius, esant skirtingai darbinei temperatūrai.

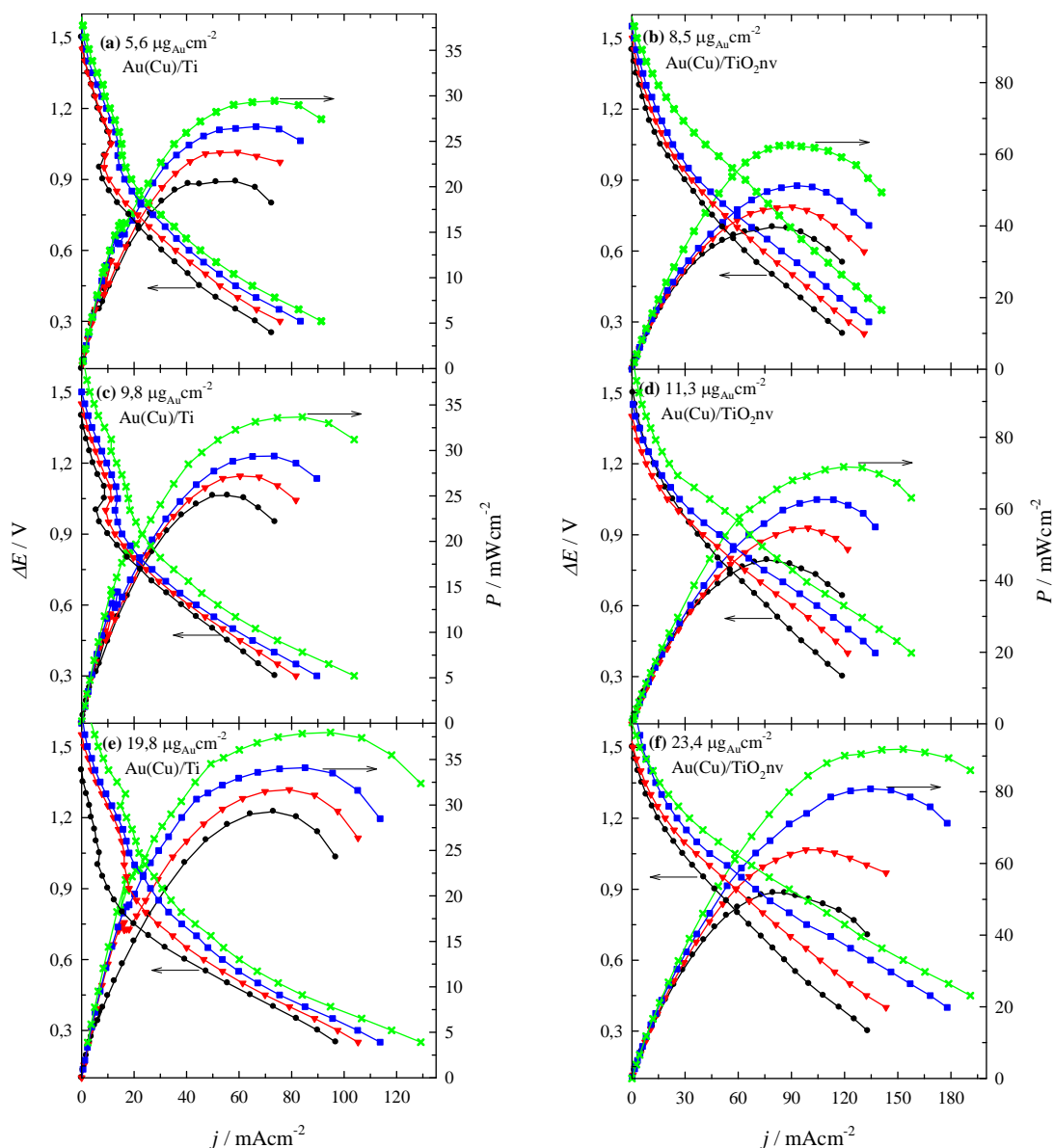
Katalizatorius	Nusodinto Au kiekis ($\mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Galios tankis (mW cm^{-2})	Srovės tankis (mA cm^{-2})	Celės įtampa (V)	Specifinis galios tankis ($\text{mW } \mu\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$)
Au(Ni)/Ti	0,9	25	92,3	131,8	0,70	102,6
		35	104,2	148,7	0,70	115,8
		45	114,3	163,1	0,70	127,0
		55	123,5	176,2	0,70	137,2
	1,8	25	98,3	140,4	0,70	54,6
		35	113,4	174,3	0,65	63,0
		45	128,2	197,2	0,65	71,2
		55	134,9	192,5	0,70	74,9
	8,4	25	110,7	158,1	0,70	13,2
		35	128,2	197,2	0,65	15,3
		45	143,1	220,0	0,65	17,0
		55	161,8	215,6	0,75	19,3
$\text{Au(Ni)/TiO}_2\text{nv}$	8,2	25	92,6	142,3	0,65	11,3
		35	108,1	166,2	0,65	13,2
		45	122,8	175,3	0,70	15,0
		55	131,1	187,2	0,70	16,0
	10,6	25	103,8	148,1	0,70	9,8
		35	119,5	170,6	0,70	11,3
		45	130,2	185,9	0,70	12,3
		55	147,0	195,9	0,75	13,9
	34,1	25	119,1	183,1	0,65	3,5
		35	135,1	180,0	0,75	4,0
		45	149,3	186,5	0,80	4,4
		55	166,9	196,2	0,85	4,9



37 pav. Celės poliarizacijos ir galios tankio kreivės tiesioginiame $NaBH_4-H_2O_2$ kuro elemente, naudojant Au(Co)/Ti (a,c,e) ir Au(Co)/TiO₂nv (b,d,f), su skirtingu Au kiekiu, anodo katalizatorius. Anolitas – 1 M $NaBH_4$ + 4 M NaOH, katolitas – 5 M H_2O_2 + 1,5 M HCl. Temperatūros nurodytos paveiksle.

6 lentelė. Tiesioginio $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ kuro elemento parametrai, naudojant $\text{Au}(\text{Co})/\text{Ti}$ ir $\text{Au}(\text{Co})/\text{TiO}_2\text{nv}$ anodo katalizatorius, esant skirtingai darbinei temperatūrai.

Katalizatorius	Nusodinto Au kiekis ($\mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Galios tankis (mW cm^{-2})	Srovės tankis (mA cm^{-2})	Celės įtampa (V)	Specifinis galios tankis ($\text{mW } \mu\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$)
$\text{Au}(\text{Co})/\text{Ti}$	4,2	25	168,8	225,0	0,75	40,2
		35	182,3	214,3	0,85	43,4
		45	195,1	229,3	0,85	46,5
		55	200,6	250,6	0,80	47,8
	16,9	25	206,1	257,5	0,80	12,2
		35	228,6	285,6	0,80	13,5
		45	244,6	305,6	0,80	14,5
		55	259,9	305,6	0,85	15,4
	57,6	25	224,3	263,7	0,85	3,9
		35	256,2	301,2	0,85	4,5
		45	277,5	326,2	0,85	4,8
		55	288,1	338,7	0,85	5,0
$\text{Au}(\text{Co})/\text{TiO}_2\text{nv}$	10,0	25	162,6	191,2	0,85	16,3
		35	178,0	209,3	0,85	17,8
		45	191,5	239,3	0,8	19,2
		55	204,0	254,9	0,8	20,4
	22,2	25	176,8	235,6	0,75	8,0
		35	189,5	252,4	0,75	8,5
		45	218,1	272,4	0,8	9,8
		55	258,1	322,4	0,8	11,6
	59,4	25	216,6	270,6	0,8	3,7
		35	239,1	298,7	0,8	4,0
		45	262,0	308,0	0,85	4,4
		55	283,3	333,0	0,85	4,8



38 pav. Celės poliarizacijos ir galios tankio kreivės tiesioginiame $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ kuro elemente, naudojant Au(Cu)/Ti (a,c,e) ir Au(Cu)/TiO₂nv (b,d,f), su skirtingu Au kiekiu, anodo katalizatorius. Anolitas – 1 M NaBH_4 + 4 M NaOH , katolitas – 5 M H_2O_2 + 1,5 M HCl . Temperatūros nurodytos paveiksle.

