

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Aušrinė
ZABIELAITĖ

Metalu nanodalelių kompozitai kuro elementams

DAKTARO DISERTACIJA

Gamtos mokslai,
Chemija N 003

VILNIUS 2019

Disertacija rengta 2014–2018 metais Fizinių ir technologijos mokslų centre Katalizės skyriuje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Dr. Loreta Tamašauskaitė Tamašiūnaitė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija, N 003)

TURINYS

SANTRUMPOS IR SUTARTINIAI ŽENKLAI.....	5
ĮVADAS.....	7
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	11
1.1. Kuro elementai.....	11
1.2. Tiesioginiai borohidrido kuro elementai	18
1.3. Tiesioginiai hidrazino kuro elementai	21
2. EKSPERIMENTŲ METODIKA.....	26
2.1. Medžiagos, reagentai ir tirpalai.....	26
2.2. Katalizatorių formavimas	27
2.2.1. ZnCo/Ti, Co _{pluošt} /Ti(Cu) ir Zn/Ti katalizatorių formavimas.....	27
2.2.2. Au ir Pt nanodalelių nusodinimas ant ZnCo/Ti ir Co _{pluošt} /Cu elektrodų.....	27
2.3. Katalizatorių paviršiaus charakterizavimas	29
2.4. Elektrocheminiai matavimai	29
2.5. Natrio borohidrido hidrolizės kinetikos tyrimai.....	31
2.6. Kuro elemento testavimo matavimai.....	31
3. REZULTATAI IR APTARIMAS.....	33
3.1. Katalizatorių formavimas ir charakterizavimas	33
3.2. Natrio borohidrido oksidacijos ant AuZnCo/Ti, ZnCo/Ti, Co _{pluošt} /Ti ir Zn/Ti katalizatorių tyrimas	39
3.3. Hidrazino oksidacijos ant AuZnCo/Ti ir ZnCo/Ti katalizatorių tyrimas.....	52

3.4. Natrio borohidrido oksidacijos ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$, $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių tyrimas	54
3.5. Natrio borohidrido hidrolizės ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$, $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių tyrimas.....	60
3.6. Hidrazino oksidacijos ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$, $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių tyrimas.....	64
3.7. $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ ir $\text{N}_2\text{H}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ kuro elementų testavimo matavimai	73
IŠVADOS	79
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	81
PUBLIKACIJOS DISERTACIJOS TEMA	89
Straipsniai.....	89
Kituose tarptautiniuose leidiniuose.....	90
Konferencijos pranešimų tezės	90
KITOS PUBLIKACIJOS NE DISERTACIJOS TEMA.....	93
Straipsniai.....	93
Kituose leidiniuose.....	94
Patentai.....	95
Konferencijų pranešimų tezės.....	96
DALYVAVIMAS PROJEKTINĖJE VEIKLOJE	96
PADĖKA	97

SANTRUMPOS IR SUTARTINIAI ŽENKLAI

Santrumpa	ar	Paiškinimas
sutartinis ženklas		
Ag/AgCl		Sidabro chloridinis elektrodas (angl. <i>Silver/Silver Chloride Electrode</i>)
A_M		Masės aktyvumas (angl. <i>Mass activity</i>) – srovės tankio vertės, normalizuotos pagal nusodintos medžiagos įkrovą katalizatoriuose ($\text{mA } \mu\text{g}^{-1}$)
AuZnCo/Ti		Aukso ir cinko–kobalto dalelėmis modifikuotas titano paviršius
AuCo _{pluošt} /Ti (Cu)		Aukso ir kobalto, turinčio pluoštelinę struktūrą, dalelėmis modifikuotas titano ar vario paviršius
PtCo _{pluošt} /Cu		Platinos ir kobalto, turinčio pluoštelinę struktūrą, dalelėmis modifikuotas vario paviršius
BOR		Natrio borohidrido oksidacijos reakcija
CA		Chronoamperometrija (angl. <i>Chronoamperometry</i>)
CA-os		Chronoamperogramos
CH ₃ OH		Metanolis
C ₂ H ₅ OH		Etilo alkoholis
CO		Anglies monoksidas
CV		Ciklinė voltamperometrija (angl. <i>Cyclic Voltammetry</i>)
CV-os		Ciklinės voltamperogramos
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 elementas (angl. <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)
H ₂		Vandenilis
HCOOH		Skruzdžių rūgštis
H ₂ O ₂		Vandenilio peroksidas (angl. <i>Hydrogen Peroxide</i>)
j		Srovės tankio vertės (mA cm^{-2})

ICP–OES	Indukciškai susietos plazmos optinės emisijos spektroskopija (angl. <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i>)
KE	Kuro elementas (angl. <i>Fuel Cell</i>)
KOKE	Kietojo oksido kuro elementas (angl. <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)
LKKE	Lydyto karbonato kuro elementas (angl. <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>)
N ₂ H ₄	Hidrazinas
NaBH ₄	Natrio borohidridas
PEMKE	Polimerinio elektrolito kuro elementas (angl. <i>Polymer Electrolyte Fuel Cell</i>)
SVE	Standartinis vandenilio elektrodas (angl. <i>Standard Hydrogen Electrode</i>)
ŠKE	Šarminis kuro elementas (angl. <i>Alkaline Fuel Cell</i>)
TBKE	Tiesioginis borohidrido kuro elementas (angl. <i>Direct Borohydride Fuel Cell</i>)
TBVPKE (NaBH ₄ –H ₂ O ₂)	Tiesioginis borohidrido–vandenilio peroksido kuro elementas (angl. <i>Direct Borohydride–Hydrogen Peroxide Fuel Cell</i>)
THKE	Tiesioginis hidrazino kuro elementas (angl. <i>Direct Hydrazine Fuel Cell</i>)
THVPKE (N ₂ H ₄ –H ₂ O ₂)	Tiesioginis hidrazino–vandenilio peroksido kuro elementas (angl. <i>Direct Hydrazine–Hydrogen Peroxide Fuel Cell</i>)
TMKE	Tiesioginis metanolio kuro elementas (angl. <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>)
TEKE	Tiesioginis etanolio kuro elementas (angl. <i>Direct Ethanol Fuel Cell</i>)
v	Elektrodo potencialo skleidimo greitis (mV s ⁻¹)

IVADAS

Alternatyvi, atsinaujinanti energetika šiuo metu yra aktuali ir perspektyvi energijos gavybos sritis. Dėl mažėjančių iškastinio kuro atsargų bei didėjančios taršos vis sparčiau auga alternatyvių, efektyvių ir gamtą tausojančių elektros energijos šaltinių svarba. Energijos šaltiniai skirstomi į tradicinius (iškastinis kuras) ir atsinaujinančius. Šiuo metu daugiausia naudojamas iškastinis kuras, t. y. gamtinės dujos, akmens anglis, nafta, durpės ir kt. Kadangi iškastiniam kurui susiformuoti reikia daug tūkstančių metų, nuolat naudojami iškastinio kuro klodai senka ir vis mažėja. Be to, deginant iškastinį kurą skatinama klimato kaita, nes į aplinką išmetama daug šiltnamio efektą sukeliančių dujų. Atsinaujinantys energijos šaltiniai – tai gamtos išteklių, kurių atsiradimą ir atsinaujinimą nulemia gamtos ar žmogaus sukurti procesai. Vietiniais laikomi: vandens potencinė energija (hidroenergija), vėjo, žemės gelmių (geoterminė) energija, biomasė (mediena, šiaudai), biodujos, cheminių procesų energija, durpės. Pastaruoju metu alternatyvių, atsinaujinančių energijos šaltinių technologijos yra tobulinamos ir sparčiai vystomos. Vieni iš švariausių elektros energijos šaltinių yra kuro elementai, kurie pasižymi itin plačiomis panaudojimo galimybėmis. Kuro elementas (KE) yra elektrocheminis įrenginys, kuriame tam tikro kuro cheminė energija tiesiogiai paverčiama į elektros energiją, vykstant elektrocheminėms reakcijoms. Jo veikimo principas panašus į įprastinių baterijų, tačiau jie neišsiekvoja ir jų nereikia pakrauti, jei jiems pastoviai tiekiamas kuras ir oksidatorius. KE yra ekologiški, nes veikimo metu į aplinką neišskiriami teršalai, o išskiriamas tik vanduo skysčio ar garų pavidalu. Nauji moksliniai bei technologiniai sprendimai jau leidžia naudoti KE prototipus įvairioms reikmėms: sukurta nemažai bandomųjų automobilių, varomų kuro elementų generuojama elektra (pvz. Toyota, Honda General Motors, ir kt.), sukurtos autonominės elektros pastotės gyvenamiesiems namams (Siemens, Ballard). Taip pat kuro elementai taikomi kosmoso pramonėje bei elektroniniuose prietaisuose (kompiuteriuose, mobiliuosiuose telefonuose, audio–video aparatūroje) energijos šaltiniais. Tačiau kaip ir kiekviena energijos išgavimo technologija, taip pat ir KE, turi trūkumų. Esminis KE trūkumas – aukšta jų kaina dėl naudojamų brangių tauriųjų metalų katalizatorių. Pagrindiniai taurieji metalai auksas (Au) ir platina (Pt), kurie yra naudojami anodo/katodo medžiagomis KE, yra efektyvūs katalizatoriai, tačiau brangūs, ir tai riboja jų platesnę panaudojimą. Siekiant atpiginti KE technologijas, svarbu pasigaminti efektyvius katalizatorius kuo mažesnėmis sąnaudomis, t.y.: 1) panaudojant nebrangius netauriuosius metalus jų gamybai vietoj gerai žinomų Au ar Pt katalizatorių ar sumažinant jų kiekį

katalizatoriuose; 2) panaudoti nebrangius ir nesudėtingus cheminius ir elektrocheminius metodus jų gavimui.

Darbo tikslas:

Efektyvių katalizatorių formavimas, apibūdinimas ir jų taikymas anodo medžiagomis tiesioginiuose natrio borohidrido–vandenilio peroksido ir hidrazino–vandenilio peroksido kuro elementuose.

Uždaviniai:

1. ZnCo/Ti, AuZnCo/Ti, Co_{pluošt}/Ti(Cu), AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių formavimas, taikant elektrocheminį metalų nusodinimo ir galvaninio pakeitimo metodus.
2. Suformuotų ZnCo/Ti, AuZnCo/Ti, Co_{pluošt}/Ti(Cu), AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių paviršiaus morfologijos ir sudėties charakterizavimas, naudojant lauko emisijos skenuojančią elektroninę mikroskopiją ir indukciškai susietos plazmos optinės emisijos spektroskopiją.
3. ZnCo/Ti, AuZnCo/Ti, Co_{pluošt}/Ti(Cu), AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių elektrokatalizinio aktyvumo įvertinimas natrio borohidrido ir hidrazino oksidacijos reakcijoms, taikant ciklinės voltamperometrijos ir chronoamperometrijos metodus.
4. AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių katalizinio aktyvumo įvertinimas natrio borohidrido hidrolizės reakcijai.
5. Atrinktų perspektyvių AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių testavimas tiesioginiuose NaBH₄–H₂O₂ ir N₂H₄–H₂O₂ kuro elementuose.

Ginamieji teiginiai:

1. Taikant elektrocheminį metalų nusodinimo metodą galima nusodinti ZnCo ir Co_{pluošt} dangas ant Ti ar Cu paviršių. Au ir Pt nanodalelemis galima modifikuoti ZnCo ir Co_{pluošt} dangų paviršius, naudojant galvaninio pakeitimo metodą.
2. Suformuotieji Co_{pluošt}/Ti(Cu), ZnCo/Ti, AuZnCo/Ti, AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatoriai pasižymi elektrokataliziniu aktyvumu natrio borohidrido ir hidrazino elektrooksidacijos reakcijoms ir yra tinkami panaudoti anodo medžiagomis tiesioginiuose NaBH₄–H₂O₂ ir N₂H₄–H₂O₂ kuro elementuose.

3. AuZnCo/Ti katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas natrio borohidrido ir hidrazino oksidacijai yra ženkliai didesnis, lyginant su ZnCo/Ti katalizatoriumi, o AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatoriai pasižymi didesniu elektrokataliziniu aktyvumu natrio borohidrido ir hidrazino oksidacijai, lyginant su Co_{pluošt}/Cu katalizatoriumi.
4. Suformuoti AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatoriai pasižymi kataliziniu aktyvumu NaBH₄ hidrolizės reakcijai. Išsiskyrusio vandenilio greitis yra ženkliai didesnis ant Au ir Pt nanodalelėmis modifikuoto Co_{pluošt} katalizatoriaus, lyginant su grynu Co_{pluošt} katalizatoriumi.

Darbo naujumas ir aktualumas

Ekologiškų šaltinių (saulės, vėjo ir vandens) energijos panaudojimas elektros energijos gavybai iki šiol nėra pakankamas, kad užtikrintų nuolat augantį elektros energijos poreikį. Todėl naujų elektros energijos šaltinių, tokių kaip kuro elementai, svarba ir būtinumas yra pabrėžti pasaulio ekonomikos ir energetikos forumų dokumentuose. Mobilūs elektros energijos šaltiniai yra ypač aktualūs tiek nešiojamos elektronikos (mobilieji telefonai, nešiojami kompiuteriai ir planšetės, ir t.t.), tiek transporto srityse. Naujų efektyvių katalizatorių kompozicijų su itin dideliu santykinio paviršiaus plotu paieška ir taikymu praktiniuose polimerinio elektrolito membraniniuose kuro elementuose (PEMKE), pakeičiant gerai žinomus ir brangius Pt ar jos lydinių katalizatorius netauriaisiais metalais ar sumažinant tauriųjų metalų kiekį katalizatoriuose, yra aktuali tyrimo kryptis, siekiant pagerinti ir atpiginti kuro elementus. Be to, tokie tyrimai yra svarbūs tiek fundamentiniu požiūriu, siekiant suprasti vykstančių elektrokatalizinių reakcijų mechanizmą, tiek praktiniu požiūriu.

Šiame darbe buvo kuriamos naujos efektyvios medžiagos, panaudojant netauriųjų metalų (cinko–kobalto, kobalto, turinčio pluoštelinę struktūrą) kompozicijas bei jas modifikuojant nedideliais aukso ar platinos nanodalelių kiekiais, siekiant šias medžiagas panaudoti anodo medžiagomis tiesioginiuose natrio borohidrido ir hidrazino kuro elementuose. Parengtos katalizatorių sintezės metodikos, leidžiančios suformuoti AuZnCo/Ti, AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorius su labai nedideliais Au ar Pt nanodalelių kiekiais, kurių elektrokatalizinis aktyvumas natrio borohidrido ir hidrazino elektrooksidacijai yra ženkliai didesnis nei jis yra ant gryno Au ir ZnCo/Ti ar Co_{pluošt}/Cu katalizatorių.

Pasiūlyti nauji anksčiau nenaudoti katalizatoriai natrio borohidrido ir hidrazino oksidacijai, nusodinant Au ar Pt nanodaleles ant Co, turinčio

pluoštelinę struktūrą. Sukurtos medžiagos buvo panaudotos anodo katalizatoriais tiesioginiuose $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ ir $\text{N}_2\text{H}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ kuro elemento prototipuose. Jų efektyvumas yra didesnis nei anksčiau naudotų katalizatorių. Nustatyta, kad šie $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriai gali būti sėkmingai naudojami anodo medžiagomis tiesioginiuose natrio borohidrido ir hidrazino kuro elementuose.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Kuro elementai

Kuro elementai yra elektrocheminiai įrenginiai, kurie cheminę energiją tiesiogiai paverčia elektros energija. Nuo įprastos baterijos KE skiriasi tuo, kad jie neišsenka, jeigu jiems nuolat yra tiekiamas kuras. KE efektyvumas beveik du kartus (70 – 80 %) didesnis nei tradicinių generatorių (30 – 40 %) [1-5]. Be to, kuro elementai veikia, vykstant elektrocheminėms reakcijoms, todėl elektros energijos gavimo procesas yra švarus, tylus ir labai efektyvus.

KE atsiradimo eros pradininkas buvo Velso mokslininkas W. Grove, sukūręs pirmąjį kuro elementą [1]. Nors W. Grove apibrėžė elektrocheminius kuro elementų veikimo principus, realybėje tinkančios medžiagos ir technologijos KE buvo pritaikytos tik XX amžiaus antroje pusėje JAV kosminėje „Apollo“ programoje [1, 2].

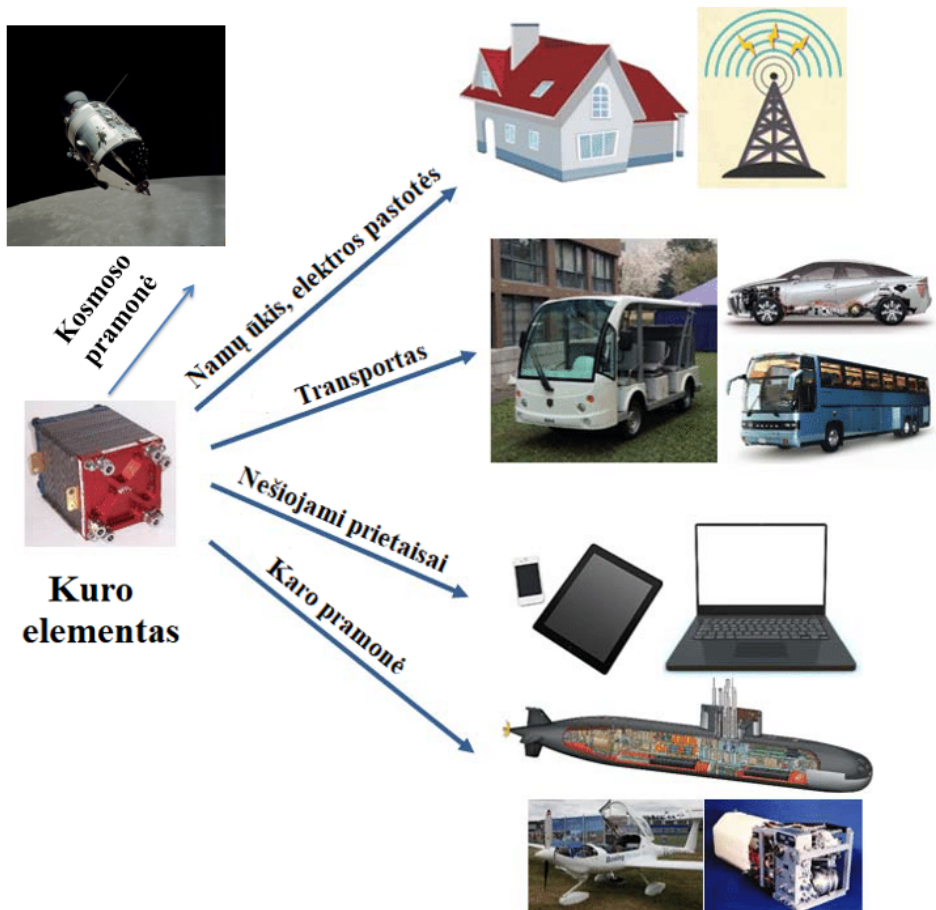
Kuro elementai yra skirstomi į [1-5]:

- Šarminius kuro elementus (ŠKE);
- Polimerinio elektrolito (PEMKE) kuro elementus;
- Tiesioginius metanolio kuro elementus (TMKE);
- Lydyto karbonato kuro elementus (LKKE);
- Fosforo rūgšties kuro elementus (FRKE);
- Kietojo oksido kuro elementus (KOKE).



1 pav. Įvairių tipų kuro elementai.

Kiekviena kuro elementų grupė turi savo unikalias technines charakteristikas (katalizatorius, elektrolitas, darbinė temperatūra). Skirtingų KE techninės charakteristikos pateiktos 1 lentelėje [1-5], o panaudojimo sritys pateiktos 2 pav. [6]



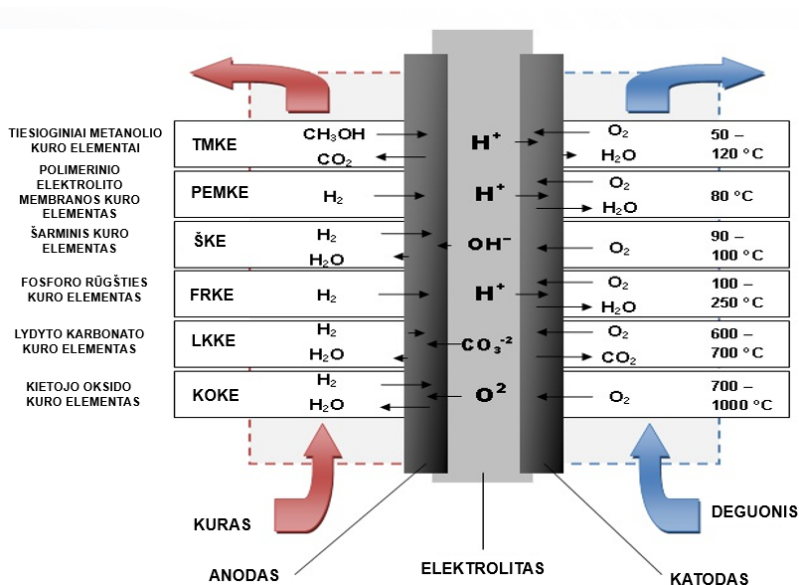
2 pav. PEMKE panaudojimo sritys.

1 lentelė Kuro elementų tipų palyginimas.

KE tipas	Darbinė temperatūra, °C	Kuras	Elektrolitas	Pritaikymas	Naudingumo koeficientas
PEMKE	50–80	H ₂ (~99%)	Polimeras	Transportas, Kosmosas, Karo pramonė, Energijos kaupiklis	40–50%
ŠKE	50–200	H ₂ (100%)	KOH	Transportas, Kosmosas, Karo pramonė, Energijos kaupiklis	50–55%
TMKE	60–130	CH ₃ OH	Polimeras	Transportas, Mobilūs įrenginiai	~40 %
FRKE	160–210	H ₂ (~99%)	Fosforo rūgštis	Kombinuota šiluma, Elektra decentralizuotam naudojimui	40–50%
LKKE	630–650	CH ₄ , H ₂ , CO	Išlydytos druskos Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	Kombinuota šiluma, Elektra decentralizuotam naudojimui, Transportui (traukiniai, laivai)	50–60%
KOKE	600–1000	CH ₄ , H ₂ , CO	Keramikos	Kombinuota šiluma, Elektra decentralizuotam naudojimui, Transportui (traukiniai, laivai)	45–60%

Nežiūrint skirtingų kuro elementų parametų, jų visų vienodas veikimo principas – ant anodo vyksta naudojamo kuro (vandenilio, metanolio, natrio borohidrido ir kt.) elektrocheminė oksidacija, o ant katodo vyksta oro deguonies redukcija. Šios reakcijos gali vykti tik tuomet, jei yra užtikrinamas elektroninis laidumas išorinėje grandinėje ir joninis laidumas tarp elektrodų. Tam tarp abiejų elektrodų yra būtinas elektrolitas, garantuojantis joninių krūvininkų pernešimą

nuo vieno elektrodo iki kito (skystas – šarminiuose ir fosforo rūgštis (ŠKE ir FRKE), polimerinis – polimerinių elektrolitų (PEM, lydalas – lydytų karbonatų (LKKE), kietafazis – kietųjų oksidų (KOKE) kuro elementuose). Kiekvienam kuro elementui reakcijos, vykstančios ant kiekvieno elektrodo atskirai, yra skirtingos (3 pav.) [4].



3 pav. Skirtingų kuro elementų veikimo principas.

Fosforo rūgštis kuro elementai (FRKE) yra panašūs į polimerinio elektrolito kuro elementus. Juose yra naudojama protonams laidži polimerinė membrana. Ant anodo jonizuojasi H₂, išlaisvinant elektronus ir sukuriant H⁺ jonus (1 lygtis) [1, 4]:



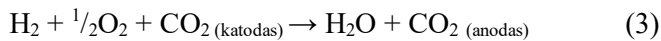
Ant katodo O₂ reaguoja su elektronais, gautais ant anodo ir H⁺ jonais – iš elektrolito, sudarydamas vandenį (2 lygtis):



Kad abi reakcijos vyktų nesustodamos, elektronai turi pratekti elektros grandine link katodo, o H⁺ jonai turi pereiti per elektrolitą. FRKE kuro elementų elektrolitas yra skysta fosforo rūgštis. Kadangi fosforo rūgštis yra pernelyg laki ir linkusi susiskaidyti, KE yra naudojama SiC matrica, sulaikanti fosforo rūgštį.

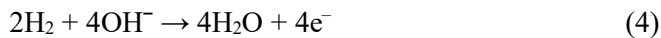
Katalizatoriumi naudojama platina, nusodinta ant anglies pagrindo. Šių KE darbinė temperatūra yra apie 200 °C. Mažėjant temperatūrai, fosforo rūgštis pasižymi vis mažesniu joniniu laidumu [1, 5]. Be to, anglies monoksidas užteršia platinos anodo elektrokatalizatorių. Trūkumas – juose naudojami brangūs platinos katalizatoriai. Šių kuro elementų naudingumo koeficientas yra 40 – 45 %, o galingumas neviršija 200 kW.

Lydyto karbonato kuro elementų (LKKE) elektrolitas yra išlydytas mišinys, sudarytas iš šarminių metalų karbonatų, dažniausiai iš dvinarinio mišinio, t.y. iš ličio ir kalio arba ličio ir natrio karbonatų, esančių LiAlO₂ keramikos matricoje [1]. Esant aukštai darbinei temperatūrai (apie 600 – 700 °C), šarminių metalų karbonatai tampa išlydytomis druskomis su padidintu laidumu. Taip pat jos yra laidžios CO₃²⁻ jonams. Reaguojant anglies dioksidui ir deguoniui, susidaro CO₃²⁻ jonai, kurie difunduoja nuo katodo prie anodo. LKKE suminė reakcija pateikta 3 lygtyje [1]:

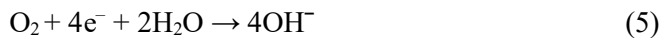


Lydyto karbonato kuro elementai veikia santykinai aukštoje temperatūroje ir gali pasiekti pakankamai didelį našumą. LKKE galima naudoti pigesnius, netauriųjų metalų katalizatorius. Elektros efektyvumas siekia 50 – 60 % [1].

Šarminiai kuro elementai (ŠKE) yra vieni iš seniausių KE tipų [4]. ŠKE ant anodo OH⁻ jonai reaguoja su vandeniliu, išskirdami energiją ir elektronus bei sudarydami vandenį (4 lygtis) [1, 4]:



Ant katodo deguonis reaguoja su elektronais, praėjusiais išorine elektros grandine iš anodo ir vandeniu iš elektrolito, suformuodamos naujus OH⁻ jonus (5 lygtis):

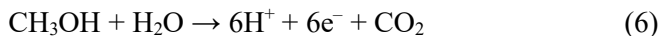


Kad šios reakcijos vyktų nenutrūkstamai, OH⁻ jonai turi laisvai pereiti per elektrolitą ir turi būti elektros grandinė, skirta elektronams judėti iš anodo į katodą. Elektrolitas – kalio hidroksido tirpalas vandenyje, o katalizatoriumi gali būti naudojami netaurieji metalai. Šių kuro elementų darbinė temperatūra yra apie 110 – 250 °C, o elektros konversijos efektyvumas 60 – 70 % [1, 4].

Polimerinio elektrolito membraniniai kuro elementai (PEMKE) dirba palyginti žemose apie 80 °C temperatūrose. Tai vieni iš perspektyviausių KE,

naudojamų transporto pramonėje bei pakartotinio įkrovimo baterijose. Elektrolitui naudojamas kietakūnis organinis polimeras – protonų mainų membrana, praleidžianti vandenilio jonus. Vandenilis tiekiamas į anodą, kuris sulaiko vandenilio atomus, išskiria elektronus ir vandenilio jonus (protonus). Tuo pat metu protonai difunduoja per membraną prie katodo, kur vandenilio atomai rekombinuoja ir reaguoja su deguonimi, sudarydami vandenį. Šis KE tipas yra labai jautrus nešvariam kurui, nes dažniausiai anodo/katodo medžiagomis yra naudojami Pt katalizatoriai, o galingumas dažniausiai svyruoja nuo 50 iki 250 kW. Tačiau reakcijoms vykti reikalinga neaukšta (80 – 95 °C) temperatūra, kas įtakoja šių KE panaudojimo perspektyvumą. Elektros konversijos efektyvumas 40 – 60 % [1, 4].

Tiesioginiai metanolio kuro elementai (TMKE) panašūs į PEMKE kuro elementus, nes šiuose KE naudojama polimerinio elektrolito mainų membrana [1, 4]. Šiuose KE kuru yra naudojamas metanolio tirpalas. Tokie kuro elementai dar vadinami skysto kuro KE. Tiesioginiuose metanolio kuro elementuose kuru gali būti naudojamas tiek rūgštinis, tiek šarminis metanolio tirpalas. Rūgštiniuose TMKE vykstanti reakcija ant anodo yra metanolio oksidacija, kurios metu H⁺ jonai skverbiasi per elektrolitą, o elektronai juda išorine elektros grandine (6 lygtis) [1, 4]:



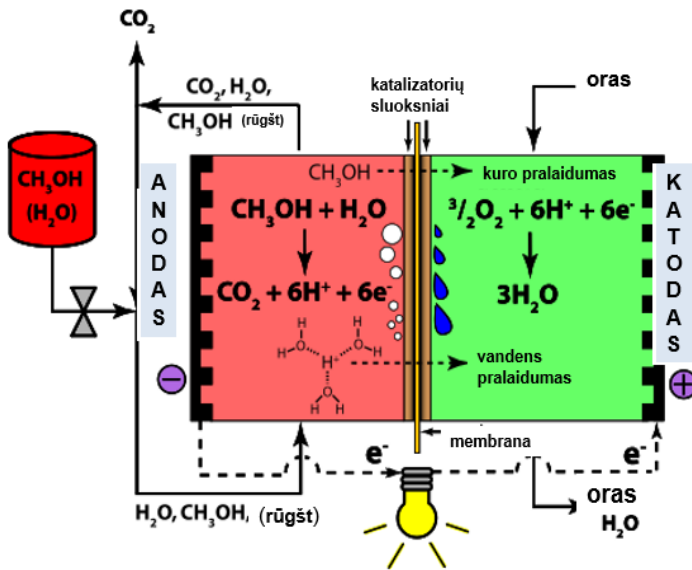
O ant katodo – deguonies redukcija (7 lygtis):



Suminė reakcija, vykstanti TMKE yra aprašoma 8 lygtimi:



4 paveiksle pateikta TMKE veikimo schema.



4 pav. TMKE veikimo schema [7].

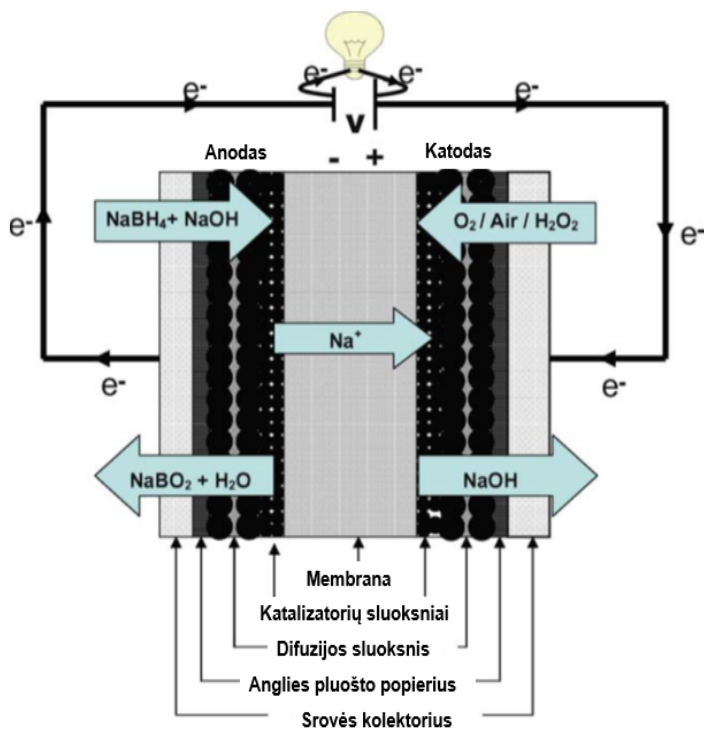
Reikia pastebėti, kad katodinės reakcijos metu (7 lygtis) susidaro daugiau vandens molekulių, nei jų sunaudojama anodinės reakcijos metu (6 lygtis). Iš pastarosios reakcijos matome, kad viena metanolio molekulė sukuria 6 elektronus. Tačiau pastaroji reakcija nevyksta paprastai, t.y., dažniausiai ji vyksta keliais etapais ir skirtingais keliais. Vykstant metanolio oksidacijai, gali susidaryti anglies monoksidas, kuris gali reaguoti su katalizatoriumi bei jį apnuodyti, sutrumpindamas KE išdirbio laiką. Katalizatoriumi dažniausiai naudojama platina, darbinė temperatūra apie 50 – 120 °C, elektros konversijos efektyvumas iki 40 % [1, 4].

Kietojo oksido kuro elementai (KOKE) – tai prietaisai, kuriuose elektrolitas yra keramikos medžiaga, dažniausiai itrio–cirkonio (YSZ) [1, 4]. Šie KE yra paprastesni už jau minėtas sistemas, nes naudojamos tik dvi fazės, t.y. dujos ir kietoji fazė. KOKE yra panašūs į LKKE, kuriuose neigiamo krūvio jonas (O^{2-}) difunduoja nuo katodo per elektrolitą link anodo. Tuo būdu vanduo yra gaunamas ant anodo. KOKE yra priskiriami perspektyviausių alternatyviųjų elektros energijos šaltinių stacionariam naudojimui, nes kogeneruoja šiluminę energiją, nėra jautrūs apnuodijimui CO (CO oksiduojasi esant aukštai elemento darbinei temperatūrai apie 1000 °C) ir nereikalauja ypatingo švarumo vandenilio. Šiuose KOKE darbinė temperatūra yra apie 980 °C. Taip pat galima naudoti pigesnius netauriųjų metalų katalizatorius. Elektros konversijos efektyvumas 50 – 60 % [1, 4].

1.2. Tiesioginiai borohidrido kuro elementai

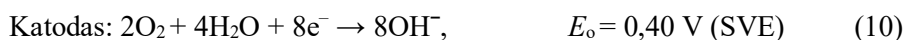
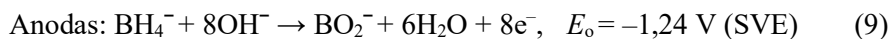
Tiesioginiuose borohidrido kuro elementuose (TBKE) kuru yra naudojamas šarminis natrio borohidrido tirpalas. Pirmasis TBKE modelį 1999 metais aprašė Amendola ir kt. [8]. Šių autorių aprašyta konfiguracija susideda iš anodo, pagaminto iš platinos, nusodintos ant anglies, šarminio NaBH_4 tirpalo talpyklos ir anijoninės membranos, atskiriančios anodą ir katodą. Oksidantu naudojamas deguonis [8]. Natrio borohidridas yra patraukli alternatyva ne tik iškastiniam kurui, bet ir skysto kuro elementuose naudojamam metanoliiui. Jame yra sukaupta 10,6 m. % vandenilio, t.y., 5,7 Ah/g elektros krūvio [9-11]. NaBH_4 yra lengvai transportuojamas, nesproguos, saugus.

TBKE elektrolitu naudojama polimerinė membrana, o katalizatoriumi dažniausiai naudojama platina. Santykinai žema darbinė temperatūra: apie 80 – 95 °C. TBKE veikimo principas pagrįstas natrio borohidrido oksidacijos ant anodo bei oro deguonies redukcijos ant katodo vykimu. TBKE veikimo schema pateikta 5 pav. [11].



5 pav. Tiesioginio borohidrido kuro elemento schema, kurioje naudojamas deguonis, oras arba vandenilio peroksidas kaip oksidantas.

Kaip jau buvo minėta, TBKE veikimo principas pagrįstas tiesiogine natrio borohidrido oksidacija ant anodo, kuri vyksta stipriai šarminiame ($\text{pH} > 12$) tirpale, generuojant 8 elektronus iki galutinių produktų metaborato (BO_2^-) ir vandens (9 lygtis), ir deguonies redukcija ant katodo (10 lygtis) [10, 11].



Suminis borohidrido oksidacijos procesas TBKE aprašomas 11 lygtimi:

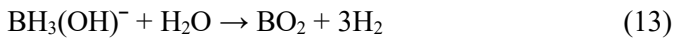
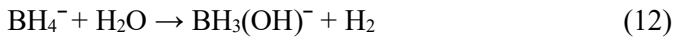


Teorinis TBKE potencialas yra 1,64 V ir jis yra didesnis lyginant su hidrazino KE, kurio teorinis potencialas yra 1,56 V, skrudžių rūgštis – 1,45 V, vandenilio – 1,24 V ir metanolio – 1,21 V [9].

Pescokas pirmasis 1953 metais ištyrė natrio borohidrido oksidaciją [12] ir nurodė, kad NaBH_4 oksidacija vyksta pagal (9) lygtį ir yra negrįžtama. Elektrocheminė NaBH_4 oksidacija buvo intensyviai tyrinėjama ant Pt [13-35], Au [13, 15-18, 36-48], Pd [14-16, 35, 49, 50], Ag [15, 27, 40, 46, 47], Cu [14], Co [35, 51-53] ir Ni [14-16, 54] elektrodų. Nustatyta, kad NaBH_4 oksidacija yra laipsniškas ir sudėtingas procesas, o reakcijos metu susidarančių elektronų skaičius priklauso nuo darbinio elektrodo metalo prigimties. E. Gyenge [13] ir M. V. Mirkin ir kt. [37] nurodo, kad Au yra geriausias katalizatorius BH_4^- jonų oksidacijai, kadangi Au katalizuoja tik natrio borohidrido oksidaciją (9 lygtis). Vykstant BH_4^- elektrooksidacijai ant Au katalizatoriaus, susidaro ir nestabilūs tarpiniai produktai, tokie kaip pvz., monoboranas (BH_3), kuris dalyvauja tolimesnėse oksidacinėse reakcijose, susidarant 8e^- [37]. Chengas ir Scott [40] tyrė natrio borohidrido elektrooksidaciją ant sukamojo Au disko elektrodo taip pat patvirtino, kad BH_4^- elektrooksidacijoje dalyvauja 8 elektrons. Tačiau Feng [55] bei Amendola [8] teigia, kad BH_4^- jonų oksidacijos metu ant Au katalizatoriaus dalyvauja $7,4\text{e}^-$ ir $6,9\text{e}^-$, o ne teoriniai 8e^- . Celikkan ir kt. tyrė Au, Pt, Ag, Pd ir Ni metalų katalizinį aktyvumą BH_4^- jonų oksidacijai ir nustatė, kad iš tiriamų metalų didžiausiu aktyvumu BH_4^- jonų oksidacijai pasižymėjo Au, o mažiausiu – Ni [16].

Chatenet ir kt. tyrė BH_4^- jonų oksidaciją koncentruotuose NaOH tirpaluose ant Au/C ir Ag/C katalizatorių ir teigia, kad BH_4^- oksidacija vyksta, dalyvaujant $7,5\text{e}^-$ [40]. Autoriai nurodo, kad priklausomai nuo $[\text{OH}^-]/[\text{BH}_4^-]$ santykio skiriasi ir BH_4^- jonų elektrooksidacijos mechanizmas ant šių metalų.