7 lentelė. Tiesioginio NaBH₄-H₂O₂ kuro elemento parametrai, naudojant Au(Cu)/Ti ir Au(Cu)/TiO₂nv anodo katalizatorius, esant skirtingai darbinei temperatūrai.

Katalizatorius	Nusodinto Au kiekis (μg _{Au} cm ⁻²)	T (°C)	Galios tankis (mW cm ⁻²)	Srovės tankis (mA cm ⁻²)	Celės įtampa (V)	Specifinis galios tankis (mW μg _{Au} ⁻¹)
Au(Cu)/Ti	5,6	25	20,6	58,7	0,35	3,7
		35	23,8	59,4	0,40	4,3
		45	26,6	66,4	0,40	4,8
		55	29,4	73,5	0,40	5,3
	9,8	25	25,1	55,6	0,45	2,6
		35	27,2	60,4	0,45	2,8
		45	29,4	73,4	0,40	3,0
		55	33,7	84,1	0,40	3,4
	19,8	25	29,3	73,1	0,40	1,5
		35	31,7	79,1	0,40	1,6
		45	34,1	85,1	0,40	1,7
		55	38,0	94,8	0,40	1,9
Au(Cu)/TiO ₂ nv	8,5	25	39,7	79,3	0,50	4,7
		35	45,3	90,5	0,50	5,3
		45	51,3	93,1	0,55	6,0
		55	62,6	89,4	0,70	7,4
	11,3	25	45,8	76,2	0,60	4,1
		35	54,7	99,4	0,55	4,8
		45	62,6	104,3	0,60	5,5
		55	71,7	119,5	0,60	6,3
	23,4	25	51,8	79,7	0,65	2,2
		35	63,8	98,1	0,65	2,7
		45	80,8	134,7	0,60	3,5
		55	91,9	153,1	0,60	3,9

Norint įvertinti suformuotų katalizatorių aktyvumą tarpusavyje, galios tankio vertės buvo normalizuotos pagal nusodinto Au kiekį katalizatoriuje kiekvienoje tirtoje temperatūroje. Nustatyta, kad gaunama specifinė galia yra nuo 13,2 iki 102,6 $\text{mW}\mu\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$ esant 25 °C temperatūrai ir nuo 19,3 iki 137,2 $\text{mW}\mu\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$ esant 55 °C temperatūrai, naudojant Au(Ni)/Ti katalizatorius. Didžiausias specifinis galios tankis 137,2 $\text{mW}\mu\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$ buvo gautas esant 55 °C temperatūrai ir naudojant Au(Ni)/Ti katalizatorių su nusodinto Au kiekiu 0,9 $\mu\text{g}_{\text{Au}}\text{cm}^{-2}$, kai srovės tankis buvo 176 mAcm^{-2} , o celės įtampa 0,70 V. Apskaičiuotas specifinis galios tankis, esant skirtingam nusodinto Au kiekiui bei 25 °C temperatūrai ant Au(Ni)/TiO₂nv katalizatorių yra nuo 3,5 iki 11,3 $\text{mW}\mu\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$, ant Au(Co)/Ti katalizatorių – nuo 3,9 iki 40,2 $\text{mW}\mu\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$, ant Au(Co)/TiO₂nv katalizatorių – nuo 3,7 iki 16,3 $\text{mW}\mu\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$, ant Au(Cu)/Ti katalizatorių – nuo 1,5 iki 3,7 $\text{mW}\mu\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$ ir ant Au(Cu)/Ti katalizatorių – nuo 2,2 iki 4,7 $\text{mW}\mu\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$.

Apibendrinimas

Remiantis atliktais katalizatorių testavimo eksperimentais laboratoriniame NaBH₄-H₂O₂ kuro elemento prototipe suformuoti Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv (M = Ni, Co, Cu) katalizatoriai yra perspektyvios medžiagos ir gali būti naudojamos anodais tiesioginiuose natrio borohidrido kuro elementuose. Nustatyta, kad išmatuotas didžiausias NaBH₄-H₂O₂ kuro elemento prototipe galios tankis 25 °C temperatūroje yra 224,3 mWcm^{-2} , naudojant Au(Co)/Ti katalizatorių, su nusodinto Au įkrova 57,6 $\mu\text{g}\text{cm}^{-2}$, o specifinis galingumas yra 102,6 $\text{mW}\mu\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$, naudojant kaip anodą Au(Ni)/Ti katalizatorių su nusodinto Au įkrova 0,9 $\mu\text{g}\text{cm}^{-2}$.

IŠVADOS

1. Cheminio nusodinimo bei galvaninio pakeitimo metodu formuojant Au-M (M = Ni, Co, Cu) katalizatorius, nusodinamus ant Ti ir Ti, padengto TiO₂ nanovamzdeliais, pagrindų nustatyta, kad:

a) efektyvių katalizatorių formavimui, Au nanodalelių imobilizavimui ant Ti ir TiO₂nv paviršiaus turi būti nusodinamas apie 0,2-0,4 μm storio Ni pasluoksnis, ~0,5-1,1 μm storio Co pasluoksnis ir apie 1,5 μm storio Cu pasluoksnis;

b) optimalus imersinio Au nusodinimo laikas – 0,5-5 min. Suformuotuose Au(M)/Ti bei Au(M)/TiO₂nv katalizatoriuose nusodintų Au nanodalelių dydis yra nuo 10-100 nm, o nusodinto Au įkrova yra 0,9-59,4 μg_{Au} cm⁻².

2. Sukurti Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv katalizatoriai pasižymi itin dideliu elektrokataliziniu aktyvumu natrio borohidrido oksidacijos reakcijai, palyginus su jų elektrokataliziniu aktyvumu ant gryno Au, M/Ti ir M/TiO₂nv elektrodų. Natrio borohidrido oksidacijos srovės tankio vertės, išmatuotos ant Au(M)/Ti katalizatorių, su nusodinto Au įkrova nuo 0,9 iki 57,6 μg_{Au} cm⁻², ir Au(M)/TiO₂nv katalizatorių, su nusodinto Au įkrova 8,2 – 59,4 μg_{Au} cm⁻², yra apie 7-16 kartų didesnės nei ant gryno Au elektrodo. Didžiausiu masės aktyvumu (140 mA μg_{Au}⁻¹) natrio borohidrido oksidacijos reakcijai pasižymėjo Au(Ni)/Ti katalizatorius, su nusodinto Au kiekiu 0,9 μg_{Au} cm⁻².

3. Atlikti perspektyvių Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv katalizatorių testavimo eksperimentai laboratoriniame NaBH₄-H₂O₂ kuro elemento prototipe. Nustatyta, kad išmatuotas didžiausias NaBH₄-H₂O₂ kuro elemento prototipe galios tankis 25 °C temperatūroje yra 224,3 mW cm⁻², panaudojant Au(Co)/Ti katalizatorių su nusodinto Au įkrova 57,6 μg cm⁻², o specifinis galingumas yra 102,6 mW μg_{Au}⁻¹, panaudojus kaip anodą Au(Ni)/Ti katalizatorių su nusodinto Au įkrova 0,9 μg cm⁻².