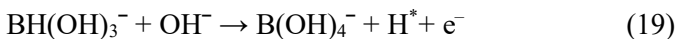
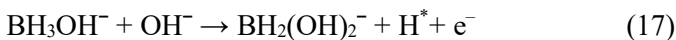
Esant nedideliui BH_4^- jonų koncentracijai, susidaro nedidelis BH_3OH^- kiekis ir oksidacijos reakcijos metu nevyksta BH_4^- jonų hidrolizė, o visi reakcijos metu susidarę tarpiniai produktai yra adsorbuojami ant elektrodo paviršiaus. Kai $[\text{OH}^-]/[\text{BH}_4^-]$ santykis yra nedidelis, vyksta spontaniškas NaBH_4 hidrolizė, susidarant labai mažiems BH_3OH^- kiekiams bei H_2 (12, 13 lygtys), kuris yra oksiduojamas, esant labai neigiamoms potencialo vėrtėms (< -1 V) (14 lygtis). Šios reakcijos pavaizduotos 12 – 14 lygtyse:



Mokslininkai, tyrę NaBH_4 oksidaciją ant Pt, Co, Ni katalizatorių, nustatė, kad šie metalai katalizuoja ne tik NaBH_4 oksidaciją, bet ir jo hidrolizę [13]. Vykstant BH_4^- jonų oksidacijai ant Pt, Co ir Ni katalizatorių, reakcijoje dalyvauja 4 elektronai (15 lygtis) [13, 24, 56, 57].



BH_4^- jonų oksidacijos reakcijos ant Pt elektrodo nurodytos pateiktose lygtyse (16 – 20) [24, 56-58]:



Taip pat Gyenge ir kt. [13] tyrinėjo koloidinių Pt ir Pt – lydinių (Pt–Ir, Pt–Ni ir Pt–Au) aktyvumą NaBH_4 oksidacijos reakcijai ir nustatė, kad tarp šių tiriamų medžiagų didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu BH_4^- jonų oksidacijai pasižymėjo Pt–Ir ir Pt–Ni katalizatoriai. Taip pat mokslininkų

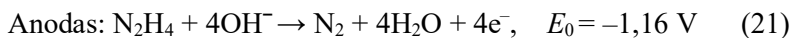
buvo tirtas ir koloidinių Os ir Os–lydinių (Os–Sn, Os–Mn ir Os–V) [59], koloidinių Au ir Au–lydinių (Au–Pt, Au–Pd) [16] aktyvumas BH_4^- jonų elektrooksidacijai.

Taurieji metalai Pt, Pd, Au yra brangūs, ir tai labai sumažina jų plataus ir perspektyvaus panaudojimo galimybes. Siekiant atpiginti naudojamus katalizatorius KE, pradėta naudoti tauriųjų metalų lydinius su pereinamaisiais metalais, tokiais kaip Fe, Cu, Co, Ni [21, 30, 54, 60-73]. Mokslininkų atlikti tyrimai patvirtino, kad įvairūs bimetaliniai Pt–Ni [21, 30, 54, 60-62, 74], Pt–Co [30, 62, 63], Pt–Zn [64], Ag–Ni [73], Au–Ni [61, 65-70, 73-75], Au–Cu [71, 76] ir Au–Co [77, 78], Au–Fe [72] katalizatoriai pasižymėjo ženkliai didesniu elektrokataliziniu aktyvumu BH_4^- jonų oksidacijai negu, atitinkamai, gryni Pt, Ag ir Au metalai.

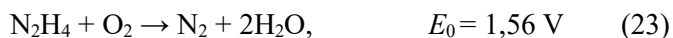
Pastaruoju metu intensyviai ieškoma naujų medžiagų, ant kurių natrio borohidrido oksidacija vyktų pilnai 100 % (be pašalinių reakcijų), kadangi vykstant anodinei reakcijai TBKE, kur naudojami Pt, Co ir Ni katalizatoriai, vyksta ir spontaniinė NaBH_4 hidrolizė per tarpinio produkto trihidrohidrokso borato jono susidarymą, išsiskiriant H_2 [79]. TBKE, kuriuose naudojami Pd, Ni ir Pt metalai anodo medžiagomis, pasižymi dideliu galios tankiu, bet mažu indukcinium našumu, pvz., Ni atveju jis yra tik 50 % [35]. Didesnis kuro elementų našumas gali būti pasiektas, naudojant Pt ir Pd elektrodus, esant mažesnei NaBH_4 koncentracijai ir didesnei anodo srovei [14]. Anksčiau minėtų tauriųjų metalų panaudojimas kaip katalizatorių yra ribotas dėl jų aukštos kainos. Todėl stengiamasi atrasti metodus, naujas technologijas, kas atpigintų katalizatorių gamybos procesą ir padidintų kuro elementų našumą.

1.3. Tiesioginiai hidrazino kuro elementai

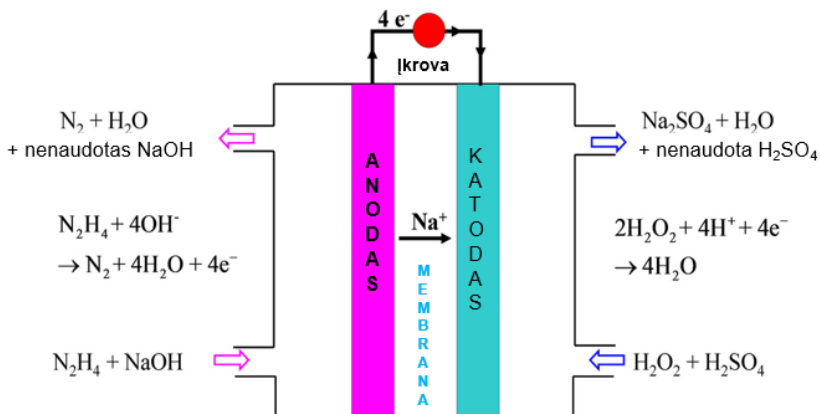
Tiesioginiai hidrazino kuro elementai (THKE), kaip ir TBKE, priskiriami žemos temperatūros skystų kuro elementų klasei. Hidrazinu, kaip kuru, šarminiams kuro elementams intensyviai pradėta domėtis 1960 – 1970 metais [80-85]. THKE veikia, vykstant hidrazino oksidacijai ant anodo šarminėje terpėje (21 lygtis) ir deguonies redukcijai ant katodo (22 lygtis):



Suminis hidrazino oksidacijos procesas THKE aprašomas 23 lygtimi:



Tiesioginio hidrazino kuro elemento veikimo principas šarminėje terpėje, panaudojant H_2O_2 kaip oksidatorių, pateiktas 6 pav. [86].



6 Pav. Tiesioginio hidrazino kuro elemento veikimo principas šarminėje terpėje, panaudojant H_2O_2 kaip oksidatorių.

Nors hidrazinas labai toksiškas, bet tai puikus kuras tiesioginio padavimo skysto kuro elementams, nes [87]:

- hidrazino elektrooksidacijos metu neišskiriamas CO_2 ir taip nedidindamas bendras dujų kiekis, sukeliantis šiltnamio efektą;
- hidrazino sudėtyje nėra anglies atomų, todėl hidrazino oksidacijos metu neišskiriami jokie elementai ar junginiai, galintys apnuodyti elektrokatalizatorius (pvz., CO ir produktai, susidarę C_2 -molekulių oksidacijos metu), o išsiskiria tik visiškai aplinkai nekenksmingi azotas ir vanduo (22 reakcijos lygtis);
- teorinė THKE įtampa yra 1,56 V (24 reakcijos lygtis) ir yra daug didesnė nei vandenilio (1,24 V) ar metanolio (1,19 V) kuro elementų [87-98].

Šiai dienai THKE jau yra naudojami kosmoso, karo ir automobilių pramonėje bei nešiojamoje elektronikoje. Tiesioginių hidrazino kuro elementų pritaikymas transporto srityje pavaizduotas 7 paveiksle [99, 100].



7 pav. Tiesioginių hidrazino kuro elementų pritaikymas transporto srityje.

Hidrazino vandeniniai tirpalai lengvai hidrolizuojasi, susidarant katijonui hidrazoniui (24 lygtis) [87]:



Hidraziną galima oksiduoti tiek šarminėje (21 lygtis), tiek rūgštinėje (25 lygtis) terpėje [87]:



Tiesioginių hidrazino kuro elementų veikimui rūgštinėje terpėje reikalingi katalizatoriai, pagaminti iš tauriųjų metalų. Paprastai tokiuose hidrazino kuro elementuose anodo medžiagomis yra naudojami platinos arba platinos grupės metalai [87]. Hidrazino oksidacija šarminėje terpėje tirta ant įvairių tauriųjų metalų katalizatorių: Au [83, 101-108], Pt [82-84, 89, 93, 102, 103, 108-114], Ag [82, 83, 101, 115-125], Pd [82, 89, 102, 103, 115-117, 119-123, 126-130] ir Ru [88]. Daugelio mokslininkų atlikti tyrimai patvirtino, kad vykstant hidrazino oksidacijai šarminėje terpėje ant įvairių metalų katalizatorių hidrazinas yra pilnai oksiduojamas iki azoto ir vandens, naudojant ir kitus katalizatorius vietoj platinos, kurie aktyvūs šarminėje terpėje [87]. Taurieji metalai yra labai geri katalizatoriai hidrazino oksidacijai, tačiau aukšta jų kaina riboja platų panaudojimą kaip elektrodų medžiagą tiesioginiuose hidrazino kuro elementuose. Vienas iš galimų būdų sumažinti tauriųjų metalų kiekį

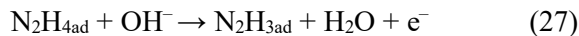
katalizatorių gamyboje, yra minėtų metalų nanodalelių nusodinimas ant pasirinkto technologiškai tinkamo pagrindo, todėl hidrazino oksidacija tirta ir ant netauriųjų metalų elektrodų: Ni [82, 83, 88, 95-102, 131-138], Cu [83, 88, 95, 134-137, 140], Co [83, 88, 95, 102, 134-137, 141], Hg [84, 101, 109, 142], Fe [83], C [143]. Sumažinti tauriųjų metalų kiekį katalizatorių gamyboje taip pat galima ant netauriųjų metalų pagrindo nusodinus tauriųjų metalų nanodaleles. Katalizatoriai iš šių metalų pasižymėjo elektrokataliziniu aktyvumu hidrazino oksidacijos reakcijai. Tai paskatino ir tolimesnius hidrazino oksidacijos tyrimus ant katalizatorių iš netauriųjų metalų lydinių: Ni–Co [144, 145], Ni–Cu [146], Ni–Zn [147-151], Ni–Fe [152], Ni–Mo [153] ir Ni–Pd [154].

Hidrazino elektrooksidacija ant tirtų metalų gali vykti dviem skirtingais būdais: arba hidrazinas yra tiesiogiai oksiduojamas, arba jis kataliziškai suskyla į vandenilį ir kitus susijusius junginius, kai suskaidytas vandenilis yra oksiduojamas [102, 126].

Hidrazino anodinės oksidacijos reakcijos schema gali būti aprašoma šiomis lygtimis:



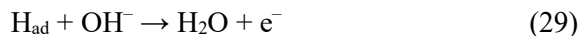
arba



Po to



ir



Tang ir kt. [155] nustatė, kad Ni₂P nanolydinys, nusodintas ant Ni tinkliuko (Ni₂P/NF) pasižymėjo dideliu elektrokataliziniu aktyvumu hidrazino oksidacijos reakcijai. Lu ir kt. [156] tyrė Ni–B/anglies katalizatorius ir parodė, kad šie katalizatoriai taip pat pasižymėjo aukštu elektrokataliziniu aktyvumu hidrazino oksidacijos reakcijai. Xiao-Ping Wen ir kt. atliko hidrazino oksidacijos tyrimus ant Ni–B plėvelės, padengtos ant trimačių (3D) porėtų Ni kietųjų putų. Šis katalizatorius taip pat pasižymi geromis katalizinėmis savybėmis hidrazino oksidacijai [157]. Geru elektrokataliziniu aktyvumu pasižymėjo įvairūs Pd katalizatoriai – Pd/G4–NH₂/anglies nanovamzdeliai [123], Pd/TiO₂ nanovamzdeliai [120]. Li ir Lin [105] tyrė hidrazino elektrooksidaciją ant aukso nanodalelėmis padengtos polipirololio vielos (Au/PPy), kuri pasižymi geromis elektrokatalizinėmis savybėmis. Hidrazino oksidacijos tyrimai ant Au/Ti katalizatorių [106] parodė, kad hidrazino elektrooksidacija ant Au/Ti katalizatorių prasideda esant žymiai neigiamesnėms potencialo vertėms: –0,55 V, tuo tarpu ant Au/PPy ir Au/PPy/GCE [105]

katalizatorių, esant $-0,02$ V potencialo vertei. Nustatyta, kad Au/Ti elektrodas pasižymi geresnėmis katalizinėmis savybėmis hidrazino oksidacijai nei gryno Au elektrodas.

Asazawa ir kiti atliko išsamų lyginamąjį hidrazino oksidacijos tyrimą ant įvairių metalų katalizatorių (Ni, Co, Fe, Cu, Ag, Au, ir Pt) [83]. Nustatyta, kad hidrazino oksidacija prasideda esant skirtingoms elektrodo potencialo vertėms: Co – $0,178$ V; Ni – $0,108$ V; Pt – $0,062$ V; Cu – $0,193$ V; Au – $0,384$ V; Ag – $0,388$ V ir Fe – $0,654$ V. Be to, Co pasižymėjo didesniu elektrokatalitiniu aktyvumu hidrazino oksidacijai esant neigiamoms ($-0,178$ V) potencialo vertėms lyginant su Pt [83].

Projektuotojai, kuriantys THKE, turi atsižvelgti į tai, kad dėl didelio hidrazino toksiškumo būtina vengti vartotojo kontakto su šio kuro padavimo sistema. Neseniai „Daihatsu Motor“ sukūrė saugų hidrazino saugojimo būdą kietoje būsenoje, t.y., surišant hidraziną su karbonilinėmis grupėmis polimere hidrazonų pavidalu ($>C=N-NH_2$) [158-160]. Ši forma neturi mutageninių savybių ir yra daug saugesnė už skystą hidraziną. Norint gauti hidraziną, tereikia pridėti tirpiklio pagal poreikį.

2. EKSPERIMENTŲ METODIKA

2.1. Medžiagos, reagentai ir tirpalai

Darbe buvo naudotos šios medžiagos:

- Acetonas (M = 58,08, 99,8 %, Chempur)
- C₄H₁₂N₂O – aminoetiletanolaminas (M = 104,15, 99 %, Sigma-Aldrich)
- C₂H₅OH (M = 46,07, $\rho = 0,805 \text{ g/cm}^3$, 96 %, Chempur);
- CoSO₄·7H₂O (M = 281,10, koncentracija 99,5 %, Sigma-Aldrich);
- Cu folija (0,5 mm storio ir 99,7 % grynumo, Sigma-Aldrich)
- HAuCl₄·3H₂O (M = 393,83, 99,99 %, $\geq 49,0 \%$ Au, Sigma-Aldrich);
- HCl (M = 36,46, $\rho = 1,1655 \text{ g/cm}^3$, 35 – 38 %, Reachem Slovakia S.r.o.);
- H₂O₂ (M = 34,01, 35 %, Eurochemicals);
- H₂PtCl₆ (M = 517,91, 99,95 %, Sigma-Aldrich);
- H₂SO₄ (M = 98,08, $\rho = 1,843 \text{ g/cm}^3$, koncentracija 96 %, Chempur);
- MgO (M = 40,30, Lachema);
- NaBH₄ (M = 37,83, 99 %, Sigma-Aldrich);
- Nafion®N117 membrana (0,1778 mm storio, Sigma-Aldrich);
- NaOH (M = 40,00, 99 %, Chempur);
- N₂H₄·2H₂O (M = 52,08, 50 – 60 %, Sigma-Aldrich);
- Ti folija (0,127 mm storio ir 99,7 % grynumo, Sigma-Aldrich);
- ZnO (M = 81,38, 99,99 %, Sigma-Aldrich).

Visi cheminiai reagentai buvo analitiškai grynai. Tirpalų ruošimui naudotas triskart distiliuotas vanduo, kurio varža $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$.

2.2. Katalizatorių formavimas

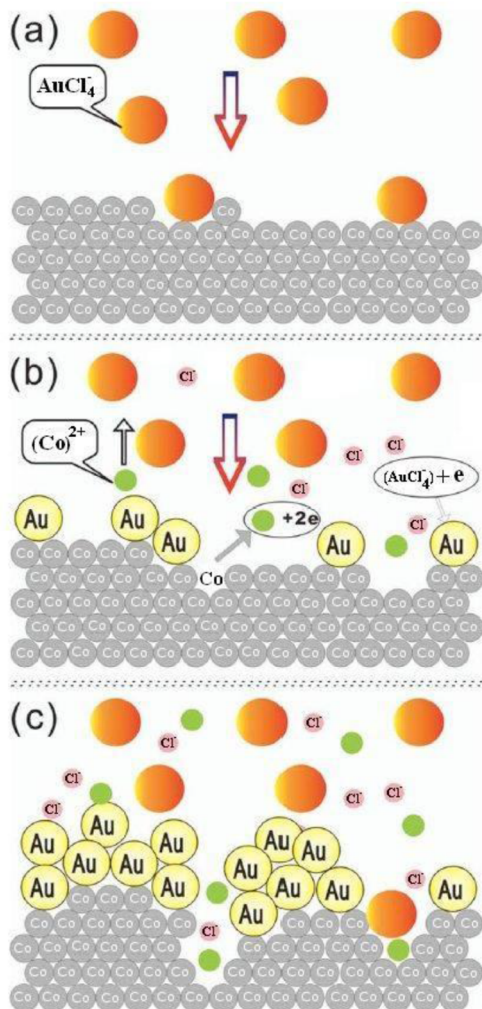
2.2.1. ZnCo/Ti, Co_{pluošt}/Ti(Cu) ir Zn/Ti katalizatorių formavimas

ZnCo, Co ir Zn dangos buvo nusodinamos ant 1 x 1 cm dydžio Ti ar Cu folijos plokštelių. Iš pradžių Ti ar Cu plokštelių paviršius buvo lengvai pašlifuojamas SiC švitrinio popieriumi (2500 klasės) ir MgO milteliais, nuriabinamas acetone, praplaunamas dejonizuotu vandeniu. Po to šios plokštelės buvo pamerkiamos į tūriniu santykiu (1:1 tūr.) praskiestą H₂SO₄ 90 °C temperatūros tirpalą 10 s, praplaunamos dejonizuotu vandeniu ir išdžiovinamos oro srove.

ZnCo ir Co dangos buvo nusodinamos ant paruoštų Ti ar Cu elektrodų elektrochemiškai dviejų elektrodų celėje, anodu naudojant dvi nerūdijančio plieno plokšteles (2 x 4 cm), o katodu – Ti ar Cu plokšteles. Darbinio tirpalo tūris – 50 ml. ZnCo ir Co dangos buvo nusodinamos ant Ti ar Cu elektrodų, kai srovės tankis (j) – 40 mA cm⁻², o nusodinimo trukmė (t) – 20 min. ZnCo dangų nusodinimo tirpalo sudėtis: 0,12 M ZnO + 0,14 M CoSO₄ + 2,5 M NaOH + 0,6 M C₄H₁₂N₂O [161, 162]. Nustatyta, kad ZnCo dangos, nusodintos ant Ti pagrindo, yra ~ 5 μm storio. Co danga nusodinama iš tos pačios sudėties tirpalo, tik nenaudojant ZnO. Ši Co danga turi pluoštinę struktūrą ir yra ~ 3 μm storio [163, 164]. Palyginimui ant Ti paviršiaus buvo nusodinta gryno Zn danga, naudojant tokios sudėties tirpalą: 0,12 M ZnO + 2,5 M NaOH + 0,6 M C₄H₁₂N₂O. Nustatyta, kad Zn danga, nusodinta ant Ti pagrindo, yra ~ 20 μm storio. Gauti elektrodai buvo nuplauti dejonizuotu vandeniu ir nudžiovinti oro srove.

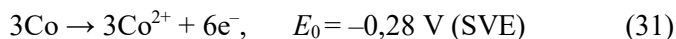
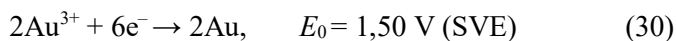
2.2.2. Au ir Pt nanodalelių nusodinimas ant ZnCo/Ti ir Co_{pluošt}/Cu elektrodų

Au kristalitai buvo nusodinami ant ZnCo/Ti ir Co_{pluošt}/Cu elektrodų, taikant galvaninio pakeitimo metodą [52]. Šis metodas dar vadinamas imersiniu Au nusodinimu. Imersinis Au nusodinimas – tai paprasčiausia galvaninio pakeitimo reakcija. 8 paveiksle pavaizduota imersinio Au nusodinimo ant Co paviršiaus schema. Iš pradžių AuCl₄⁻ jonai difunduoja prie Co paviršiaus ir adsorbuojasi (8 pav. a). Co paviršiuje susiformuoja galvaninis Au–Co elementas: tuo pat metu vyksta Co oksidacija ir adsorbuotų AuCl₄⁻ jonų redukcija. Au dalelės nusėda ant Co paviršiaus (8 pav. b). Toliau vykstant reakcijai, Co danga tirpsta ir Au dalelės ant Co dangos paviršiaus sėda netolygiai, o tam tikromis salelėmis.



8 pav. Imersinio Au nusodinimo ant Co paviršiaus schema: a) AuCl_4^- jonų difuzija prie Co paviršiaus ir jų adsorbcija ant elektrodo paviršiaus; b) Co paviršiuje formuojasi galvaninis Au–Co elementas: Co oksiduojasi, o adsorbuoti AuCl_4^- jonai redukuojasi ir Au nusėda ant Co paviršiaus; c) tolimesnis Au dalelių nusėdimas.

Imersinio Au nusodinimo ant Co paviršiaus procesas yra aprašomas 30 – 32 lygtimis:

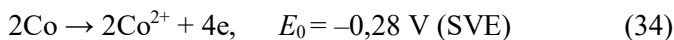
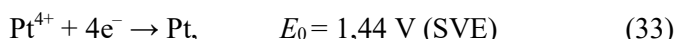


Susidarius dideliu elektrodų potencialų skirtumui tarp Co^{2+}/Co ir Au^{3+}/Au porų įvyksta reakcija:



Siekiant nusodinti Au daleles ant ZnCo/Ti ir $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ elektrodų, pastarieji buvo įmerkiami į 25 ml tūrio 1 mM H₂AuCl₄ + 0,1 M HCl 25 °C temperatūros tirpalą. Pasirinkta Au dalelių nusodinimo trukmė buvo 30, 60 ir 300 s. Suformuoti elektrodai buvo nuplauti dejonizuotu vandeniu ir nudžiovinti oro srove.

Analogiškai Pt nanodalelės yra nusodinamos ant Co paviršiaus:



Susidarius dideliu elektrodų potencialų skirtumui tarp Co^{2+}/Co ir Pt^{4+}/Pt porų įvyksta reakcija:



Pt kristalitiniai nusodinami ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ elektrodų, pastaruosius įmerkiant į 1 mM H₂PtCl₆ + 0,1 M HCl 25 °C temperatūros tirpalą 10, 30 ir 60 s. Suformuoti elektrodai buvo nuplauti dejonizuotu vandeniu ir nudžiovinti oro srove.

2.3. Katalizatorių paviršiaus charakterizavimas

Katalizatorių paviršiaus morfologija, struktūra ir sudėtis buvo tirta skenuojančiu elektroniniu mikroskopu Helios NanoLab 650 (FEI, Olandija) su Rentgeno spindulių spektrometru INCAEnergy (Oxford Instruments) su X-Max Rentgeno kvantų detektoriumi.

Au, Pt ir Co įkrovos katalizatoriuose nustatytos, naudojant indukciškai susietos plazmos optinės emisijos spektrometrą (Optima 7000DV, Perkin Elmer).

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 AuZnCo/Ti, ZnCo/Ti, Zn/Ti, Co_{pluošt}/Ti(Cu), AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu elektrodai. Visų katalizatorių geometrinis plotas buvo 2 cm². Pagalbiniu elektrodu naudota Pt skarda (1 × 1 cm), o palyginamuoju – Ag/AgCl/KCl elektrodas, užpildytas 3 M KCl tirpalu.

Natrio borohidrido ir hidrazino oksidacijos palyginamieji tyrimai buvo atliekami ant tiriamų katalizatorių 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH ar 0,05 M N₂H₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpaluose, skleidžiant elektrodo potencialą 10 mVs⁻¹ greičiu nuo -1,2 iki 0,6 V.

Srovės tankio vertės buvo apskaičiuojamos, srovės vertes dalinant iš geometrinio bandinio paviršiaus ploto. Siekiant įvertinti Au ar Pt nanodalelėmis modifikuotų ZnCo/Ti ir Co_{pluošt}/Cu katalizatorių aktyvumą natrio borohidrido ir hidrazino oksidacijai, srovės tankio vertės buvo perskaičiuotos pagal nusodinto Au ar Pt įkrovas kiekvienam katalizatoriui atskirai. Šis specifinis dydis yra vadinamas katalizatoriaus masės aktyvumu (A_m) (angl. Mass activity), kuris nusako, kiek srovės tankio vienetų tenka nusodinto metalo kiekiui (mA μg⁻¹Me) [163]. Jis apskaičiuojamas pagal 36 lygtį:

$$A_m = j / W \quad (36)$$

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

Co_{pluošt}/Ti, ZnCo/Ti ir AuZnCo/Ti katalizatorių chronoamperometriniai matavimai buvo atliekami 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, esant pastovioms elektrodo potencialo (E) vertėms, atitinkamai, -1,0 V ir -0,2 V, ir trukmei 130 s.

Co_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių chronoamperometriniai matavimai buvo atliekami 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25°C temperatūros tirpale, kai $E = 0,2$ V ir $t = 130$ s, o 0,05 M N₂H₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai $E = -0,7$ V ir 0,2 V ir $t = 1800$ s.

Co_{pluošt}/Cu ir AuCo_{pluošt}/Cu katalizatorių chronoamperometriniai matavimai buvo atliekami 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH ir 0,05 M N₂H₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpaluose, kai $E = -0,8$ V ir -0,2 V ir $t = 1800$ s.

Visi tirpalai prieš elektrocheminius matavimus buvo deaeruojami argono dujomis 30 min. Gauti rezultatai buvo apdorojami naudojant Excel ir SigmaPlot programas.

2.5. Natrio borohidrido hidrolizės kinetikos tyrimai

Vandenilio dujų išsiskyrimas, generuojamas suformuotų katalizatorių, buvo matuojamas „Rigamo V3.1“ (Ritter Apparatebau GmbH & Co. KG) dujų skaitikliu. Matavimams buvo naudojami 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH ir 5 sv. % NaBH₄ + 0,4 sv. % NaOH tirpalai 15 ml tūrio. Paruošti tirpalai buvo supilami į matavimams skirtą termostatuojamą celę. Tirpalas buvo intensyviai maišomas, kol tirpalo temperatūra pakyla iki reikiamos temperatūros. Tada įdedami tiriami katalizatoriai, celė sandariai uždaroma ir matuojamas išsiskyrusio vandenilio dujų tūris. H₂ išsiskyrimo greičio priklausomybė nuo temperatūros yra aprašoma Arenijaus lygtimi (37 lygtis):

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (37)$$

kur k – reakcijos greičio konstanta,

E_a – aktyvacijos energija (kJ mol⁻¹),

A – Arenijaus konstanta, priklausanti nuo reaguojančių medžiagų prigimties,

T – termodinaminė temperatūra,

R – molinė dujų konstanta (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹).

Siekiant apskaičiuoti aktyvacijos energiją ir Arenijaus konstantą, atidedamos Arenijaus priklausomybės – $\ln k$ nuo $1/T$.

2.6. Kuro elemento testavimo matavimai

Tiesioginių natrio borohidrido–vandenilio peroksido ir hidrazino–vandenilio peroksido kuro elementų testavimo eksperimentai buvo atliekami laboratoriniame KE prototipe, anodu naudojant sukurtus Co_{pluošt}/Cu, PtCo_{pluošt}/Cu ir AuCo_{pluošt}/Cu katalizatorius, kurių geometrinis plotas 2 cm², o katodu – Pt elektroda, kurio geometrinis plotas 6 cm². Anolitu buvo naudojami 1 M N₂H₄ + 4 M NaOH ar 1 M NaBH₄ + 4 M NaOH tirpalai, o katolitu – 5 M H₂O₂ + 1,5 M HCl. Kuro elemento testavimo matavimai buvo atlikti esant 25 °C temperatūrai. Nafion®117 membrana, kurios aktyvus plotas yra 30 cm², naudota anolito atskyrimui nuo katolito. Prieš naudojimą Nafion®117 membrana buvo laikoma 2 M NaOH tirpale 1 val. Matavimai buvo atliekami, naudojant potenciostatą Zenium (ZAHNER – Elektrik GmbH & Co.KG) ir užrašant KE poliarizacijos kreives. Galios tankio vertės buvo apskaičiuojamos pagal 38 lygtį:

$$P = j \cdot E, \quad (38)$$

kur P – galios tankis (mW cm^{-2}), j – srovės tankis (mA cm^{-2}), E – celės įtampa (V).

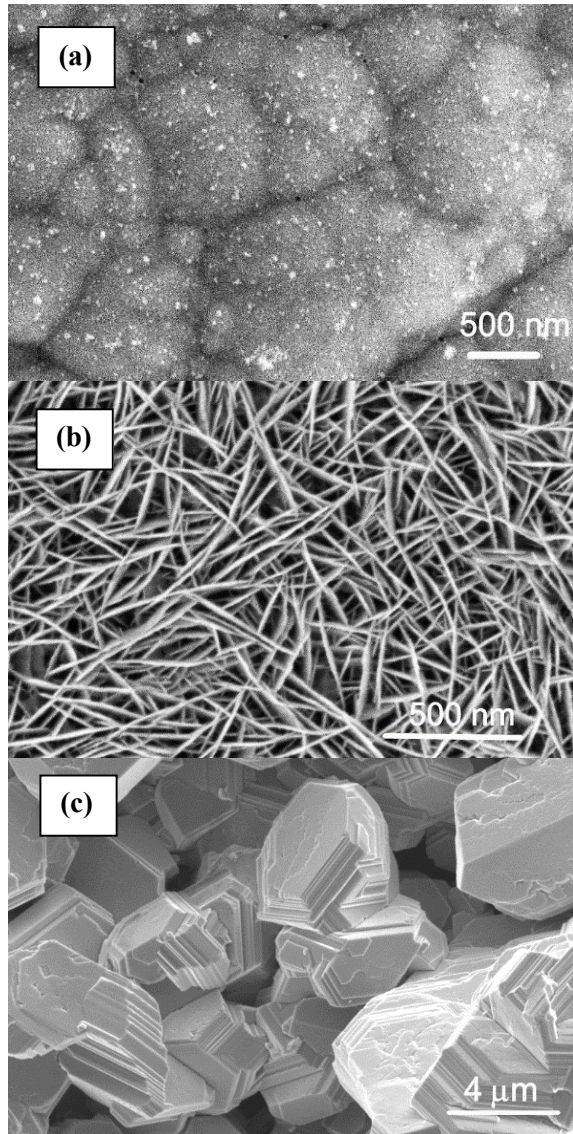
Specifinis galios tankis ($\text{mW } \mu\text{g}^{-1}_{\text{Au}}$ ar $\text{mW } \mu\text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$ ar $\text{mW } \mu\text{g}^{-1}_{\text{kat}}$) buvo apskaičiuotas, padalinant galios tankio vertes (mW cm^{-2}) iš nusodinto Au ar Pt kiekio ($\mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ ar $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$) ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ elektrodų paviršiaus ar bendro nusodinto katalizatoriaus kiekio.

3. REZULTATAI IR APTARIMAS

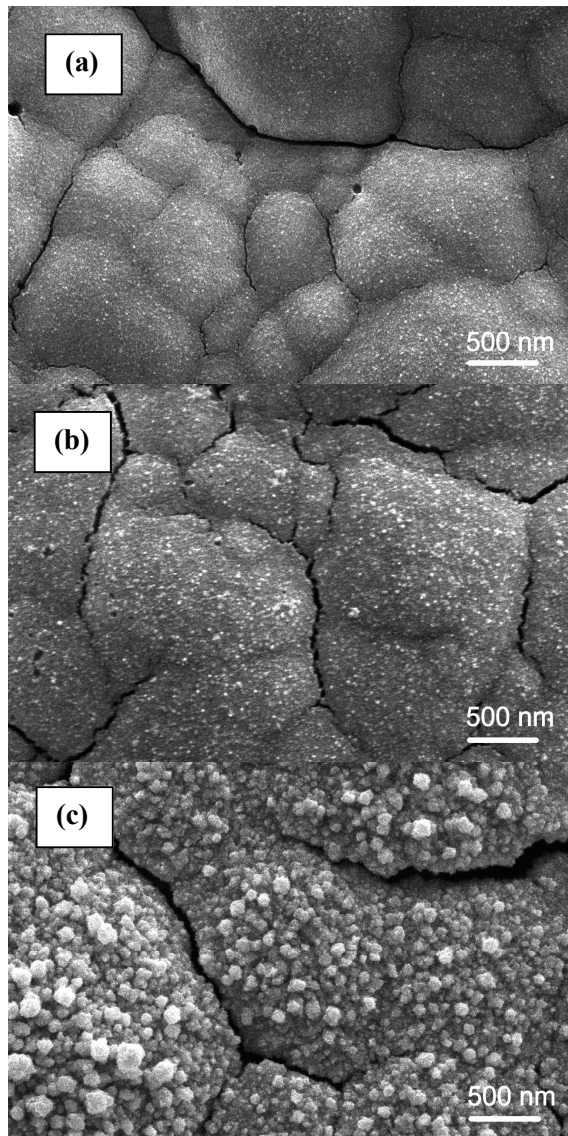
3.1. Katalizatorių formavimas ir charakterizavimas

Šio darbo metu buvo formuojami AuZnCo/Ti, ZnCo/Ti, Co_{pluošt}/Ti(Cu), Zn/Ti bei AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatoriai, siekiant ištirti jų elektrokatalizines savybes natrio borohidrido ir hidrazino oksidacijos reakcijoms bei juos panaudoti tiesioginiuose natrio borohidrido ir hidrazino kuro elementuose anodo medžiagomis. ZnCo, Co_{pluošt} ir Zn dangos buvo nusodintos ant Ti ar Cu paviršiaus, taikant elektrocheminį metalų nusodinimo metodą (žr. 2.2.1 skyrių, 30 psl.). 9 paveiksle pateikti ZnCo/Ti (a), Co_{pluošt}/Ti (b) ir Zn/Ti (c) katalizatorių SEM vaizdai. Kaip matyti iš gautų rezultatų, nusodinto ZnCo danga ant Ti paviršiaus susideda iš 0,5 – 2,5 μm dydžio kristalitų, tolygiai išsidėsčiusių visame paviršiuje (9 pav. a). Tuo tarpu, nusodinto Co danga ant Ti paviršiaus turi pluoštinę struktūrą (9 pav. b). Kaip matyti, Co pluošteliai yra nuo 10 nm storio ir apie 100 nm ilgio. Nusodinto Zn danga susideda iš Zn kristalitų, kurie yra 5 – 14 μm dydžio (9 pav. c). Au nanodalelės buvo nusodinamos ant suformuotų ZnCo/Ti ir Co_{pluošt}/Cu katalizatorių, pastaruosius įmerkiant į 1 mM HAuCl₄ + 0,1 M HCl 25 °C temperatūros tirpalą 30, 60 ir 300 s. Suformuotų AuZnCo/Ti ir AuCo_{pluošt}/Cu katalizatorių SEM vaizdai pateikti 10 ir 11 paveiksluose. Kaip matyti iš gautų rezultatų, pateiktų 10 pav., Au nanodalelių, nusodintų ant ZnCo/Ti, dydis yra nuo 10 iki 50 nm, kai Au nusodinimo trukmė yra 30 ir 60 s (10 pav. a, b). Kai Au nusodinimo trukmė yra 300 s, nusodintų Au kristalitų dydis yra nuo 50 iki 200 nm (10 pav. c). Be to, nusodinto Au įkrova AuZnCo/Ti katalizatoriuose yra 31, 63 ir 306 μg cm⁻², kai Au dalelių nusodinimo trukmė yra atitinkamai 30, 60 ir 300 s.

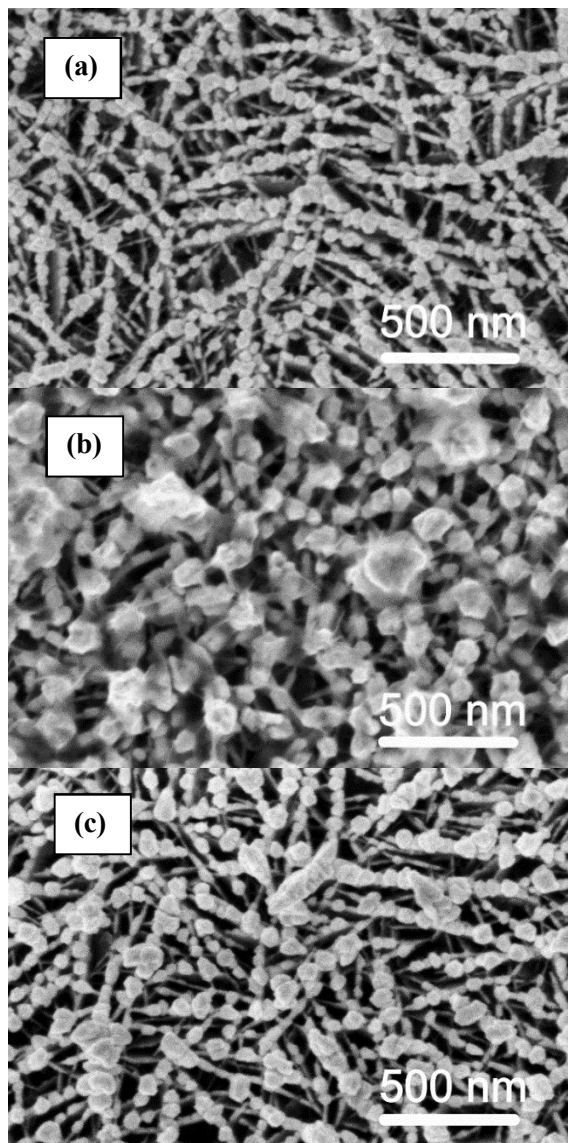
AuCo_{pluošt}/Cu katalizatorių atveju, nusodintų Au nanodalelių dydis ant Co_{pluošt}/Cu yra nuo 15 iki 50 nm, kai Au nusodinimo trukmė yra 30 ir 60 s (11 pav. a, b). Nuo 30 iki 100 nm dydžio Au dalelės buvo nusodintos ant Co_{pluošt}/Cu, kai Au nusodinimo trukmė buvo 300 s (11 pav. c). Nustatyta, kad nusodinto Au įkrova ant Co_{pluošt}/Cu yra 20, 28 ir 96 μg cm⁻², kai Au dalelių nusodinimo trukmė yra atitinkamai 30, 60 ir 300 s. Suformuotų Co_{pluošt}/Ti, ZnCo/Ti, AuZnCo/Ti, Co_{pluošt}/Cu ir AuCo_{pluošt}/Cu katalizatorių elementinė sudėtis buvo nustatyta, taikant EDS analizę. Apibendrinti rezultatai pateikti 2 ir 3 lentelėse.



9 pav. ZnCo/Ti (a), Co_{pluošt}/Ti (b) ir Zn/Ti (c) katalizatorių SEM vaizdai.



10 pav. SEM vaizdai AuZnCo/Ti katalizatorių, kurie buvo gauti, įmerkiant ZnCo/Ti į 1 mM HAuCl₄ + 0,1 M HCl 25 °C temperatūros tirpalą 30 (a), 60 (b) ir 300 (c) s.