4. Suformuoti Au(M)/Ti ir Au(M)/TiO₂nv katalizatoriai yra perspektyvios medžiagos ir gali būti naudojamos anodais tiesioginiuose natrio borohidrido kuro elementuose.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. C. Rayment, S. Sherwin, *Introduction to Fuel Cell*, University of Notre Dame, USA, p. 156, 2003.
2. J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd, p. 433, 2003.
3. *Fuel Cell Handbook*, 7th ed., EG&G Technical Services, Inc., Morgantown, West Virginia, p. 427, 2004.
4. G. Behmenyar, A. N. Akın, *Investigation of carbon supported Pd–Cu nanoparticles as anode catalysts for direct borohydride fuel cell*, *J. Power Sources* 249 (2014) 239–246.
5. J. Ma, N. A. Choudhury, Y. Sahai, *A comprehensive review of direct borohydride fuel cells*, *Renew. Sustain. Energy. Rev.* 14 (2010) 183–99.
6. I. Merino-Jiménez, C. P. de León, A. Shah, F. Walsh, *Developments in direct borohydride fuel cells and remaining challenges*, *J. Power Sources* 219 (2012) 339–57.
7. L. Tamašauskaitė -Tamašiūnaitė, A. Radomskis, K. Antanavičiūtė, J. Jablonskienė, A. Balčiūnaitė, A. Žielienė, L. Naruškevičius, R. Kondrotas, E. Norkus, *Graphene supported platinum-cobalt nanocomposites as electrocatalysts for borohydride oxidation*, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 4282-4290.
8. F. Yang, K. Cheng, K. Ye, X. Wei, X. Xiao, F. Guo, G. Wang, D. Cao, *High performance of Au nanothorns supported on Ni foam substrate as the catalyst for NaBH₄ electrooxidation*, *Electrochim Acta* 115 (2014) 311–316.
9. H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, *The preparation of sodium borohydride by the high temperature reaction of sodium hydride with borate esters*, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 205-209.
10. G. Broja, W. Schlabacher, *Process for the production of alkali metal borohydrides*, DE Patent 1108670, 1959.
11. F. Schubert, K. Lang, W. Schlabacher, *Process for the production of borohydrides*, DE Patent 1067005, 1959.

12. R. C. Wade, In *Specialty Inorganic Chemicals*, Thompson, R., Ed.; Royal Society of Chemistry: London, 1981, 25-57.
13. Y. Wu, M. T. Kelly, J. V. Ortega, Review of Chemical Processes for the Synthesis of Sodium Borohydride, Millennium Cell Inc., 2004.
14. A. Roine, *HSC Chemistry: v5.0*, Outokompu Research Oy: Pori, 2004.
15. L. Banfi, E. Narisano, R. Riva, N. Stiasni, M. Hiersemann, *Sodium Borohydride*, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* (Ed: L. Paquette) 2004, J. Wiley & Sons, New York.
16. N. A. A. Rusman, M. Dahari, *A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications*, Int. J. Hydrogen Energy 41 (2016) 12108 – 12126.
17. M. V. Mirkin, A. J. Bard, *Voltammetric method for the determination of borohydride concentration in alkaline aqueous solutions*, Anal. Chem. 63 (1991) 532-533.
18. M. V. Mirkin, H. Yang, A. J. Bard, *Borohydride oxidation at a gold electrode*, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2212-2217.
19. E. Gyenge, *Electrooxidation of borohydride on platinum and gold electrodes: implications for direct borohydride fuel cells*, Electrochim. Acta 49 (2004) 965-978.
20. K. Wang, J. Lu, L. Zhuang, *Direct determination of diffusion coefficient for borohydride anions in alkaline solutions using chronoamperometry with spherical Au electrodes*, J. Electroanal. Chem. 585 (2005) 191-196.
21. H. Cheng, K. Scott, *Determination of kinetic parameters for borohydride oxidation on a rotating Au disk electrode*, Electrochim. Acta 51 (2006) 3429-3433.
22. M. Chatenet, F. Micoud, I. Roche, E. Chainet, *Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium hydroxide electrolyte. Part I. BH₄⁻ electro-oxidation on Au and Ag catalysts*, Electrochim. Acta 51 (2006) 5459-5467.

23. M. H. Atwan, C. L. B. Macdonald, D. O. Northwood, E. L. Gyenge, *Colloidal Au and Au-alloy catalysts for direct borohydride fuel cells: electrocatalysis and fuel cell performance*, J. Power Sources 158 (2006) 36-44.
24. H. Çelikkan, M. Şahin, M. L. Aksu, T. N. Veziroğlu, *The investigation of the electrooxidation of sodium borohydride on various metal electrodes in aqueous basic solution*, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 588-593.
25. A. Vaškėlis, R. Tarozaitė, A. Jagminienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, R. Juškėnas, M. Kurtinaitienė, *Gold nanoparticles obtained by Au(III) reduction with Sn(II): preparation and electrocatalytic properties in oxidation of reducing agents*, Electrochim. Acta 53 (2007) 407-416.
26. F. A. Coowar, G. Vitins, G. O. Mepsted, S. C. Waring, J. A. Horsfall, *Electrochemical oxidation of borohydride at nano-gold-based electrodes: application in direct borohydride fuel cells*, J. Power Sources 175 (2008) 317-324.
27. P. Krishan, T.-H. Yang, S. G. Advani, A. K. Prasad, *Rotating ring-disk electrode (RRDE) investigation of borohydride electro-oxidation*, J. Power Sources 182 (2008) 106-111.
28. G. Rostamikia, M. J. Janik, *Borohydride oxidation over Au(111): a first-principles mechanistic study relevant to direct borohydride fuel cells*, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) B86-B92.
29. M. Chatenet, M. B. Molina-Concha, J. -P. Diard, *First insights into the borohydride oxidation reaction mechanism on gold by electrochemical impedance spectroscopy*, Electrochim. Acta 54 (2009) 1687-1693.
30. D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, *Determination of kinetic and diffusional parameters for sodium borohydride oxidation on gold electrodes*, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) F67-F74.
31. J. Wei, X. Wang, Y. Wang, Q. Chen, F. Pei, Y. Wang, *Investigation of carbon-supported Au hollow nanospheres as electrocatalyst for electrooxidation of sodium borohydride*, Int. J. Hydrogen Energy 34 (2009) 3360-3366.

32. D. A. Finkelstein, N. D. Mota, J. L. Cohen, H. D. Abruna, *Rotating disk electrode (RDE) investigation of BH_4^- and BH_3OH^- electro-oxidation at Pt and Au: implications for BH_4^- fuel cells*, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 19700-19712.
33. M. Chatenet, F. H. B. Lima, E. A. Ticianelli, *Gold is not a Faradaic-efficient borohydride oxidation electrocatalyst: an online electrochemical mass spectrometry study*, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) B697-B704.
34. D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, *Cyclic voltammetry investigation of borohydride oxidation at a gold electrode*, Electrochim. Acta 55 (2010) 6775-6781.
35. G. Parrour, M. Chatenet, J. -P. Diard, *Electrochemical impedance spectroscopy study of borohydride oxidation reaction on gold-towards a mechanism with two electrochemical steps*, Electrochim. Acta 55 (2010) 9113-9124.
36. S. U. Karabiberoglu, L. Pelit, B. Gelmez, Z. Dursun, *Electrocatalytic oxidation of sodium borohydride on metal ad-atom modified Au(111) single crystal electrodes in alkaline solution*, Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 12678-12685.
37. P. He, Y. Wang, X. Wang, F. Pei, H. Wang, L. Liu, L. Yi, *Investigation of carbon supported Au–Ni bimetallic nanoparticles as electrocatalyst for direct borohydride fuel cell*, J. Power Sources 196 (2011)1042 – 1047.
38. P. He, X. Wang, Y. Liu, L. Yi, X. Liu, *Reverse micelle synthesis of AuNi alloy as electrocatalyst of borohydride oxidation*, Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 1254 – 1262.
39. F. H. B. Lima, A. M. Pasqualetti, M. B. Molina Concha, M. Chatenet, E. A. Ticianelli, *Borohydride electrooxidation on Au and Pt electrodes*, Electrochim. Acta 84 (2012) 202-212.
40. D. A. Finkelstein, C. D. Letcher, D. J. Jones, L. M. Sandberg, D. J. Watts, H. D. Abruna, *Self-poisoning during BH_4^- oxidation at Pt and Au, and in situ poison removal procedures for BH_4^- fuel cells*, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 1571-1581.