11 pav. SEM vaizdai $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, kurie buvo gauti, įmerkiant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ į 1 mM HAuCl_4 + 0,1 M HCl 25 °C temperatūros tirpalą 30 (a), 60 (b) ir 300 (c) s.

2 Lentelė. EDS analizės metu nustatyti $\text{Co}_{\text{pluošt/Ti}}$, ZnCo/Ti ir AuZnCo/Ti katalizatorių elementinė sudėtis. Nustatyta nusodinto Au įkrova katalizatoriuose, taikant ICP–OES metodą.

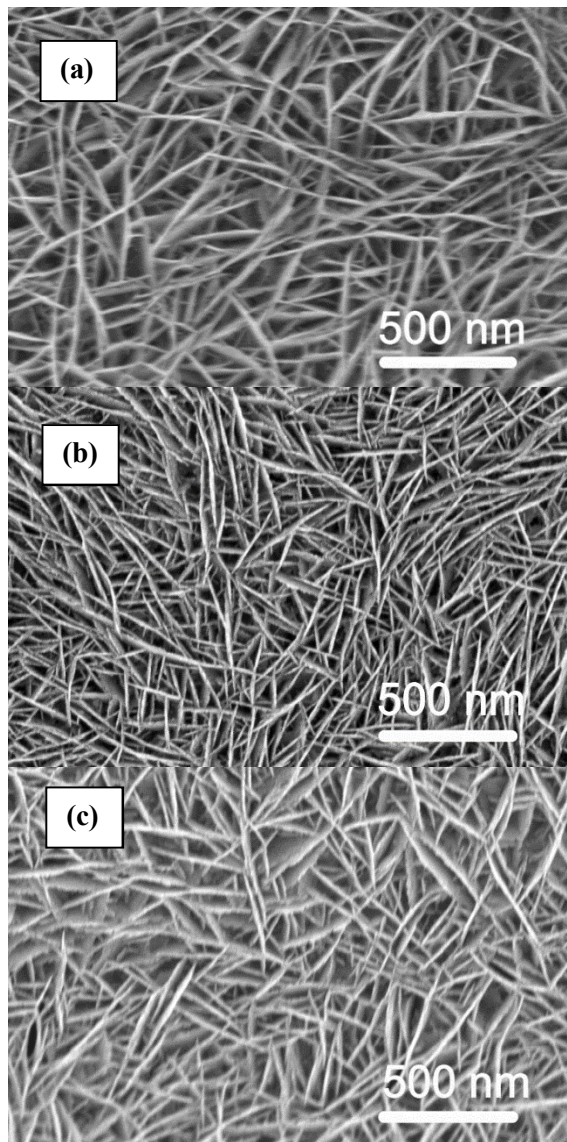
Katalizatorius	Elementas, at. %						Au įkrova, $\mu\text{g cm}^{-2}$
	t_{Au} nusod., s	Au	Zn	Co	O	Ti	
$\text{Co}_{\text{pluošt/Ti}}$	–	–	–	76,32	22,4	1,25	–
ZnCo/Ti	–	–	77,92	18,73	3,21	0,15	–
AuZnCo/Ti	30	0,81	74,71	19,27	5,00	0,21	31,00
AuZnCo/Ti	60	1,49	74,62	19,09	4,54	0,27	63,00
AuZnCo/Ti	300	11,09	38,29	34,87	15,15	0,60	306,00

3 Lentelė. EDS analizės metu nustatyti $\text{Co}_{\text{pluošt/Cu}}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt/Cu}}$ katalizatorių elementinė sudėtis. Nustatyta nusodinto Au įkrova katalizatoriuose, taikant ICP–OES metodą.

Katalizatorius	Elementas, at. %				Au įkrova, $\mu\text{g cm}^{-2}$
	t_{Au} nusod., s	Au	Co	Cu	
$\text{Co}_{\text{pluošt/Cu}}$	–	–	99,56	0,43	–
$\text{AuCo}_{\text{pluošt/Cu}}$	30	5,32	94,18	0,50	20,00
$\text{AuCo}_{\text{pluošt/Cu}}$	60	10,08	88,80	1,12	28,00
$\text{AuCo}_{\text{pluošt/Cu}}$	300	20,38	76,62	3,00	96,00

Pt dalelės buvo nusodinamos ant suformuotų $\text{Co}_{\text{pluošt/Cu}}$ elektrodų, pastaruosius įmerkiant į 1 mM H_2PtCl_6 + 0,1 M HCl 25 °C temperatūros tirpalą 10, 30 ir 60 s. Suformuotų $\text{PtCo}_{\text{pluošt/Cu}}$ katalizatorių SEM vaizdai pateikti 12 pav., o nustatyta elementinė sudėtis, taikant EDS analizę, pateikta 4 lentelėje.

Reikia pažymėti, kad nusėdę Pt kristalitiniai ant $\text{Co}_{\text{pluošt/Cu}}$ nėra aiškiai matomi (12 pav.). Tačiau atlikta $\text{PtCo}_{\text{pluošt/Cu}}$ katalizatorių elementinės sudėties EDS analizė patvirtino, kad suformuotų elektrodų sudėtyje yra nusodintos Pt (4 lentelė). Tai, kad suformuotų elektrodų sudėtyje yra nusėdusios Pt, patvirtino ir atlikta šių katalizatorių sudėties analizė, taikant ICP–OES. Nustatyta, kad nusodintos Pt įkrova suformuotuose katalizatoriuose yra atitinkamai 5,4, 15,4 ir 28,7 $\mu\text{g cm}^{-2}$ (4 lentelė).



12 pav. SEM vaizdai PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių, kurie buvo gauti, įmerkiant Co_{pluošt}/Cu į 1 mM H₂PtCl₆ + 0,1 M HCl 25 °C temperatūros tirpalą 10 (a), 30 (b) ir 60 (c) s.

Lentelė 4. EDS analizės metu nustatyta PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių elementinė sudėtis. Nustatyta nusodintos Pt įkrova katalizatoriuose, taikant ICP–OES metodą.

Katalizatorius	Elementas, at.%				Pt įkrova, $\mu\text{g cm}^{-2}$
	$t_{\text{Pt nusod.}}, \text{ s}$	Pt	Co	Cu	
PtCo _{pluošt} /Cu	10	0,67	98,23	1,10	5,4
PtCo _{pluošt} /Cu	30	1,81	97,50	0,69	15,4
PtCo _{pluošt} /Cu	60	2,42	95,89	1,70	28,7

Apibendrinant galime pažymėti, kad buvo nusodinti labai maži Au kiekiai ant ZnCo/Ti ir Co_{pluošt}/Cu atitinkamai nuo 31 iki 306 $\mu\text{g cm}^{-2}$ ir nuo 20 iki 96 $\mu\text{g cm}^{-2}$ bei Pt kiekiai nuo 5,4 iki 28,7 $\mu\text{g cm}^{-2}$ ant Co_{pluošt}/Cu, lyginant su nusodintų ZnCo ir Co_{pluošt} dangų kiekiais ant Ti ir Cu pagrindų.

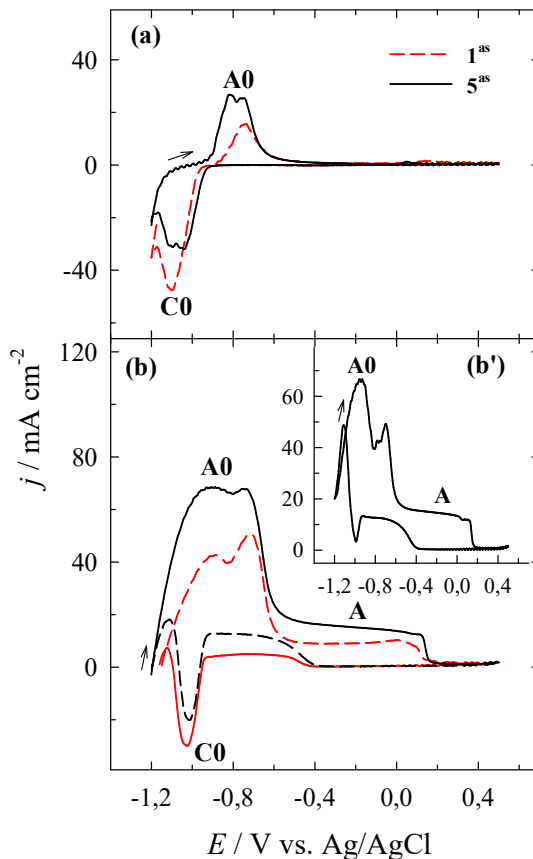
3.2. Natrio borohidrido oksidacijos ant AuZnCo/Ti, ZnCo/Ti, Co_{pluošt}/Ti ir Zn/Ti katalizatorių tyrimas

Tiriamų ZnCo/Ti, Co_{pluošt}/Ti, Zn/Ti ir AuZnCo/Ti katalizatorių, turinčių nusodinto Au įkrovą nuo 31 iki 306 $\mu\text{g cm}^{-2}$, elektrokatalizinis aktyvumas natrio borohidrido oksidacijos reakcijai buvo įvertintas, naudojant ciklinę voltamperometriją. 13 paveiksle pateikiamos Co_{pluošt}/Ti ciklinės voltamperogramos (CV-os), užrašytos foniniame 1 M NaOH tirpale (a) ir 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale (b), skleidžiant elektrodo potencialą 10 mV s⁻¹ greičiu. Kaip matyti ciklinėse voltamperogramose, užrašytose ant Co_{pluošt}/Ti foniniame 1 M NaOH tirpale (13 pav. a), pastebimos anodinės smailės A0, esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms (-0,8 V), o skleidžiant elektrodo potencialą į neigiamesnių verčių pusę, išryškėja katodinės smailės C0, esant elektrodo potencialo vertėms -1,0 V. Anodinė smailė A0 siejama su Co oksidų ir hidroksoidų susidarymu šarminėje terpėje, vykstant šioms reakcijoms [163, 164, 166, 167]:



Katodinė smailė C0 siejama su oksiduoto kobalto paviršiaus reaktyvacija, t.y., susidariusių Co oksidų ir hidroksoidų junginių redukcija iki gryno metalo. Nepertraukiamai skleidžiant elektrodo potencialą laike ir

užrašant CV-as ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Ti}$ foniniame 1 M NaOH tirpale (13 pav. a), matyti, kad anodinė smailė A0 didėja ir platėja (13 pav. a 1^{as} ir 5^{as} ciklai).



13 pav. $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Ti}$ katalizatoriaus CV-os, užrašytos 1 M NaOH (a) ir 0,05 M $\text{NaBH}_4 + 1$ M NaOH (b) 25 °C temperatūros tirpaluose, kai $v = 10$ mV s⁻¹. Įterptame paveiksle (b') pavaizduota CV-a, gauta iš CV-os (5 ciklas) srovės tankio verčių, išmatuotų ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Ti}$ katalizatoriaus 0,05 M $\text{NaBH}_4 + 1$ M NaOH tirpale (b, *ištisinė linija*), atėmus srovės tankio vertes, užrašytas foniniame 1 M NaOH tirpale ant to paties katalizatoriaus (a, *ištisinė linija*).

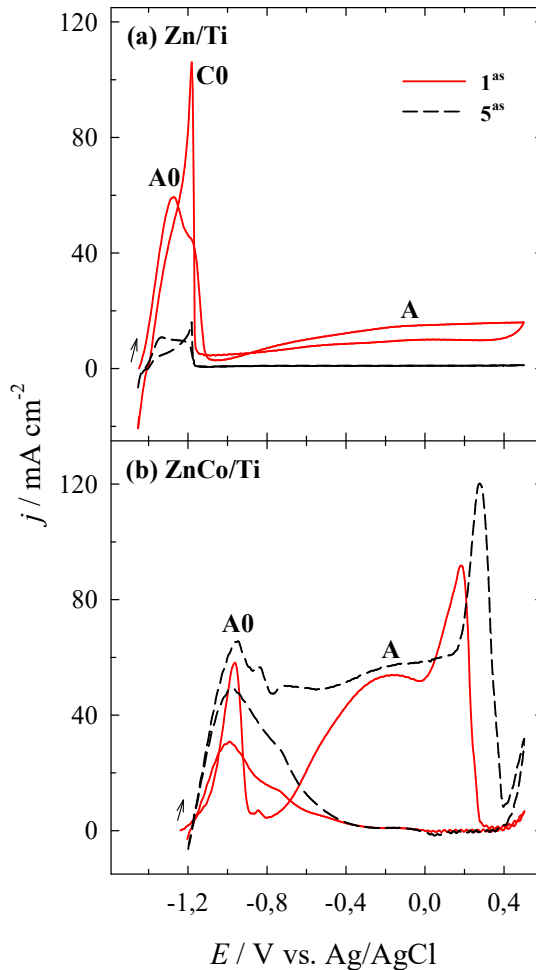
13 paveikslėlio (b) variante pateikiamos ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Ti}$ 0,05 M $\text{NaBH}_4 + 1$ M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 10 mV s⁻¹ greičiu. Matome, kad nurodytose ciklinėse voltamperogramose išryškėja anodinė smailė A0, esant labiau neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms (-1,0 V), o potencialo verčių ribose nuo -0,6 V iki 0,1 V stebima plati anodinė smailė A. Aiškiai

matome, kad išmatuotos anodinės srovės tankio vertės smailėse A0 ir A 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale (13 pav. b) yra žymiai didesnės nei jos yra užrašytos ant to paties Co_{pluošt}/Ti katalizatoriaus foniniame 1 M NaOH tirpale (13 pav. a). Nepertraukiamai skleidžiant elektrodo potencialą laike (13 pav. 1^{as} ir 5^{as} ciklai), išmatuotos srovės tankio vertės ant Co_{pluošt}/Ti tiek foniniame tirpale, tiek 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale didėja, kas rodo, kad šis katalizatorius yra aktyvus, stabilus ir nepraranda elektrokatalizinio aktyvumo natrio borohidrido oksidacijos reakcijai. Norint įvertinti Co_{pluošt}/Ti katalizatoriaus elektrokatalizinį aktyvumą natrio borohidrido oksidacijos reakcijai, iš CV-os (5 ciklas) srovės tankio verčių, išmatuotų ant Co_{pluošt}/Ti katalizatoriaus 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale (13 pav. b, *ištisinė linija*), buvo atimtos srovės tankio vertės, užrašytos foniniame 1 M NaOH tirpale ant to paties katalizatoriaus (13 pav. a, *ištisinė linija*). Gauta kreivė atitinka srovės tankio vertes, tenkančias tik NaBH₄ oksidacijos procesui ant Co_{pluošt}/Ti elektrodo (13 pav. b' įterpinys). Kaip matome iš pateiktų duomenų 13 paveiksle (b') įterpinyje, ciklinėje voltamperogramoje išryškėja anodinė smailė A0, kuri remiantis literatūros duomenimis [11, 79], gali būti siejama su natrio borohidrido oksidacija ir su H₂, susidariusio savaiminės natrio borohidrido hidrolizės metu (12 lygtis), oksidacija (14 lygtis), o smailė A siejama su tiesiogine natrio borohidrido oksidacija (9 lygtis).

14 paveikslėlyje pavaizduotos Zn/Ti (a) ir ZnCo/Ti (b) elektrodų ciklinės voltamperogramos, užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 10 mV s⁻¹ greičiu. Kaip matyti, ciklinėse voltamperogramose, užrašytose ant Zn/Ti (a) ir ZnCo/Ti (b) katalizatorių 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, pastebimos dvi aiškiai išreikštos anodinės smailės: smailė A0, išryškėjanti esant labiau neigiamoms elektrodo potencialo vertėms ir smailė A, išryškėjanti, esant žymiai teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms. Zn/Ti atveju anodinė smailė A0 išryškėja, esant labiau neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms nei Co_{pluošt}/Ti ir ZnCo/Ti atvejais (palyg. 13 pav. b ir 14 pav.). Esant teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms (smailė A), nepertraukiamai ciklinant laike natrio borohidrido oksidacijos greitis mažėja dėl cinko oksido sluoksnio formavimosi ant Zn paviršiaus [166]. Anodinė smailė A0 išmatuota ant Zn/Ti katalizatoriaus, esant -1,27 V potencialo vertei, gali būti siejama su natrio borohidrido oksidacija. Tuo tarpu katodinio skleidimo metu išmatuota anodinė smailė C0, užrašyta esant -1,18 V potencialo vertei, priskiriama cinko oksidų redukcijai ir elektrodo paviršiaus reaktyvacijai [166].

Reikia pažymėti, kad skleidžiant elektrodo potencialą nepertraukiamai laike, išmatuotos natrio borohidrido oksidacijos srovės tankio vertės ant Zn/Ti katalizatoriaus ženkliai mažėja, kas rodo, kad šis katalizatorius nėra stabilus

ir degradoja dėl vykstančio Zn tirpimo šarminiame natrio borohidrido tirpale (14 pav. a 1^{as} ir 5^{as} ciklai).

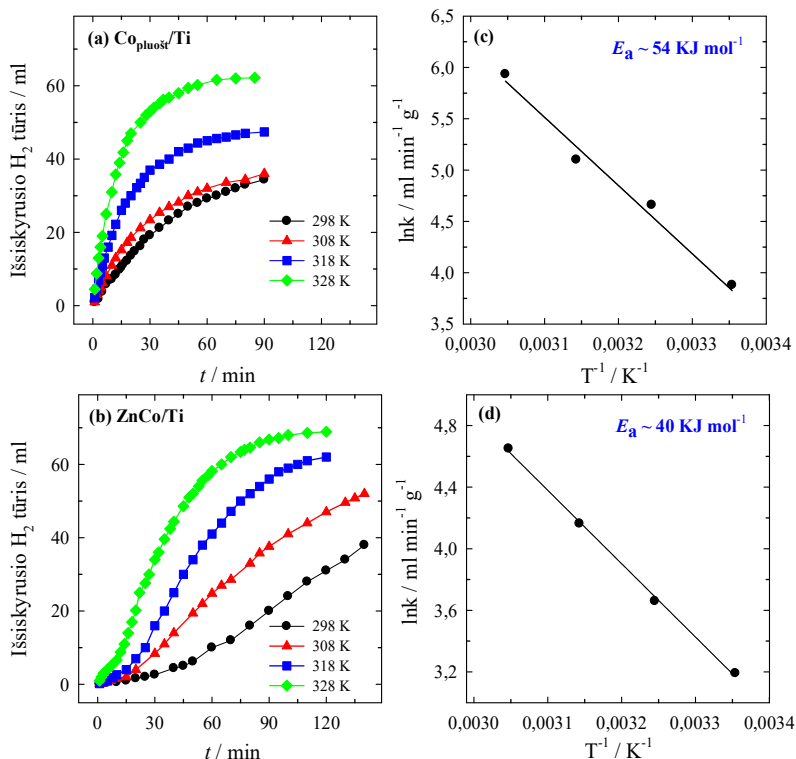


14 pav. Zn/Ti (a) ir ZnCo/Ti (b) katalizatorių CV-os, užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

ZnCo/Ti atveju, anodinė smailė A0 išryškėja esant panašioms elektrodo potencialo vertėms kaip ir Co_{pluošt}/Ti atveju (14 pav. b ir 13 pav. b) ir esant 0,3 V labiau teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms nei Zn/Ti atveju (14 pav. a). Srovės tankio vertės (smailė A0), užrašytos ant Co_{pluošt}/Ti (13 pav. b) ir ZnCo/Ti (14 pav. b) katalizatorių, yra labai panašios ir siekia apie 60 mA cm⁻², tuo tarpu, natrio borohidrido oksidacijos srovės tankio vertės (smailė A) yra apie 3 – 4 kartus didesnės ZnCo/Ti atveju, esant -0,2 V potencialo vertei,

lyginant su vertėmis, išmatuotomis ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Ti}$ ir Zn/Ti katalizatorių. Didesnis ZnCo/Ti katalizatoriaus elektrokatalizinis aktyvumas natrio borohidrido oksidacijai gali būti susijęs su ZnCo lydinio susidarymu [167].

Siekiant išsiaiškinti anodinės smailės A0 prigimtį, buvo atlikti vandenilio, išsiskyrusio natrio borohidrido katalizinės hidrolizės metu, matavimai ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Ti}$ ir ZnCo/Ti katalizatorių tame pačiame 0,05 M NaBH_4 + 1 M NaOH tirpale, esant skirtingoms temperatūroms. Gauti rezultatai pateikti 15 paveiksle.



15 pav. Išsiskyrusio H_2 tūrio priklausomybė nuo temperatūros, išmatuota ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Ti}$ (a) ir ZnCo/Ti (b) katalizatorių 0,05 M NaBH_4 + 1 M NaOH tirpale. Arenijaus kreivės, paskaičiuotos iš gautų NaBH_4 hidrolizės greičių ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Ti}$ (c) ir ZnCo/Ti (d) katalizatorių tame pačiame tirpale.

Siekiant apskaičiuoti aktyvacijos energiją ir Arenijaus konstantą, buvo atidėta Arenijaus priklausomybė – $\ln k$ nuo $1/T$, panaudojant pateiktus duomenis 15 pav. (a) ir (b). Gautos Arenijaus kreivės pateiktos 15 pav. (c) ir (d). $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Ti}$ ir ZnCo/Ti katalizatorių aktyvacijos energijos, apskaičiuotos iš

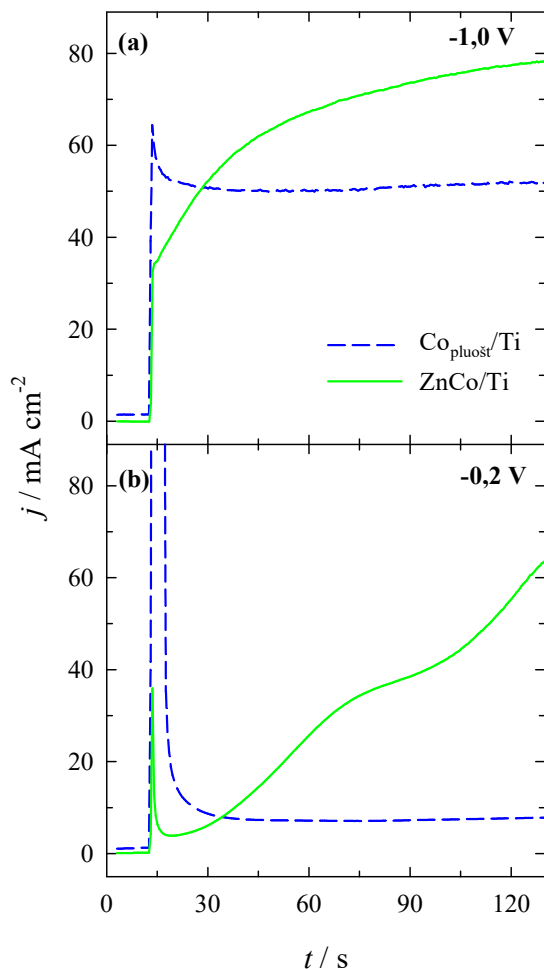
Arenijaus kreivių (14 pav. c, d), atitinkamai yra 54 ir 40 kJ mol⁻¹. Apibendrinti katalizinės natrio borohidrido hidrolizės duomenys pateikti 5 lentelėje.

Lentelė 5. H₂ išsiskyrimo greičio priklausomybė nuo temperatūros ant Co_{pluošt}/Ti ir ZnCo/Ti katalizatorių 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale.

Temperatūra, K	Katalizatorius	
	Co _{pluošt} /Ti	ZnCo/Ti
	H ₂ išsiskyrimo greitis, ml min ⁻¹ g ⁻¹ _{kat}	
298	105	24
308	147	39
318	357	64
328	821	105

Kaip matome iš pateiktų duomenų, katalizinės natrio borohidrido hidrolizės greitis šarminiuose tirpaluose didėja eksponentiškai, didėjant reakcijos temperatūrai, ir didžiausios vertės lygios 821 ir 105 ml min⁻¹ g⁻¹ yra išmatuotos atitinkamai ant Co_{pluošt}/Ti ir ZnCo/Ti katalizatorių, esant 55 °C (328 K) temperatūrai. Reikia paminėti, kad Co_{pluošt}/Ti katalizatoriaus atveju H₂ išsiskyrimo greitis yra 8 kartus didesnis nei jis yra ant ZnCo/Ti katalizatoriaus. Šį reiškinį galima susieti su Co dangos, nusodintos ant Ti pagrindo, pluoštine paviršiaus struktūra, t.y. su padidintu aktyviu paviršiaus plotu. Gauti duomenys patvirtina, kad Co_{pluošt}/Ti ir ZnCo/Ti elektrodai pasižymi kataliziniu aktyvumu natrio borohidrido hidrolizės reakcijai šarminėje terpėje.

Suformuotų Co_{pluošt}/Ti ir ZnCo/Ti elektrodų stabilumo tyrimai buvo atliekami, taikant chronoamperometrijos metodą. 16 paveiksle pateiktos chronoamperogramos, užrašytos ant Co_{pluošt}/Ti (*brūkšninė linija*) ir ZnCo/Ti (*ištisinė linija*) katalizatorių 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, esant pastovioms elektrodo potencialo vertėms -1,0 V (a) ir -0,2 V (b). Abiem atvejais pateiktose Co_{pluošt}/Ti katalizatoriaus chronoamperogramose pastebimas srovės tankio verčių mažėjimas, tačiau eksperimento pabaigoje ($t = 130$ s) srovės tankio vertės, išmatuotos ant šio katalizatoriaus, esant -1,0 V potencialo vertei, yra didesnės nei srovės tankio vertės, išmatuotos esant -0,2 V potencialo vertei.

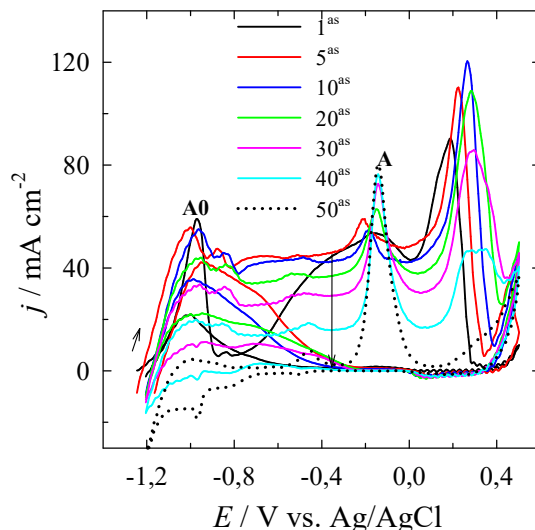


16 pav. $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Ti}$ ir ZnCo/Ti katalizatorių chronoamperogramos, užrašytos 0,05 M NaBH_4 + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai $E = -1,0$ V (a) ir $-0,2$ V (b), $t = 130$ s.

Eksperimentiniai duomenys, gauti chronoamperometrija metodu, dera su duomenimis gautais ciklinės voltamperometrija metodu. Mažesnės natrio borohidrido oksidacijos srovės tankio vertės, esant $-0,2$ V potencialui, yra galimai susiję su $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Ti}$ katalizatoriaus paviršiaus pasyvacija dėl šarminėje terpėje susidariusių Co hidroksidų ir oksidų junginių ant Co paviršiaus. Be to, katalizatoriaus paviršius taip pat gali būti apnuodytas stipriai adsorbuotais tarpiniais junginiais, susidariusiais natrio borohidrido oksidacijos metu, dėl ko katalizatorius gali tapti neaktyvus tiesioginei NaBH_4 oksidacijai [14]. ZnCo/Ti katalizatoriaus atveju eksperimentiniai duomenys, gauti chronoamperometrija metodu (16 pav., *ištisinė linija*), taip pat gerai derinasi

su rezultatais, gautais ciklinės voltamperometrijos metodu (14 pav. b). Esant elektrodo potencialo vertei $-1,0$ V, stebimas srovės tankio verčių didėjimas gali būti siejamas ne tik su vykstančia natrio borohidrido oksidacija, bet ir su dominuojančiu Zn tirpimu, tuo tarpu esant elektrodo potencialo vertei $-0,2$ V, srovės tankio verčių didėjimas laike nusako dviejų nuoseklių elektrono pernešimo etapų, susijusių su dviejų oksiduojamų medžiagų oksidacija, buvimą [168].

Taip pat buvo atlikti ZnCo/Ti elektrodo stabilumo tyrimai, nepertraukiamai skleidžiant elektrodo potencialą laike. Gauti rezultatai pateikti 17 paveiksle.

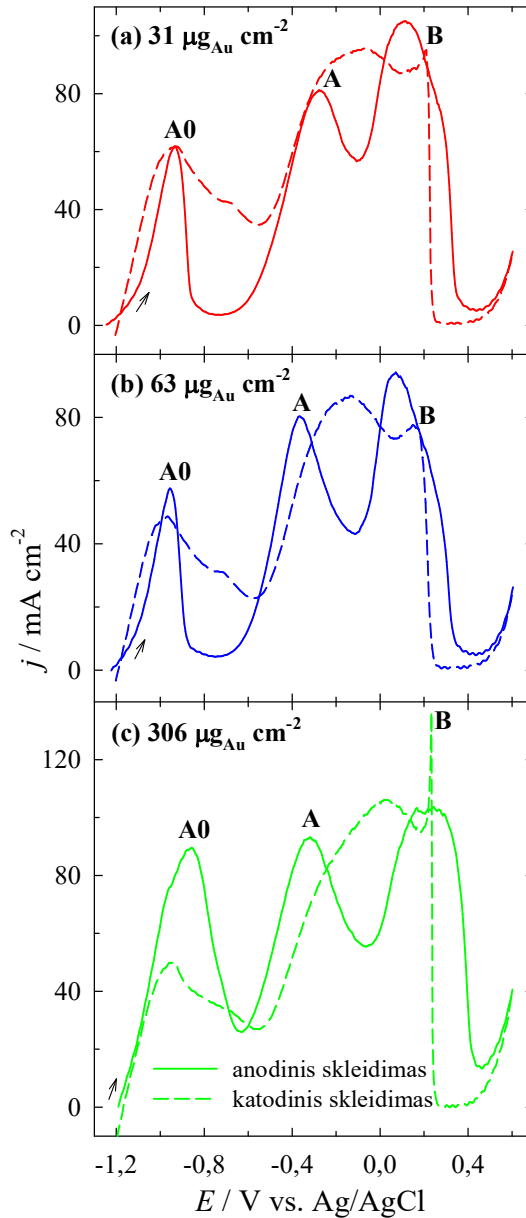


17 pav. ZnCo/Ti katalizatoriaus CV-os, užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Kaip matyti, skleidžiant elektrodo potencialą nepertraukiamai laike, per pirmuosius 10 ciklų srovės tankio vertės abiejose anodinėse smailėse A0 ir A praktiškai išlieka pastovios, tačiau toliau nepertraukiamai ciklinant laike, išmatuotos srovės tankio vertės mažėja, kas rodo, kad šis katalizatorius nėra visai stabilus ir degraduoja laike. Srovės tankio verčių mažėjimas paskutiniųjų ciklų metu gali būti susijęs su tuo pačiu metu vykstančiu Zn tirpimu esant teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms ir vykstant Co paviršiaus struktūros pokyčiams po Zn nutirpimo.

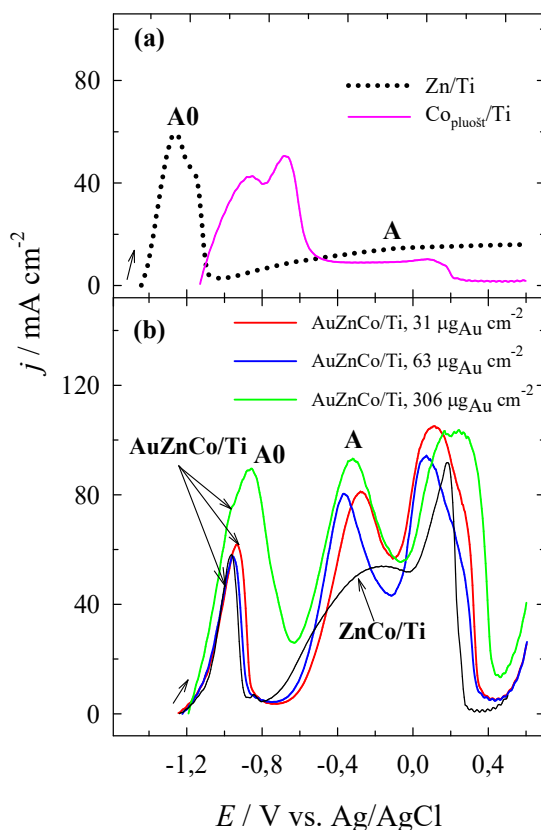
18 paveiksle pateikiamos AuZnCo/Ti katalizatorių, kuriuose nusodinto Au įkrova yra 31 (a), 63 (b) ir 306 (c) $\mu\text{g cm}^{-2}$ ciklinės voltamperogramos,

užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, esant elektrodo skleidimo greičiui 10 mV s⁻¹.



18 pav. AuZnCo/Ti katalizatorių, kuriuose nusodinto Au įkrova yra 31 (a), 63 (b) ir 306 (c) μg cm⁻² CV-os, užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai $v = 10$ mV s⁻¹.

Kaip matyti iš 18 paveiksle pateiktų ciklinių voltamperogramų, natrio borohidrido oksidacijos procesas yra sudėtingas. Anodinio skleidimo voltamperogramose pastebimos kelios aiškiai išryškėjusios anodinės smailės. 19 paveiksle pateikiamos palyginamosios Zn/Ti (a), Co_{pluošt}/Ti (a), ZnCo/Ti (b) ir skirtingų AuZnCo/Ti katalizatorių anodinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, esant elektrodo skleidimo greičiui 10 mV s⁻¹.

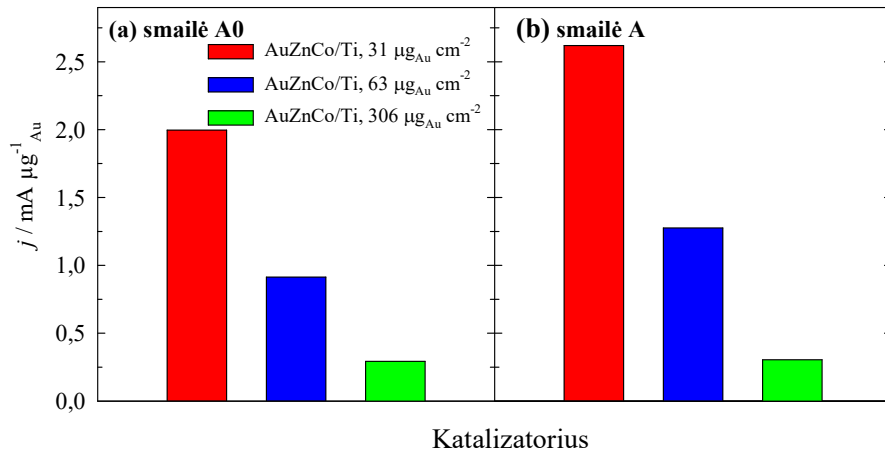


19 pav. Zn/Ti (a), Co_{pluošt}/Ti (a), ZnCo/Ti (b) ir AuZnCo/Ti (b) katalizatorių anodinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

AuZnCo/Ti katalizatorių atveju, srovės tankio vertės anodinėje smailėje A, susijusioje su tiesiogine natrio borohidrido oksidacija, yra apie 2 ir 8 kartus didesnės nei jos yra ant Zn/Ti, Co_{pluošt}/Ti ir ZnCo/Ti katalizatorių (19 pav.).

Siekiant įvertinti AuZnCo/Ti katalizatorių, turinčių skirtingą Au įkrovą, aktyvumą natrio borohidrido oksidacijai tarpusavyje, srovės tankio vertės

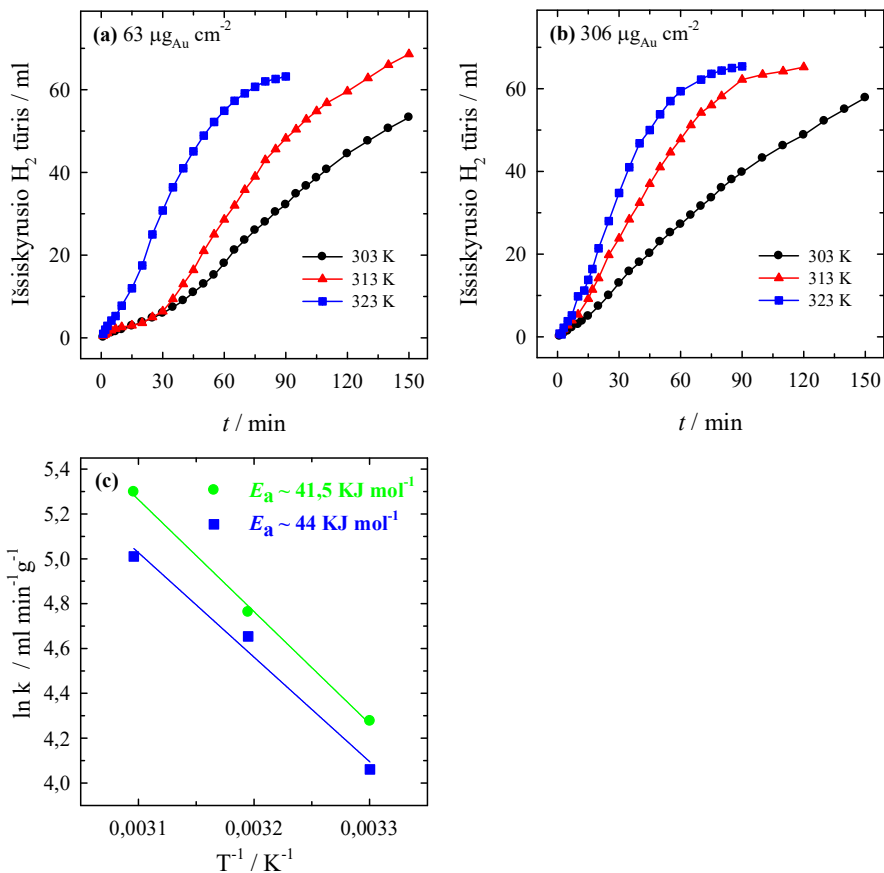
buvo normalizuotos pagal nusodinto Au įkrovas kiekvienam katalizatoriui atskirai. Apibendrinti tyrimų rezultatai pateikiami 20 paveiksle. Šis specifinis dydis yra vadinamas katalizatoriaus masės aktyvumu (A_m) (angl. Mass activity), kuris nusako, kiek srovės tankio vienetų tenka nusodinto metalo kiekiui ($\text{mA } \mu\text{g}^{-1}_{\text{Au}}$).



20 pav. Stulpelinės diagramos srovės tankio verčių smailėse A0 (a) ir A (b), užrašytų ant AuZnCo/Ti katalizatorių, 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ bei normalizuotos pagal nusodinto Au įkrovą kiekvienam katalizatoriui atskirai.

Kaip matyti iš 20 pav. pateiktų duomenų, išmatuotos didžiausios natrio borohidrido oksidacijos masės aktyvumo vertės 2,0 ir 2,6 mA $\mu\text{g}^{-1}_{\text{Au}}$ atitinkamai smailėse A0 ir A yra ant AuZnCo/Ti katalizatoriaus, turinčio mažiausią nusodinto Au įkrovą (31 $\mu\text{g cm}^{-2}$), lyginant su katalizatoriais, turinčiais didesnes Au įkrovas, t.y., 63 ir 306 $\mu\text{g cm}^{-2}$. Išmatuotos srovės tankio vertės smailėje A0 yra 2,2 ir 6,8 karto ir smailėje A yra 2,0 ir 8,6 karto didesnės ant katalizatoriaus, turinčio mažiausią Au įkrovą lyginant su vertėmis ant katalizatorių, kuriuose Au įkrova yra didesnė ir yra atitinkamai lygi 63 ir 306 $\mu\text{g cm}^{-2}$.