41. A. Igaszak, D. C. W. Kannangara, V. W. S. Lam, L. Gyenge, *Borohydride electro-oxidation on gold investigated by electrochemical quartz crystal microbalance*, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) H47-H53.
42. Z. Jusys, R. J. Behm, *Borohydride electrooxidation over Pt/C, AuPt/C and Au/C catalysts: partial reaction pathways and mixed potential formation*, Electrochem. Commun. 60 (2015) 9-12.
43. A. Leelavathi, R. Ahmad, A. K. Singh, G. Madras, N. Ravishankar, *Graphene-oxide-supported ultrathin Au nanowires: efficient electrocatalysts for borohydride oxidation*, Chem. Commun. 51 (2015) 16856-16859.
44. R. Valiollahi, R. Ojani, J. -B. Raoof, *Gold nano-cages on graphene support for sodium borohydride electrooxidation*, Electrochim. Acta 191 (2016) 230-236.
45. B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda, *Electrocatalysts for the anodic oxidation of borohydrides*, Electrochim. Acta 49 (2004) 3097-3105.
46. X. Geng, H. Zhang, W. Ye, Y. Ma, H. Zhong, *Ni-Pt/C as anode electrocatalyst for a direct borohydride fuel cell*, J. Power Sources, 185 (2008) 627 – 632.
47. A. Tegou, S. Papadimitriou, I. Mintsouli, S. Armyanov, E. Valova, G. Kokkinidis, S. Sotiropoulos, *Rotating disc electrode studies of borohydride oxidation at Pt and bimetallic Pt-Ni and Pt-Co electrodes*, Catal. Today 170 (2011) 126 – 133.
48. S. M. Lee, J. H. Kim, H. H. Lee, P. S. Lee, J. Y. Lee, *The characterization of an alkaline fuel cell that uses hydrogen storage alloys*, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A603 – A606.
49. A. K. Shukla, S. Venugopalan, B. Hariprakash, *Nickel-based rechargeable batteries*, J. Power Sources 100 (2001)125 – 148.
50. N. A. Choudhury, R. K. Raman, S. Sampath, A. K. Shukla, *An alkaline direct borohydride fuel cell with hydrogen peroxide as oxidant*, J. Power Sources, 143 (2005) 1 – 8.
51. B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda, *Anodic oxidation of alkali borohydrides catalyzed by nickel*, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A398 – A402.

52. S. C. Amendola, P. Onnerud, M. T. Kelly, P. J. Petillo, S. L. Sharp-Goldman, M. Binder, *A novel high power density borohydride-air cell*, J. Power Sources, 84 (1999) 130 – 133.
53. R. X. Feng, H. Dong, Y. D. Wang, X. P. Ai, Y. L. Cao, H. X. Yang, *A simple and high efficient direct borohydride fuel cell with MnO₂-catalyzed cathode*, Electrochem. Comm. 7 (2005)449 – 452.
54. E. Gyenge, M. Atwan, D. Northwood, *Electrocatalysis of borohydride oxidation on colloidal Pt and Pt-alloys (Pt-Ir, Pt-Ni, and Pt-Au) and application for direct borohydride fuel cell anodes*, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A150 – A158.
55. M. H. Atwan, D. O. Northwood, E. L. Gyenge, *Evaluation of colloidal Os and Os-Alloys (Os-Sn, Os-Mo and Os-V) for electrocatalysis of methanol and borohydride oxidation*, Int. J. Hydrogen Energy 30 (2005) 1323 – 1331.
56. B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda, *A study on performance stability of the passive direct borohydride fuel cell*, J. Power Sources 185 (2008) 1257 – 1261.
57. D. Duan, S. Liu, Y. Sun, *Analysis of the kinetics of borohydride oxidation in Cu anode for direct borohydride fuel cell*, J. Power Sources 210 (2012) 198–203.
58. D. Duan, H. Liu, Q. Wang, Y. Wang, S. Liu, *Kinetics of sodium borohydride direct oxidation on carbon supported Cu-Ag bimetallic nanocatalysts*, Electrochimica Acta 198 (2016) 212–219.
59. M. H. Loghmani, A. F. Shojaei, M. Khakzad, *Hydrogen generation as a clean energy through hydrolysis of sodium borohydride over Cu-Fe-B nano powders: effect of polymers and surfactants*, Energy 126 (2017) 830–840.
60. S. Eugenio, U. B. Demirci, T. M. Silva, M. J. Carmezim, M. F. Montemor, *Copper-cobalt foams as active and stable catalysts for hydrogen release by hydrolysis of sodium borohydride*, Int. J. Hydrogen Energy 41 (2016) 8483-8448.
61. M. Aydin, A. Hasimoglu, O. K. Ozdemir, *Kinetic properties of Cobalt-Titanium-Boride (Co-Ti-B) catalysts for sodium borohydride hydrolysis reaction*, Int. J. Hydrogen Energy 41 (2016) 239-248.

62. S. Saha, S. Ganguly, D. Banerjee, K. Kargupta, *Novel bimetallic grapheme-cobalt-nickel (G-Co-Ni) nano-ensemble electrocatalyst for enhanced borohydride oxidation*, Int. J. Hydrogen Energy 40 (2015) 1760-1773.
63. M. Zhiani, I. Mohammadi, *Performance study of passive and active direct borohydride fuel cell employing a commercial Pd decorated Ni-Co/C anode catalyst*, Fuel 166 (2016) 517-525.
64. O. Sahin, D. Kılınc, C. Saka, *Bimetallic Co-Ni based complex catalyst for hydrogen production by catalytic hydrolysis of sodium borohydride with an alternative approach*, J. Energy Institute 89 (2016) 617-626.
65. R. Jamard, A. Latour, J. Salomon, P. Capron, A. Martinent-Beaumont, *Study of fuel efficiency in a direct borohydride fuel cell*, J. Power Sources 176 (2008) 287 – 292.
66. G. J. Wang, Y. Z. Gao, Z. B. Wang, C. Y. Du, J. J. Wang, G. P. Yin, *Investigation of PtNi/C anode electrocatalysts for direct borohydride fuel cell*, J. Power Sources 195 (2010) 185 – 189.
67. M.G. Hosseini, R. Mahmoodi, *The comparison of direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell performance with membrane electrode assembly prepared by catalyst coated membrane method and catalyst coated gas diffusion layer method using Ni@Pt/C as anodic catalyst*, Int. J. Hydrogen Energy 42 (2017) 10363-10375.
68. R. X. Feng, H. Dong, Y. L. Cao, X. P. Ai, H. X. Yang, *AgNi-catalyzed anode for direct borohydride fuel cells*, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 4544 – 4549.
69. D. Miliauskas, R. Tarozaitė, L. Tamašauskaitė Tamašiūnaitė, *Investigation of borohydride oxidation at ultrafine gold layer supported on nickel*, Materials science – Medžiagotyra 14 (2008) 20 – 22.
70. D. Cao, Y. Gao, G. Wang, R. Miao, Y. Liu, *A direct NaBH₄-H₂O₂ fuel cell using Ni foam supported Au nanoparticles as electrodes*, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 807 – 813.

71. X. Wang, S. Sun, Z. Huang, H. Zhang, S. Zhang, Preparation and catalytic activity of PVP-protected Au/Ni bimetallic nanoparticles for hydrogen generation from hydrolysis of basic NaBH₄ solution, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 905-9016.
72. D. Duan, J. Liang, H. Liu, X. You, H. Wei, G. Wei, S. Liu, The effective carbon supported core-shell structure of Ni@Au catalysts for electro-oxidation of borohydride, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 488-500.
73. L. Yi, Y. Song, X. Liu, X. Wang, G. Zou, P. He, W. Yi, High activity of Au-Cu/C electrocatalyst as anodic catalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 15775-15782.
74. Z. Sukackienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, V. Pakštas, A. Selskis, M. Skapas, E. Norkus, Development of new Au/Co/Cu and Au/CoB/Cu catalysts and studies of their catalytic activity, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) H734-H745.
75. S. Li, L. Wang, J. Chu, H. Zhu, Y. Chen, Y. Liu, Investigation of Au@Co-B nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 8583-8588.
76. A. E. Sanli, M. Gordesel, E. S. Yilmaz, S. K. Ozden, G. Gunlu, B. Z. Uysal, Performance improvement in direct borohydride/peroxide fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 8119-8129.
77. C. Ponce de Leon, F. C. Walsh, D. Pletcher, D. J. Browning, J. B. Lakeman, Direct borohydride fuel cells, *J. Power Sources* 155 (2006) 172 – 181.
78. C. Celik, San F. G. Boyaci, H. I. Sarac, Effects of operation conditions on direct borohydride fuel cell performance, *J. Power Sources* 185 (2008) 197 – 201.
79. C. Celik, San F. G. Boyaci, H. I. Sarac, Influences of sodium borohydride concentration on direct borohydride fuel cell performance, *J. Power Sources* 195 (2010) 599 – 603.
80. J. H. Morris, H. J. Gysing, D. Reed, *Electrochemistry of boron compounds*, *Chem. Rev.* 85 (1985) 51 – 76.

81. J. A. Gardiner, J. W. Collat, *Kinetics of stepwise hydrolysis of tetrahydroborate ion*, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 1692 – 700.
82. B. H. Liu, S. Suda, *Hydrogen storage alloys as the anode materials of the direct borohydride fuel cell*, J. Alloys Compds. 454 (2008) 280 – 285.
83. U. B. Demirci, *Direct borohydride fuel cell: main issues met by the membrane–electrodes-assembly and potential solutions*, J. Power Sources 172 (2007) 676–687.
84. M. G. Medeiros, R. R. Bessette, C. M. Deschenes, C. J. Patrissi, L. G. Carreiro, S. P. Tucker, D. W. Atwater, *Magnesium-solution phase catholyte semi-fuel cell for undersea vehicle*, J. Power Sources 136 (2004) 226-231.
85. E. G. Dow, R. R. Bessette, G. L. Seeback, C. Marsh-Orndorff, H. Meunier, J. VanZee, M. G. Medeiros, *Enhanced electrochemical performance in the development of the aluminum/hydrogen peroxide semi-fuel cell*, J. Power Sources 65 (1997) 207-212.
86. R. K. Raman, A. K. Shukla, *Electro-reduction of hydrogen peroxide on iron tetramethoxy phenyl porphyrin and lead sulfate electrodes with application in direct borohydride fuel cells*, J. Appl. Electrochem. 35 (2005) 1157-1161.
87. J. Lee, S. Kwon, *Evaluation of ethanol-blended hydrogen peroxide monopropellant on a 10 N class thruster*, J. Propuls. Power 29 (2013) 1164–1170.
88. S. Kang, D. Lee, S. Kwon, *Lanthanum doping for longevity of alumina catalyst bed in hydrogen peroxide thruster*, Aerosp. Sci. Technol. 46 (2015) 197–203.
89. H. Kang, D. Jang, S. Kwon, *Demonstration of 500N scale bipropellant thruster using non-toxic hypergolic fuel and hydrogen peroxide*, Aerosp. Sci. Technol. 49 (2016) 209–214.
90. T. H. Oh, *Design specifications of direct borohydride–hydrogen peroxide fuel cell system for space missions*, Aerospace Science and Technology 58 (2016) 511-517.

91. C. Ponce de Leon, F. C. Walsh, A. Rose, J. B. Lakeman, D. J. Browning, R. W. Reeve, *A direct borohydride—Acid peroxide fuel cell*, J. Power Sources 164 (2007), 441-448.
92. G. D. Short, E. Bishop, *Concentration overpotentials on antimony electrodes in differential electrolytic potentiometry*, Analytical Chemistry 37(8) (1965) 962–967.
93. J.-C. Lin, H. R. Kunz, J. M. Fenton, S. S. Fenton, *The fuel cell - an ideal chemical engineering undergraduate experiment*, Proceedings of the 2003 American Society for Engineering Education Annual Conference & Exposition (2003) 1-35.
94. S. H. Chan, K. A. Khor, Z. T. Xia, *A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness*, J. Power Sources 93 (2001) 130–140.
95. T. Tian, X. Xiao, R. Liu, H. She, X. Hu, *Study on titania nanotube arrays prepared by titanium anodization in NH_4F/H_2SO_4 solution*, J. Mater. Sci. 42 (2007) 5539-5543.
96. A. Vaškėlis, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus. “*Electroless deposition of cobalt alloys*”. US patent 7,794,530 B2 (2010).
97. A. Vaškėlis, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, *The autocatalytic reduction of copper(II) by cobalt(II) in aqueous diethylenetriamine solutions studied by EQCM*, J. Electroanal. Chem. 622 (2008) 136-144.
98. H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au-I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces*, Electrochim. Acta 31(1986) 1051-1061.
99. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, A. Vaiciukevičienė, A. Selskis, V. Pakštas, *Investigation of nanostructured platinum-nickel supported titanium surface as electrocatalysts for alkaline fuel cells*, J. Power Sources 208 (2012) 242-247.

100. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaite, J. Vaičiūnienė, V. Pakštas, E. Norkus, *Electrocatalytic activity of titania nanotube supported nanostructured Pt-Ni catalysts towards borohydride oxidation*, J. Electroanal. Chem. 707 (2013) 31-37.
101. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, A. Vaiciukevičienė, A. Selskis, E. Norkus, *Investigation of electrocatalytic activity of titania nanotube supported nanostructured Pt-Ni catalyst towards methanol oxidation*, J. Power Sources 225 (2013) 20-26.
102. Z. Sukackienė, A. Balčiūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Selskis, V. Jasulaitienė, E. Norkus, *Investigation of sodium borohydride oxidation on CoB/Cu and CoBW/Cu modified with Au nanoparticles*, Chemija 26(3) (2015) 141-147.
103. A. Balčiūnaitė, Z. Sukackienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, Ž. Činčienė, A. Selskis, E. Norkus, *CoB/Cu and PtCoB/Cu catalysts for borohydride fuel cells*, Electrochim. Acta 225 (2017) 255-262.
104. A. Balčiūnaitė, Z. Sukackienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, D.M.F. Santos, E. Norkus, *Employment of Au/Co and Au/CoB as anodes in borohydride-hydrogen peroxide fuel cells*, Chemija 28 (1) (2017) 21-27.
105. H. Okamoto, D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin, T. B. Massalski, *The Au-Cu (gold-copper) system*, Bull. Alloy Phase Diagrams 8(5) (1987) 454-474.
106. I. G. Casella, M. R. Guasito, M. G. Sannazzaro, *Voltammetric and XPS investigations of nickel hydroxide electrochemically dispersed on gold surface electrodes*, J. Electroanal. Chem. 462 (1999) 202-210.
107. H. B. Zhou, Z. T. Zhou, *Preparation, structure and electrochemical performances of nanosized cathode active material Ni(OH)₂*, Solid State Ionics 176 (2005) 1909-1914.
108. C. C. Hu, C. Y. Cheng, *Anodic deposition of nickel oxides for the nickel-based batteries*, J. Power Sources 111 (2002) 137-144.
109. K. M. Gorbunova, M. V. Ivanov, V. P. Moiseev, *Electroless deposition of nickel-boron alloys mechanism of process, structure, and some properties of deposits*, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 613-618.