Siekiant išsiaiškinti anodinės smailės A0 prigimtį, buvo atlikti H₂, išsiskyrusio natrio borohidrido hidrolizės metu, matavimai ant AuZnCo/Ti katalizatorių, turinčių nusodinto Au įkrovą 63 ir 306 $\mu\text{g cm}^{-2}$, tame pačiame 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, esant skirtingoms temperatūroms. Gauti rezultatai pateikti 21 paveiksle ir 6 lentelėje.



21 pav. Išsiskyrusio H₂ tūrio priklausomybė nuo temperatūros, išmatuota ant AuZnCo/Ti katalizatorių, kuriuose nusodinto Au įkrova yra 63 (a) ir 306 (b) µg cm⁻², 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale. (c) Arenijaus kreivės, paskaičiuotos iš gautų NaBH₄ hidrolizės greičių ant AuZnCo/Ti katalizatorių, kai nusodinto Au įkrova yra 63 (*žalia spalva*) ir 306 (*mėlyna spalva*) µg cm⁻² tame pačiame tirpale.

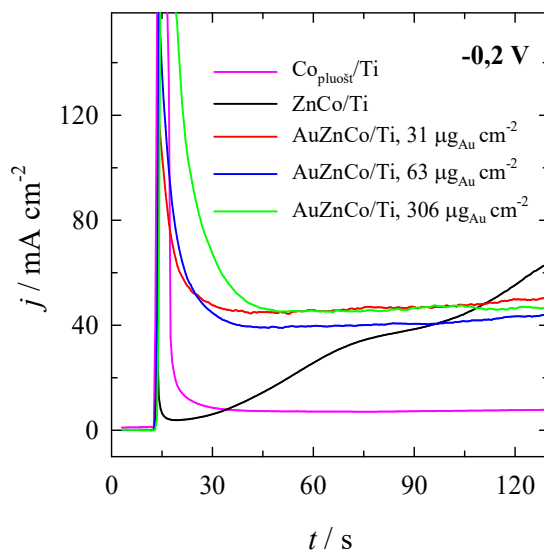
Kaip matome iš 21 paveiksle ir 6 lentelėje pateiktų duomenų, katalizinės hidrolizės greitis šarminiuose tirpaluose didėja eksponentiškai, didėjant reakcijos temperatūrai. Didžiausios vertės 200 ir 150 ml min⁻¹ g⁻¹_{Au} buvo gautos ant AuZnCo/Ti katalizatorių, turinčių atitinkamai 63 ir 306 µg cm⁻² Au įkrovą esant 50 °C (323 K) temperatūrai. Siekiant apskaičiuoti aktyvacijos energiją ir Arenijaus konstantą, buvo atidėta Arenijaus priklausomybė – ln k nuo 1/T, panaudojant pateiktus 21 pav. (a) ir (b) duomenis. Gautos Arenijaus kreivės pateiktos 21 pav. (c) variante. AuZnCo/Ti katalizatorių, turinčių nusodinto Au įkrovas 63 (a) ir 306 (b) µg

cm^{-2} , aktyvacijos energijos, apskaičiuotos iš Arenijaus kreivių (21 pav. c), atitinkamai yra 41,5 ir 44 kJ mol^{-1} . Gauti duomenys patvirtina, kad AuZnCo/Ti katalizatoriai katalizina natrio borohidrido hidrolizės reakciją šarminėje terpėje.

Lentelė 6. H_2 išsiskyrimo greičio priklausomybė nuo temperatūros, išmatuota ant AuZnCo/Ti katalizatorių, turinčių 63 ir 306 $\mu\text{g cm}^{-2}$ nusodinto Au įkrovą, 0,05 M NaBH_4 + 1 M NaOH tirpale.

Temperatūra, K	H_2 išsiskyrimo greitis, $\text{ml min}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{Au}}$	
	AuZnCo/Ti katalizatorius, kuriame	
	Au įkrova 63 $\mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$	Au įkrova 306 $\mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$
303	72	58
313	117	105
323	200	150

Suformuotų AuZnCo/Ti katalizatorių stabilumo tyrimai natrio borohidrido oksidacijai buvo atliekami, taikant chronoamperometrijos metodą (22 pav.).



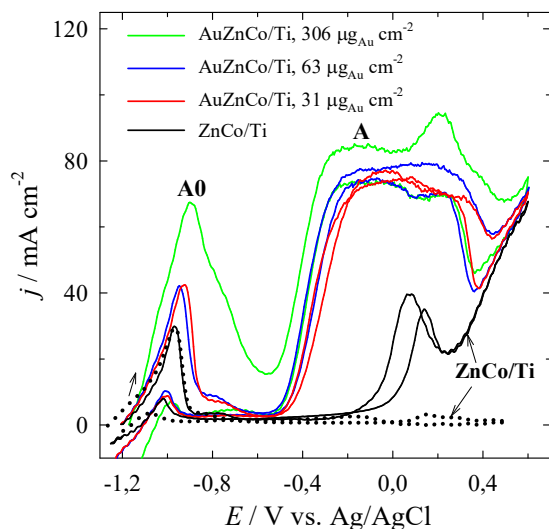
22 pav. $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Ti}$, ZnCo/Ti ir AuZnCo/Ti katalizatorių, turinčių nusodinto Au įkrovą 31, 63 ir 306 $\mu\text{g cm}^{-2}$, chronoamperogramos, užrašytos 0,05 M NaBH_4 + 1 M NaOH tirpale, kai $E = -0,2 \text{ V}$, $t = 130 \text{ s}$.

22 paveiksle pateikiamos palyginamosios $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Ti}$, ZnCo/Ti ir AuZnCo/Ti katalizatorių, turinčių nusodinto Au įkrovas 31, 63 ir $306 \mu\text{g cm}^{-2}$ chronoamperogramos, užrašytos 0,05 M NaBH_4 + 1 M NaOH tirpale, esant pastoviai elektrodo potencialo vertei $-0,2 \text{ V}$ ir trukmei 130 s. Tiek AuZnCo/Ti katalizatorių, tiek $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Ti}$ elektrodų atveju stebimas srovės tankio verčių mažėjimas, o ZnCo/Ti atveju, priešingai stebimas srovės tankio verčių didėjimas (22 pav.). Eksperimento pabaigoje ($t = 130 \text{ s}$) išmatuotos srovės tankio vertės ant ZnCo/Ti ir AuZnCo/Ti katalizatorių yra ženkliai didesnės nei jos yra ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Ti}$ elektrodo. Matome, kad AuZnCo/Ti katalizatoriai pasižymi didesniu elektrokataliziniu aktyvumu ir stabilumu natrio borohidrido oksidacijos reakcijai nei $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Ti}$ katalizatorius. Išmatuotos srovės tankio vertės yra apie 4 – 5 kartus didesnės ant AuZnCo/Ti katalizatorių, turinčių nusodinto Au įkrovą nuo 31 iki $306 \mu\text{g cm}^{-2}$ nei jos yra ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Ti}$ katalizatoriaus. Kaip buvo minėta anksčiau, ZnCo/Ti atveju stebimas srovės tankio verčių didėjimas yra siejamas su pastarojo katalizatoriaus nestabilumu, t.y., vykstančiu Zn tirpimu ir Co paviršiaus struktūros pasikeitimu.

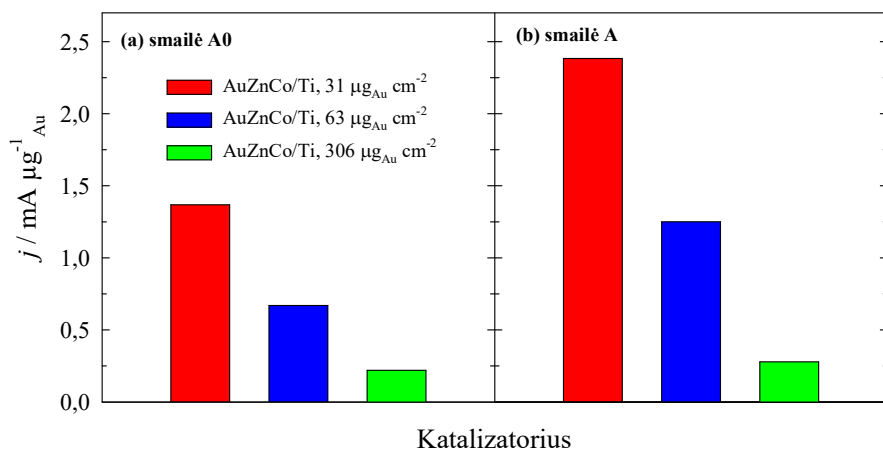
3.3. Hidrazino oksidacijos ant AuZnCo/Ti ir ZnCo/Ti katalizatorių tyrimas

Tiriamų AuZnCo/Ti ir ZnCo/Ti elektrodų elektrokatalizinis aktyvumas hidrazino oksidacijos reakcijai buvo įvertintas, užrašant ciklines voltamperogramas 0,05 M N_2H_4 + 1 M NaOH $25 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 10 mV s^{-1} greičiu (23 pav.). Kaip matyti ZnCo/Ti ir AuZnCo/Ti katalizatorių, kuriuose Au įkrova yra 31, 63 ir $306 \mu\text{g cm}^{-2}$, anodinio skleidimo voltamperogramose išryškėja dvi smailės: A0 ir A. Smailė A0 atsiranda esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms (apie $-1,0 \text{ V}$) ir yra siejama su Co oksidų, hidroksidų junginių susidarymu bei prasidedančia hidrazino oksidacija. Tuo tarpu smailė A išryškėja esant labiau teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms (apie $-0,2 \text{ V}$), ir yra siejama su tiesiogine hidrazino oksidacija. Kaip matyti iš 23 paveiksle pateiktų voltamperogramų, išmatuotos srovės tankio vertės ant visų tiriamų AuZnCo/Ti katalizatorių yra apie 2 kartus didesnės lyginant su jomis, gautomis ant ZnCo/Ti katalizatoriaus.

Siekiant įvertinti AuZnCo/Ti katalizatorių, turinčių skirtingą Au įkrovą, aktyvumą hidrazino oksidacijai tarpusavyje, srovės tankio vertės buvo normalizuotos pagal nusodinto Au įkrovas kiekvienam katalizatoriui atskirai. Apibendrinti tyrimų rezultatai pateikiami 24 paveiksle.



23 pav. ZnCo/Ti ir AuZnCo/Ti katalizatorių, kuriuose Au įkrova yra 31, 63 ir 306 $\mu\text{g cm}^{-2}$ CV-os, užrašytos 0,05 M N_2H_4 + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Juoda taškinė linija vaizduoja ZnCo/Ti katalizatoriaus CV-ą, užrašytą foniniame 1 M NaOH tirpale.

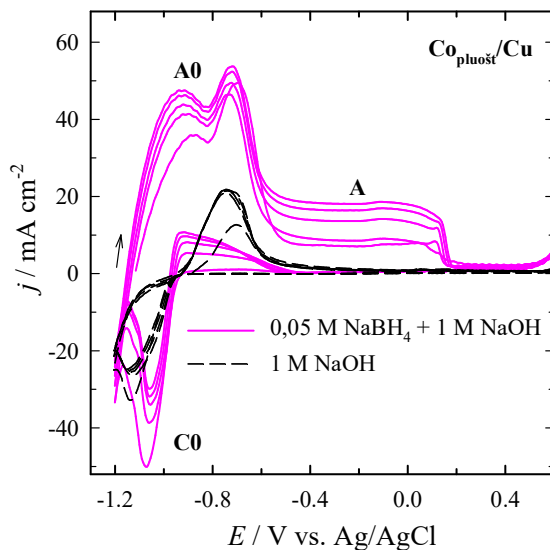


24 pav. Stulpelinės diagramos srovės tankio verčių smailėse A0 (a) ir A (b), užrašytų ant AuZnCo/Ti katalizatorių 0,05 M N_2H_4 + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ bei normalizuotos pagal nusodinto Au įkrovą.

Iš 24 paveiksle pateiktų duomenų matome, kad išmatuotos didžiausios hidrazino oksidacijos masės aktyvumo vertės tiek smailėje A0, tiek smailėje A, yra ant AuZnCo/Ti katalizatoriaus, turinčio mažiausią nusodinto Au įkrovą ($31 \mu\text{g cm}^{-2}$), lyginant su katalizatoriais turinčiais didesnes Au įkrovas, t.y., 63 ir $306 \mu\text{g cm}^{-2}$. Hidrazino oksidacijos masės aktyvumo vertė smailėje A0, išmatuota ant AuZnCo/Ti katalizatoriaus, turinčio Au įkrovą – $31 \mu\text{g cm}^{-2}$ yra 2 ir 6 karto didesnė nei AuZnCo/Ti katalizatorių su Au įkrova atitinkamai 63 ir $306 \mu\text{g cm}^{-2}$. O smailėje A masės aktyvumo vertė ant šio katalizatoriaus yra 2 ir 8,6 karto didesnė nei ant katalizatorių, kuriuose Au įkrova yra 63 ir $306 \mu\text{g cm}^{-2}$.

3.4. Natrio borohidrido oksidacijos ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$, $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių tyrimas

Tiriamų $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$, $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas natrio borohidrido oksidacijos reakcijai buvo įvertintas, taikant ciklinę voltamperometriją, o stabilumo tyrimai buvo atliekami, taikant chronoamperometrijos metodą. 25 paveiksle pateikiamos CV-os, išmatuotos ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus foniniame 1 M NaOH tirpale (*brūkšninė linija*) ir 0,05 M NaBH_4 + 1 M NaOH tirpale (*ištisinė linija*), esant elektrodo skleidimo greičiui 10 mV s^{-1} .

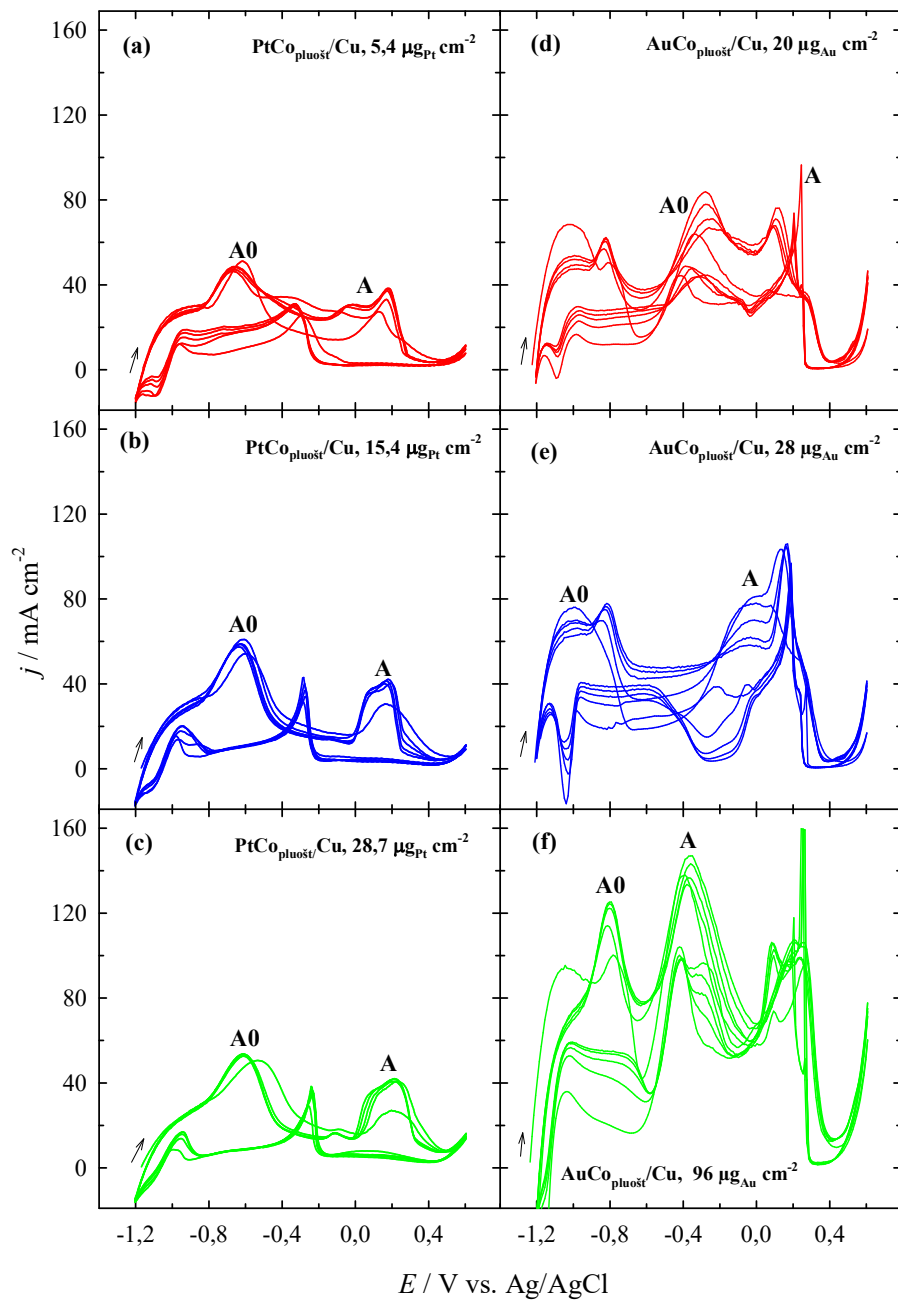


25 pav. $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus CV-os, užrašytos 0,05 M NaBH_4 + 1 M NaOH (*ištisinė linija*) ir 1 M NaOH (*brūkšninė linija*) 25°C temperatūros tirpaluose, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

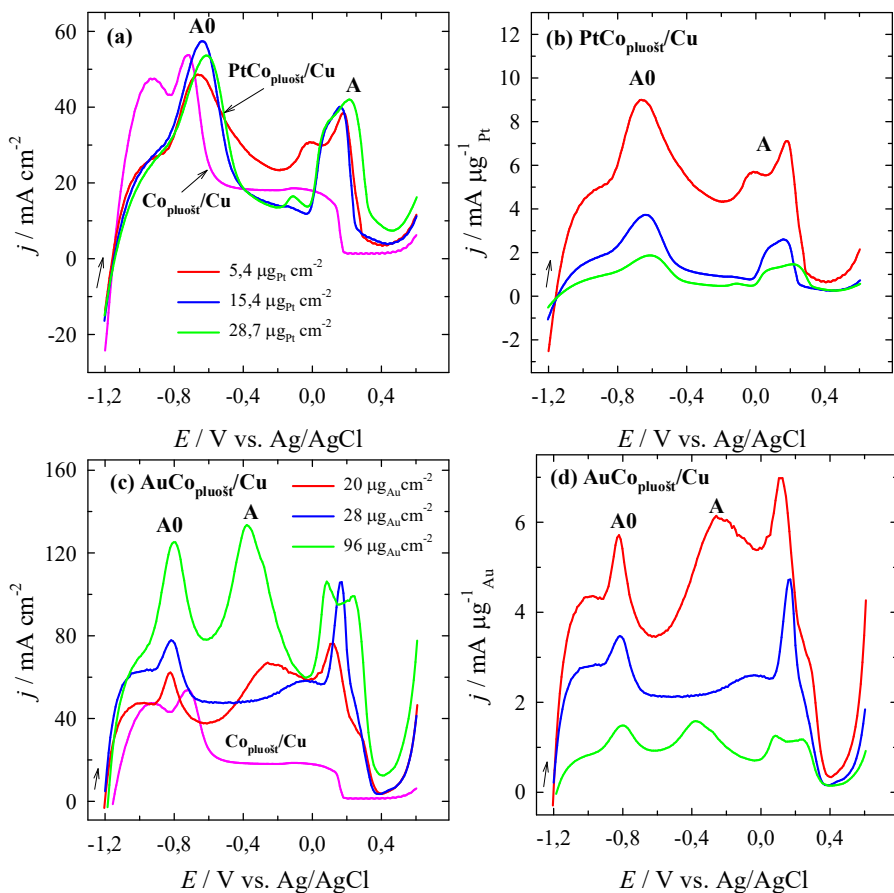
Matome, kad elektrocheminė $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus elgsena tiek foniniame 1 M NaOH, tiek šarminiame 0,05 M NaBH_4 + 1 M NaOH tirpale yra tokia pati kaip ir ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}$ dangos, nusodintos ant Ti paviršiaus (13 pav.). Ciklinėse voltamperogramose, išmatuotose 0,05 M NaBH_4 + 1 M NaOH tirpale, stebima anodinė smailė A0, esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms ir plati smailė A, esant teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms nuo -0,6 iki 0,1 V, siejamos su vykstančiais procesais: natrio borohidrido oksidacija, Co oksidų ir hidroksidų junginių susidarymu (39, 40 lygtys) ir H_2 , susidariusio natrio borohidrido hidrolizės metu, oksidacija. Kaip matyti iš CV-ų, išmatuotų ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus natrio borohidrido tirpale, stebimos ženkliai didesnės srovės tankio vertės nei jos yra foniniame tirpale ant to paties elektrodo.