110. J. S. Walter, A. Zurawski, D. Montgomery, M. Thornburg, S. Revankar, *Sodium borohydride hydrolysis kinetics Comparison for nickel, Nibalt, and ruthenium boride catalysts*, J. Power Sources 179 (2008) 335-339.
111. Ch. Zhang, S. M. Park, *The anodic oxidation of nickel in alkaline media studied by spectroelectrochemical techniques*, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 2966-2970.
112. M. Wehrens-Dijksma, P. H. L. Notten, *Electrochemical quartz microbalance characterization of Ni(OH)₂-based thin film electrodes*, Electrochim. Acta 51 (2006) 3609-3621.
113. S. Amendola, P. Onnerud, M. T. Kelly, M. Binder, *Inexpensive, insitu motoring of borohydride*, Nincentrations. Talanta 49 (1999) 267-270.
114. L. D. Burke, M. M. Murphy, *The electrocatalytic behavior of cobalt (and iron) electrodes at low potential in base*, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 88-94.
115. D. Zhang, K. Ye, D. Cao, B. Wang, K. Cheng, Y. Li, G. Wang, Y. Xu, *Co@MWNTs- plastic: a novel electrode for NaBH₄ oxidation*, Electrochim. Acta 156 (2015) 102-107.
116. D. A. Finkelstein, R. Imbeault, S. Garbarino, L. Roue, D. Guay, *Trends in catalysis and catalyst cost effectiveness for N₂H₄ fuel cells and sensors: a rotating disk electrode (RDE) study*, J. Phys. Chem. C 120 (2016) 4717-4738.
117. K. S. Freitas, B. M. Concha, E. A. Ticianelli, M. Chatenet, *Mass transport effects in the borohydride oxidation reaction – influence of the residence time on the reaction onset and faradaic efficiency*, Catal. Today 170 (2011) 110-119.
118. P.-Y. Olu, C. Barros, N. Job, M. Chatenet, *Electrooxidation of NaBH₄ in alkaline medium on well-defined Pt nanoparticles deposited onto flat glassy carbon substrate: evaluation of the effects of Pt nanoparticle size, inter-particle distance, and loading*, Electrocatal. 5 (2014) 288-300.
119. P.-Y. Olu, A. Bonnefont, M. Rouhet, S. Bozdech, N. Job, M. Chatenet, E. Savinova, *Insights into the potential dependence of the borohydride*

- electrooxidation reaction mechanism on platinum nanoparticles supported on ordered carbon nanomaterials*, *Electrochim. Acta* 179 (2015) 637-646.
120. R. L. Arevalo, M. C. S. Escano, A. Y.-S. Wang, H. Kasai, *Structure and stability of borohydride on Au(111) and Au₃M(111) (M = Cr Mn, Fe, Co, Ni) surfaces*, *Dalton Trans.* 42 (2013) 770-775.
121. B. Molina Concha, M. Chatenet, C. Coutanceau, F. Hahn, *In situ infrared (FTIR) study of the borohydride oxidation reaction*, *Electrochem. Comm.* 11 (2009) 223-226.
122. G. Rostamikia, A. J. Mendoza, M. A. Hickner, M. J. Janik, *First-principles based microkinetic modeling of borohydride oxidation on a Au(111) electrode*, *J. Power Sources* 196 (2011) 9228-9237.
123. B. Molina Concha, M. Chatenet, E. A. Ticianelli, F. H. B. Lima, *In situ infrared (FTIR) study of the mechanism of the borohydride oxidation reaction on smooth Pt electrode*, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 12439-12447.
124. G. Rostamikia, M. J. Janik, *First principles mechanistic study of borohydride oxidation over the Pt(111) surface*, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1175-1183.
125. L. D. Burke, M. J. G. Ahern, T. G. Ryan, *An investigation of the anodic behavior of copper and its anodically produced oxides in aqueous solutions of high pH*, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 553-561.
126. G. M. Brisard, J. D. Rudnicki, F. McLarnon, E. J. Cairns, *Application of probe beam deflection to study the electrooxidation of copper in alkaline media*, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 859-865.
127. H. Heli, M. Jafarian, M. G. Mahjani, F. Gobal, *Application of probe beam deflection to study the electrooxidation of copper in alkaline media*, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4999-5006.
128. C. H. Pyun, S. M. Park, *In situ spectroelectrochemical studies on anodic oxidation of copper in alkaline solution*, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1986) 2024-2030.
129. S. M. Abd El Haleem, B. G. Ateya, *Cyclic voltammetry of copper in sodium hydroxide solutions*, *J. Electroanal. Chem.* 117 (1081) 309-319.

130. M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, *Kinetics and mechanism of oxidation of amines and alcohols at oxide-covered nickel, silver, copper, and cobalt electrodes*, J. Electrochem. Soc., Perkin Trans. 2 (1972) 1396-1403.
131. B. Miller, *Split-ring disk study of the anodic processes at a copper electrode in alkaline solution*, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1675-1680.
132. S. Srinivasan, *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Springer, Inc. New York (2006).

PUBLIKACIJOS DISERTACIJOS TEMA

Straipsniai

Leidiniuose, įrašytuose į Mokslinės informacijos instituto (ISI) sąrašą

1. **A. Balčiūnaitė**, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, D.M.F. Santos, A. Zabielaitytė, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus. “*Gold-cobalt deposited on titania nanotubes as anode catalyst for direct borohydride fuel cells*“. *Fuel Cells (įteiktas, laukiama sprendimo po recenzijos)*.
2. D. M. F. Santos, **A. Balčiūnaitė**, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Zabielaitytė, A. Jagminienė, I. Stankeviciene, A. Naujokaitis, E. Norkus. “*AuCo/TiO₂-NTs anode catalysts for direct borohydride fuel cells*“. *J. Electrochem. Soc.* 163(14) (2016) F1553-F1557.
3. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, J. Rakauskas, **A. Balčiūnaitė**, A. Zabielaitytė, J. Vaičiūnienė, A. Selskis, E. Norkus. “*Nanostructured gold-nickel/titania nanotubes electrocatalysts for hydrazine oxidation*“. *J. Power Sources* 272 (2014) 362-370.
4. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, **A. Balčiūnaitė**, A. Zabielaitytė, I. Stankevičienė, V. Kepenienė, A. Selskis, R. Juškėnas, E. Norkus. “*Investigation of electrocatalytic activity of the nanostructured Au-Cu catalyst deposited on the titanium surface towards borohydride oxidation*“. *J. Electroanal. Chem.* 700 (2013) 1-7.
5. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Jagminienė, **A. Balčiūnaitė**, A. Zabielaitytė, A. Žielienė, L. Naruškevičius, J. Vaičiūnienė, A. Selskis, R. Juškėnas, E. Norkus. “*Electrocatalytic activity of the nanostructured Au-Co catalyst deposited onto titanium towards borohydride oxidation*“. *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 14232-14241.
6. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, **A. Balčiūnaitė**, D. Šimkūnaitė, A. Selskis. “*Self-ordered titania nanotubes and flat surfaces as a support*

- for deposition of Au-Ni catalyst: Enhanced electrocatalytic oxidation of borohydride*". J. Power Sources 202 (2012) 85-91.
7. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, **A. Balčiūnaitė**, R. Čekavičiūtė, A. Selskis. "Investigation of titanium supported nanostructured Au-Ni and Pt-Ni thin layers as electrocatalysts for DBFC". J. Electrochem. Soc. 159 (2012) B611-B618.

Kituose leidiniuose

8. D.M.F. Santos, **A. Balčiūnaitė**, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Zabielaitytė, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus. "Gold-cobalt deposited on titania nanotubes as anode catalyst for direct borohydride fuel cells". ECS Transactions 72 (25) (2016) 65-71.
9. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Jagminienė, **A. Balčiūnaitė**, A. Zabielaitytė, A. Selskis, E. Norkus. "Electrocatalytic activity of the nanostructured Au-Co catalysts deposited on the titanium towards borohydride oxidation". ECS Transactions 53(23) (2013) 43-54.
10. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, **A. Balčiūnaitė**, A. Vaiciukevičienė, I. Stankevičienė, A. Selskis, E. Norkus. "Investigation of electrocatalytic activity of the nanostructured Au-Cu catalyst deposited on the titanium surface towards borohydride oxidation". ECS Transactions 50(2) (2012) 1987-1995.

Konferencijos pranešimų tezės

Tarptautinių konferencijų leidiniuose

1. **A. Balčiūnaitė**, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, D. M. F. Santos, A. Zabielaitytė, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, E. Norkus. "Gold-metal (Ni, Cu, Co) deposited on titania nanotubes as electrocatalysts for direct borohydride fuel cell". 4th International Symposium on Energy

- Efficiency and Energy Related Materials, ENEFM2017: Oludeniz, Turkey (2017) ID-46.
2. D. M. F. Santos, **A. Balčiūnaitė**, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Zabielaitytė, A. Jagminienė, I. Stankeviciene, E. Norkus. “*Gold-cobalt deposited on titania nanotubes as anode catalyst for direct borohydride fuel cells*“. 229th ECS Meeting: San Diego, USA (2016) I05-1572.
 3. **A. Balčiūnaitė**, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Jagminienė, A. Matusevičiūtė, A. Selskis, E. Norkus. “*Gold-cobalt/titania nanotubes electrocatalysts for borohydride oxidation*“. 3rd ENEFM2015, International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials: Oludeniz, Turkey (2015) ID 19.
 4. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, **A. Balčiūnaitė**, A. Zabielaitytė, I. Stankeviciene, A. Jagminienė, E. Norkus. “*Direct borohydride fuel cells employing gold or platinum-metal (Ni, Cu) deposited on titanium catalysts*“. 3rd ENEFM2015, International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials: Oludeniz, Turkey (2015) ID 4.
 5. **A. Balčiūnaitė**, I. Stankeviciene, A. Zabielaitytė, J. Vaičiūnienė, A. Selskis, R. Juškėnas, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Gold-metal (Ni, Cu) deposited on the titania as electrocatalysts for borohydride oxidation*“. 226th ECS and SMEQ Joint International Meeting: Cancun, Mexico (2014) F3-1127 (žodinis pranešimas).
 6. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, J. Rakauskas, **A. Balčiūnaitė**, A. Zabielaitytė, J. Vaičiūnienė, A. Selskis, E. Norkus. “*Nanostructured gold-nickel/titania nanotubes electrocatalysts for hydrazine oxidation*“. 225th ECS Meeting: Orlando, USA (2014) E5-597.
 7. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, **A. Balčiūnaitė**, A. Zabielaitytė, I. Stankeviciene, A. Jagminienė, V. Kepenienė, A. Selskis, R. Juškėnas, E. Norkus. “*Comparative study of electrocatalytic activity towards borohydride oxidation on gold- or platinum-metal (Cu, Co, Ni) deposited on the titanium surface via galvanic displacement*“. 225th ECS Meeting: Orlando, USA (2014) E5-607 (žodinis pranešimas).

8. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, I. Balčiūnaitė, **A. Balčiūnaitė**, A. Zabielaitytė, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, V. Kepenienė, J. Vaičiūnienė, A. Selskis, R. Juškėnas, E. Norkus. “*Investigation of borohydride oxidation on gold-metal (Cu, Co, Ni) deposited on the titanium surface via galvanic displacement*”. 15-th International Conference-School Advanced Materials and technologies: Palanga, Lithuania (2013) P118, p. 165.
9. **A. Balčiūnaitė**, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė. “*Investigation of kinetics of sodium borohydride oxidation on nanostructured gold-nickel catalyst deposited on the titania nanotubes*“. Chemistry and chemical technology of inorganic materials: proceedings of scientific conference “Chemistry and chemical technology“ (2013), Kaunas, Lithuania, p. 32-37.
10. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Jagminienė, **A. Balčiūnaitė**, A. Zabielaitytė, A. Selskis, E. Norkus. “*Electrocatalytic activity of the nanostructured Au(Co)/Ti catalysts towards borohydride oxidation*”. 223rd ECS Meeting: Toronto, Canada (2013) 382.
11. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, **A. Balčiūnaitė**, A. Vaiciukevičienė, I. Stankevičienė, A. Selskis, E. Norkus. “*Investigation of electrocatalytic activity of the nanostructured Au-Cu catalyst deposited on the titanium surface towards borohydride oxidation*”. 222nd ECS Meeting: Honolulu, Hawaii (USA) (2012) B9-1455.

Nacionalinių konferencijų leidiniuose

12. **A. Balčiūnaitė**, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė. “*Borhidrido oksidacijos ant Au(Ni)/TiO₂nv ir Au(Cu)/TiO₂nv katalizatorių tyrimas*“. 4 Fizinių ir technologijos mokslų centro doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija (FizTech): Vilnius, (2014) P. 1 (**žodinis pranešimas**).

13. **A. Balčiūnaitė**, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė. “*Borhidrido oksidacijos tyrimas ant nanostruktūrizuoto Au-Cu katalizatoriaus, nusodinto ant titano oksido nanovamzdelių paviršiaus*”. Trečioji jaunųjų mokslininkų konferencija, Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai: Vilnius (Lietuva) (2013) (žodinis pranešimas).

KITOS PUBLIKACIJOS NE DISERTACIJOS TEMA

Straipsniai

Leidiniuose, įrašytuose į Mokslinės informacijos instituto (ISI) sąrašą

1. **A. Balčiūnaitė**, Z. Sukackienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, Ž. Činčienė, A. Selskis, E. Norkus. “*CoB/Cu and PtCoB/Cu catalysts for borohydride fuel cells*“. *Electrochem. Acta* 225 (2017) 255-262.
2. **A. Balčiūnaitė**, Z. Sukackienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, D.M.F. Santos, E. Norkus. “*Employment of Au/Co and Au/CoB as anodes in borohydride-peroxide fuel cells*”. *Chemija* 2017(1) 21-27.
3. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Zabelaitė, **A. Balčiūnaitė**, B. Šebeka, I. Stalnionienė, V. Buzas, L. Mačiulis, L. Tumonis, E. Norkus“. “*Deposition of Pt nanoparticles on Ni foam via galvanic displacement*”. *J. Electrochem. Soc.* 164(2) (2017) D53-D56.
4. T. Kilmonis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, **A. Balčiūnaitė**, J. Vaičiūnienė, M. Skapas, E. Norkus. “*Microwave-assisted synthesis of platinum-tungsten/graphene catalysts*”. *Chemija* 26(3) (2016) 143-149.
5. Z. Sukackienė, **A. Balčiūnaitė**, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Selskis, V. Jasulaitienė, E. Norkus. “*Investigation of sodium borohydride oxidation on CoB/Cu and CoBW/Cu modified with Au nanoparticles*”. *Chemija* 26(3) (2015) 141-147.
6. Z. Sukackienė, **A. Balčiūnaitė**, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, V. Pakštas, A. Selskis, E. Norkus. “*Development of new nanostructured Au/Co/Cu and Au/CoB/Cu catalysts and studies of their catalytic activity*“. *J. Electrochem. Soc.* 162(9) (2015) H734-H745.
7. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, S. Lichušina, **A. Balčiūnaitė**, A. Zabelaitė, D. Šimkūnaitė, J. Vaičiūnienė, I. Stalnionienė, A. Žielienė, A. Selskis, E. Norkus “*Zinc-cobalt alloy deposited on the titanium surface as electrocatalysts for borohydride oxidation*“. *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F348-F353.
8. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Radomskis, K. Antanavičiūtė, J. Jablonskienė, **A. Balčiūnaitė**, A. Žielienė, L. Naruškevičius, R.

- Kondrotas, E. Norkus. “*Graphene supported platinum-cobalt nanocomposites as electrocatalysts for borohydride oxidation*“. *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 4282-4290.
9. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, **A. Balčiūnaitė**, A. Vaiciukevičienė, A. Selskis, E. Norkus. “*Investigation of electrocatalytic activity of titania nanotube supported nanostructured Pt-Ni catalyst towards methanol oxidation*“. *J. Power Sources* 225 (2013) 20-26.
 10. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, **A. Balčiūnaitė**, A. Zabelaitė, J. Vaičiūnienė, V. Pakštas, E. Norkus. “*Electrocatalytic activity of titania nanotube supported nanostructured Pt-Ni catalysts towards borohydride oxidation*“. *J. Electroanal. Chem.* 707 (2013) 31-37.
 11. A. Jagminas, **A. Balčiūnaitė**, G. Niaura, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė. “*Electrochemical synthesis and characterization of polyaniline in TiO₂ nanotubes*“. *Trans. Inst. Met. Finish.* 90 (2012) 311-315.
 12. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, **A. Balčiūnaitė**, A. Vaiciukevičienė, A. Selskis, V. Pakštas. “*Investigation of nanostructured platinum-nickel supported titanium surface as electrocatalysts for alkaline fuel cells*“. *J. Power Sources* 208 (2012) 242-247.

Kituose leidiniuose

13. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Zabelaitė, **A. Balčiūnaitė**, B. Šebeka, I. Stalnionienė, V. Buzas, L. Mačiulis, L. Tumonis, E. Norkus. “*Deposition of Pt nanoparticles on Ni foam via galvanic displacement*“. *ECS Transactions* 72 (21) (2016) 1-7.
14. M. Semaško, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, V. Kepenienė, **A. Balčiūnaitė**, J. Vaičiūnienė, A. Drabavičius, E. Norkus. “*Evaluation of activity of platinum-ruthenium-cobalt/graphene catalysts towards methanol oxidation*“. *ECS Transactions* 68(3) (2015) 55-62.
15. T. Kilmonis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, **A. Balčiūnaitė**, J. Vaičiūnienė, E. Norkus. “*Investigation of the graphene supported platinum-tungsten catalysts prepared by microwave synthesis as electrocatalysts for borohydride oxidation*“. *ECS Transactions* 68(3) (2015) 45-53.
16. V. Kepenienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, K. Antanavičiūtė, **A. Balčiūnaitė**, E. Norkus. “*Comparison of electrocatalytic properties of PtCo/graphene catalysts for ethanol, methanol and borohydride oxidation*“. *ECS Transactions* 69(17) (2015) 785-794.
17. E. Norkus, Ž. Činčienė, **A. Balčiūnaitė**, A. Zabelaitė, I. Stankevičienė, J. Vaičiūnienė, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė. “*Evaluation of electrocatalytic activity of Pt-Co/Ti towards methanol oxidation*“. *The Springer Proceedings in Energy* (2015): 2nd International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials (ENEFM2014)

Proceedings, Oludeniz, Fethiye/Mugla, Turkey, October 16-19, 2014
2015 p. 371-377.

18. **A. Balčiūnaitė**, S. Lichušina, D. Šimkūnaitė, A. Zabelaitė, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Gold-zinc-cobalt deposited on titanium as electrocatalysts for borohydride oxidation*“. ECS Transactions 64(3) (2014) 1103-1112.
19. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, S. Lichušina, **A. Balčiūnaitė**, A. Zabelaitė, D. Šimkūnaitė, J. Vaičiūnienė, A. Selskis, E. Norkus. “*Zinc-cobalt alloy deposited on the titanium surface as electrocatalysts for borohydride oxidation*“. ECS Transactions 61(29) (2014) 49-58.
20. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, **A. Balčiūnaitė**, A. Zabelaitė, J. Vaičiūnienė, R. Juškėnas, A. Selskis, E. Norkus. “*Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using the nanostructured platinum-nickel electrocatalysts*“. ECS Transactions 59(1) (2014) 247-257.
21. Z. Sukackienė, **A. Balčiūnaitė**, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, V. Pakštas, A. Selskis, E. Norkus. “*Development of new nanostructured Au/Co/Cu and Au/CoB/Cu catalysts and studies of their catalytic activity*“. ECS Transactions 59(1) (2014) 295-306.
22. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, **A. Balčiūnaitė**, A. Zabelaitė, I. Stankevičienė, A. Selskis, E. Norkus. “*Nanostructured platinum-copper electrocatalysts for the oxidation of borohydride*“. ECS Transactions 53(23) (2013) 33-42.
23. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, **A. Balčiūnaitė**, A. Vaiciukevičienė, A. Selskis, E. Norkus. “*Investigation of electrocatalytic activity of titania nanotube supported nanostructured Pt-Ni catalyst towards methanol oxidation*“. ECS Transactions 45 (2012) 125-133.

Patentai

1. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, **A. Balčiūnaitė**, J. Jablonskienė, V. Kepenienė, K. Antanavičiūtė, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, L. Naruškevičius, E. Norkus. “*Metal/graphene catalyst preparation method*“. Lietuvos patentas LT 6311 B (2016-09-12).

Konferencijos pranešimų tezės

Pristatytos pranešimų tezės 52 tarptautinėse konferencijose bei 3 nacionalinėse konferencijose.

Dalyvavimas projektinėje veikloje

2015-09-16 – 2016-12-31 LMT Technologinės plėtros projekto “Inovatyvios katalitinės medžiagos mikropalydovų vienkomponenčio kuro sistemoms“ (reg. Nr. TEC-15077, fin. sut. Nr. TEC-06/2015, 2015-09-16 – 2016-12-31, 193000 EUR, partneris UAB „Nanoavionika“) vadovas prof. habil. dr. E. Norkus, vykdytoja.

2014-06-30 - 2014-08-30 LMT Studentų vasaros mokslinės praktikos vadovė Valstybiniame mokslinių tyrimų institute Fizinių ir technologijos mokslų centre. Sutartis Nr. SMPv2014178, studentas – Vytautas Kavaliauskas, tema – Platinos-sidabro/grafeno nanokompozitų sintezė ir charakterizavimas.

2014-02-24 – 2014-05-24 LMT Studentų mokslinių tyrimų vadovė Valstybiniame mokslinių tyrimų institute Fizinių ir technologijos mokslų centre. Sutartis Nr. SMT2014P168, studentas – Leonid Slauto, tema – Au-Co/grafeno nanokompozitų sintezė ir taikymas šarminiuose kuro elementuose.

2013-07-01 – 2013-09-01 LMT Studentų vasaros mokslinės praktikos vadovė Valstybiniame mokslinių tyrimų institute Fizinių ir technologijos mokslų centre. Sutartis Nr. SMPv2013192, studentė – Jorūnė Skridailaitė, tema – Borhidrido oksidacijos ant nanostruktūrizuoto Au, nusodinto ant grafenu modifikuoto titano oksido nanovamzdelių paviršiaus, nanokompozitų tyrimas.

2012-05-02 – 2014-12-31 Lietuvos mokslo tarybos Nacionalinės mokslo programos “Ateities energetika“ projekto vykdytoja “*Naujos nanostruktūrizuotos medžiagos kuro elementams*”, 2012-05-02 – 2014-12-31, reg. Nr. ATE-12014, 1053 tūkst. Lt / 305 000 EUR, vadovė: dr. L. Tamašauskaitė Tamašiūnaitė.

Stażuotės

Stażuotės Cheminės inžinerijos skyriuje Lisabonos technikos institute/universitete, Lisabonoje, Portugalijoje:

- nuo 2015-07-06 iki 2015-07-30;
- nuo 2016-01-04 iki 2016-02-02;
- nuo 2016-05-01 iki 2016-05-30.

Apdovanojimai

INFOBALT vardinė stipendija 2013 metams skirta už mokslinį darbą “Borhidrido oksidacijos tyrimas ant nanostruktūrizuoto Au-Cu katalizatoriaus, nusodinto ant titano oksido nanovamzdelių paviršiaus”.

2013 m. Lietuvos mokslų akademijos organizuotos Jaunųjų mokslininkų konferencijos laureatė.

LMA 2012 m. studentų geriausių mokslinių darbų konkurso premija skirta už mokslinį darbą “Borhidrido oksidacijos ant nanostruktūrizuoto Au(Ni)/TiO₂nv elektrodo tyrimas”.

PADĖKA

Dėkoju savo darbo vadovei dr. Loretai Tamašauskaitei Tamašiūnaitei už vertingas konsultacijas, patarimus ir vadovavimą, rengiant disertacinį darbą.

Dėkoju prof. habil. dr. Eugenijui Norkui už vertingas konsultacijas ir patarimus, ruošiant disertacinį darbą.

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

Dėkoju dr. Jūratei Vaičiūnienei už pagalbą, atliekant ICP-OES tyrimus.

Dėkoju dr. Algirdui Selskiui už pagalbą, atliekant SEM tyrimus.

Dėkoju prof. habil. dr. Remigijui Juškėnui ir dr. Vidui Pakštui už atliktus XRD tyrimus.

Padėka visam Katalizės skyriaus kolektyvui už pagalbą ir palaikymą visus studijų metus.