26 paveiksle pateikiamos $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ (a–c) ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ (d–f) katalizatorių CV-os 0,05 M NaBH_4 + 1 M NaOH tirpale. $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriai buvo gauti, įmerkiant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ elektrodus į 1 mM H_2PtCl_6 + 0,1 M HCl tirpalą esant pasirinktai laiko trukmei: 10, 30 ir 60 s, o $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriai gauti, įmerkiant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ elektrodus į 1 mM HAuCl_4 + 0,1 M HCl 25 °C tirpalą, esant pasirinktai trukmei: 30, 60 ir 300 s. Kaip matyti iš 26 pav. pateiktų rezultatų, natrio borohidrido oksidacijos procesas ant $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių yra pakankamai sudėtingas ir priklauso nuo elektrodo potencialo verčių. Abiem atvejais stebimos anodinės smailės, esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms (smailė A0) ir esant teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms (smailė A). Nepertraukiamai ciklinant laike, natrio borohidrido oksidacijos srovės tankio vertės nežymiai didėja ir po to stabilizuojasi. Iš pateiktų CV-ų matome, kad srovės tankio vertės išmatuotos ant $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių (smailė A) yra ženkliai didesnės, lyginant su srovės tankio vertėmis, gautomis ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus (25 pav.), kas įrodo, jog suformuoti $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriai pasižymi didesniu kataliziniu aktyvumu tiesioginei natrio borohidrido oksidacijos reakcijai.

27 paveiksle pateikiamos palyginamosios anodinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ (a, c), $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ (a) ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ (c), o voltamperogramos, kuriose srovės tankio vertės normalizuotos pagal nusodintos Pt ir Au įkrovas katalizatoriuose pateiktos 27 pav. (b) ir (d). $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių atveju, srovės tankio vertės anodinėje smailėje A, kuri siejama su tiesiogine natrio borohidrido oksidacija, yra atitinkamai apie 2 ir 4 – 6 kartus didesnės nei jos yra ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus (27 pav. a ir c).



26 pav. $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ (a–c) ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ (d–f) katalizatorių CV-os, užrašytos 0,05 M NaBH_4 + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

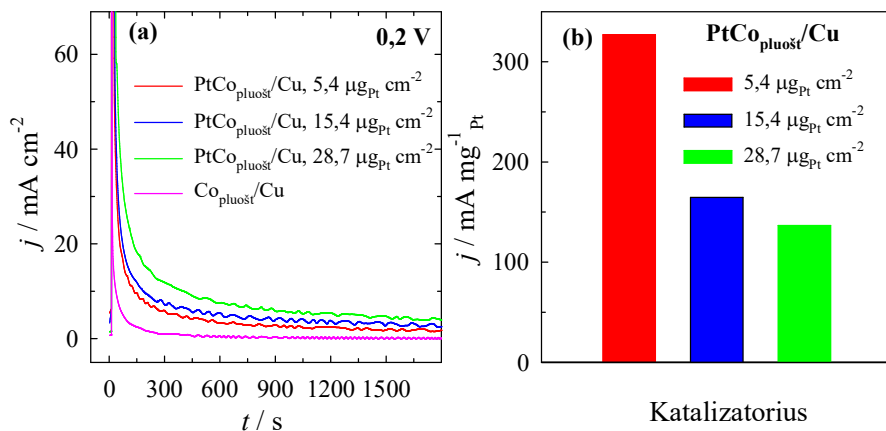


27 pav. Anodinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ (a, c), $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių (a), kuriuose nusodintos Pt įkrova yra 5,4, 15,4 ir 28,7 $\mu\text{g cm}^{-2}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių (c), kuriuose nusodinto Au įkrova yra 20, 28 ir 96 $\mu\text{g cm}^{-2}$, 0,05 M NaBH_4 + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Srovės tankio vertės normalizuotos pagal nusodintos Pt įkrovą (b) ir Au įkrovą (d) katalizatoriuose.

Didžiausiu masės aktyvumu natrio borohidrido oksidacijos reakcijai tiek smailėje A0, tiek smailėje A, pasižymi $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorius, kuriame nusodintos Pt įkrova yra 5,4 $\mu\text{g cm}^{-2}$ (27 pav. b) ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorius, kuriame nusodinto Au įkrova yra 20 $\mu\text{g cm}^{-2}$ (27 pav. d).

Suformuotų $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$, $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių stabilumo tyrimai buvo atliekami, taikant chronoamperometrijos metodą. 28 paveiksle pateiktos $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, kuriuose nusodintos Pt įkrova yra 5,4, 15,4 ir 28,7 $\mu\text{g cm}^{-2}$, chronoamperogramos,

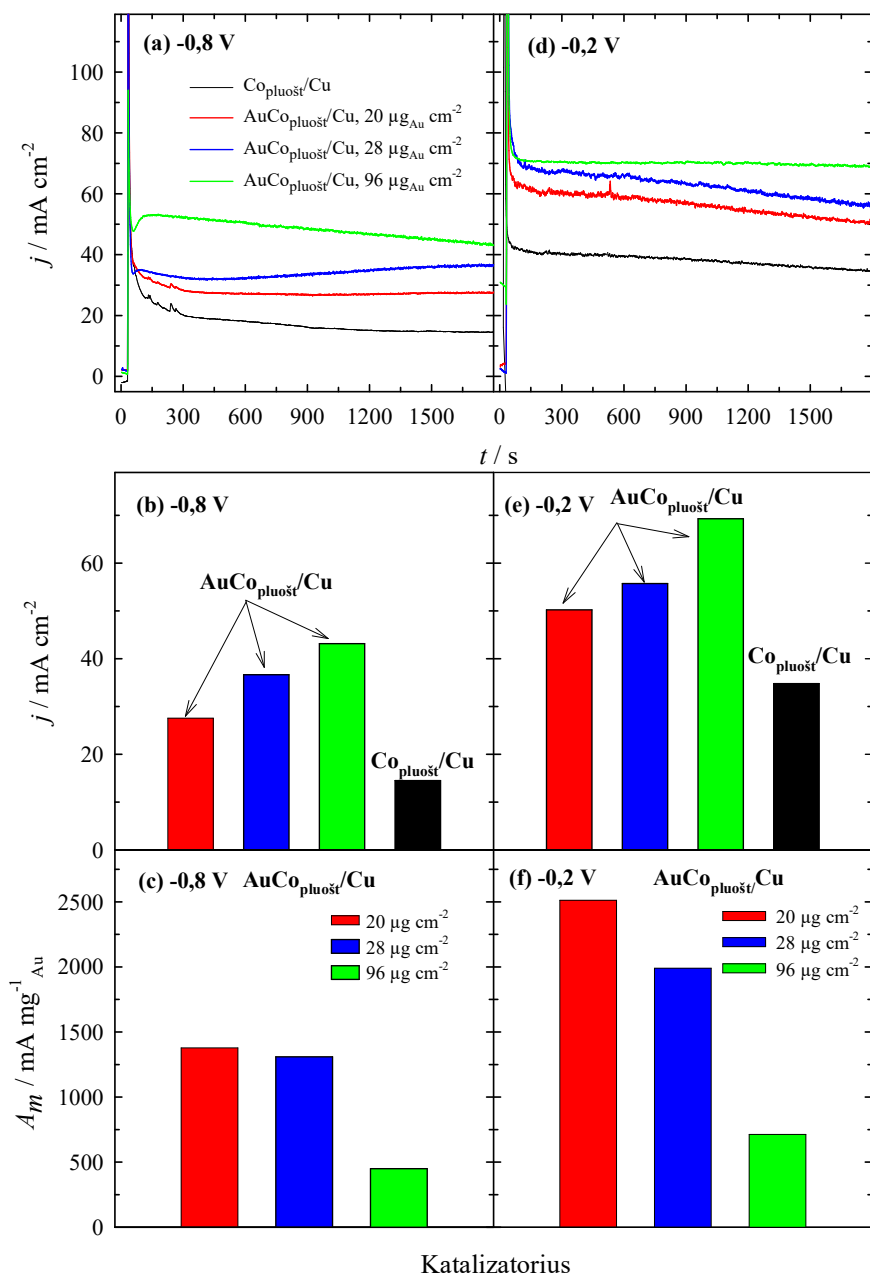
užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, esant pastoviai elektrodo potencialo vertei 0,2 V ir $t = 1800$ s. Pateiktose kreivėse stebimas srovės tankio verčių mažėjimas, tačiau vėliau jos stabilizuojasi. Be to, išmatuotos srovės tankio vertės ant PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių yra žymiai didesnės nei jos yra ant Co_{pluošt}/Cu katalizatoriaus.



28 pav. (a) Co_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių, kuriuose Pt įkrova yra 5,4, 15,4 ir 28,7 μg cm⁻², chronoamperogramos, užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, kai $E = 0,2$ V, $t = 1800$ s. (b) Stulpelinės diagramos srovės tankio verčių, normalizuotų pagal nusodintos Pt įkrovą kiekvienam katalizatoriui atskirai, kai $t = 1800$ s.

Srovės tankio vertės, normalizuotos pagal Pt įkrovą, yra didžiausios ant katalizatoriaus su nusodinta mažiausia Pt įkrova – 5,4 μg cm⁻² (28 pav. b).

29 paveiksle pateiktos Co_{pluošt}/Cu ir AuCo_{pluošt}/Cu katalizatorių, kuriuose nusodinto Au įkrova yra 20, 28 ir 96 μg cm⁻², chronoamperogramos, užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, esant pastovioms elektrodo potencialo vertėms: -0,8 V (a) ir -0,2 V (d), $t = 1800$ s. Kaip matyti iš pateiktų duomenų 29 pav. a ir d, chronoamperogramose stebimas srovės tankio verčių mažėjimas laike, tačiau jos stabilizuojasi. Stulpelinėse diagramose pateiktos srovės tankio vertės (29 pav. b ir e) ir vertės, normalizuotos pagal nusodinto Au įkrovą kiekvienam katalizatoriui atskirai (29 pav. c ir f), kai $t = 1800$ s. Kaip matyti iš gautų rezultatų, išmatuotos srovės tankio vertės, esant pastoviai elektrodo potencialo vertei -0,8 V, ant AuCo_{pluošt}/Cu katalizatorių, turinčių skirtingą nusodinto Au įkrovą, yra 2 – 3 kartus didesnės nei ant Co_{pluošt}/Cu katalizatoriaus (29 pav. b).

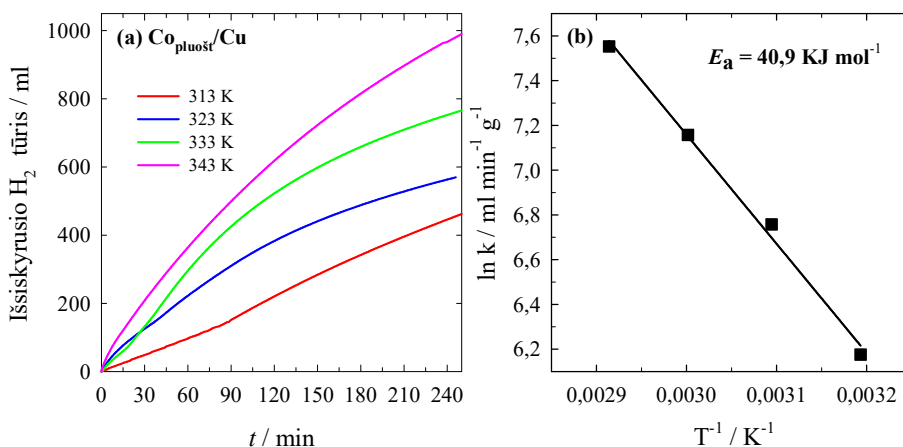


29 pav. $\text{Co}_{\text{pluost}}/\text{Cu}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluost}}/\text{Cu}$ katalizatorių, kuriuose nusodinto Au įkrova yra 20, 28 ir 96 $\mu\text{g cm}^{-2}$, chronoamperogramos, užrašytos 0,05 M $\text{NaBH}_4 + 1 \text{ M NaOH}$ 25 °C temperatūros tirpale, kai $E = -0,8 \text{ V}$ (a) ir $-0,2 \text{ V}$ (d), $t = 1800 \text{ s}$. Stulpelinėse diagramose pateiktos srovės tankio vertės (b, e) ir vertės, normalizuotos pagal nusodinto Au įkrovą kiekvienam katalizatoriui atskirai (c, f), kai $t = 1800 \text{ s}$.

Srovės tankio vertės, normalizuotos pagal Au įkrovą, yra didžiausios ant katalizatoriaus su nusodinta mažiausia Au įkrova, t.y., $20 \mu\text{g cm}^{-2}$ (29 pav. b). Išmatuotos srovės tankio vertės, esant pastoviai potencialo vertei $-0,2 \text{ V}$, ant tiriamų $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių yra 1,4 – 2 kartus didesnės nei jos yra ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus (29 pav. e). Srovės tankio vertės, normalizuotos pagal Au įkrovą, taip pat yra didžiausios ant katalizatoriaus su nusodinta mažiausia Au įkrova ($20 \mu\text{g cm}^{-2}$) (29 pav. e).

3.5. Natrio borohidrido hidrolizės ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$, $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių tyrimas

$\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$, $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių aktyvumas buvo tiriamas natrio borohidrido hidrolizės reakcijai. Vandenilio išsiskyrimo greitis buvo matuojamas, esant skirtingoms tirpalo temperatūroms, siekiant nustatyti aktyvacijos energiją. 30 paveiksle (a) pateikta išsiskyrusio H_2 tūrio priklausomybė nuo temperatūros, išmatuota ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus 5 sv. % NaBH_4 + 0,4 sv. % NaOH tirpale. Apibendrinti duomenys pateikti 7 lentelėje.



30 pav. (a) Išsiskyrusio H_2 tūrio priklausomybė nuo temperatūros, išmatuota ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių 5 sv. % NaBH_4 + 0,4 sv. % NaOH tirpale. (b) Arenijaus kreivės, paskaičiuotos iš gautų NaBH_4 hidrolizės greičių ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus tame pačiame tirpale.

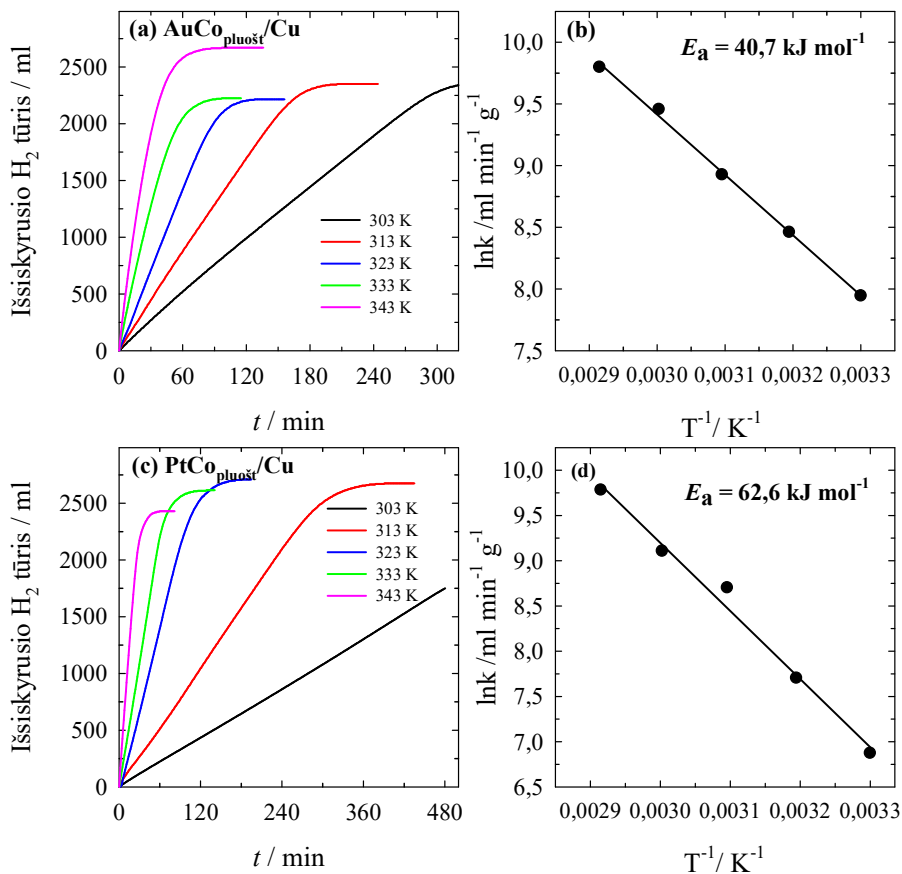
Lentelė 7. H₂ išsiskyrimo greičio priklausomybė nuo temperatūros, išmatuota ant Co_{pluošt}/Cu katalizatoriaus 5 sv. % NaBH₄ + 0,4 sv. % NaOH tirpale.

Katalizatorius	Co įkrova, μg cm ⁻²	T, K	H ₂ išsiskyrimo greitis, L min ⁻¹ g ⁻¹ Co
Co _{pluošt} /Cu	2353,0	303	0,4
		313	0,7
		323	1,1
		333	1,6

Katalizinės natrio borohidrido hidrolizės greitis ant Co_{pluošt}/Cu katalizatoriaus šarminiuose tirpaluose didėja eksponentiškai, didėjant reakcijos temperatūrai, o didžiausia 1,6 L min⁻¹ g⁻¹Co vertė pasiekama, esant 60 °C (333 K) temperatūrai (7 lentelė). Siekiant apskaičiuoti aktyvacijos energiją ir Arenijaus konstantą, buvo atidėta Arenijaus priklausomybė – ln*k* nuo 1/*T*, panaudojant pateiktus 30 pav. (a) duomenis. Gautos Arenijaus kreivės pateiktos 30 pav. (b). Nustatyta, kad Co_{pluošt}/Cu katalizatoriaus aktyvacijos energija, apskaičiuota iš Arenijaus kreivių (30 pav. b), yra 40,9 kJ mol⁻¹. Gauti duomenys patvirtina, kad Co_{pluošt}/Cu katalizatorius katalizina NaBH₄ hidrolizės reakciją šarminėje terpėje.

31 paveiksle pavaizduota NaBH₄ hidrolizės metu išsiskyrusio H₂ tūrio priklausomybė nuo temperatūros, išmatuota ant AuCo_{pluošt}/Cu katalizatoriaus, kuriame nusodinto Au įkrova yra 28,0 μg cm⁻² (a) ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatoriaus, turinčio Pt įkrovą 28,7 μg cm⁻² (c) tame pačiame tirpale. Apibendrinti rezultatai pateikti 8 lentelėje. Abiem atvejais katalizinės NaBH₄ hidrolizės greitis šarminiuose tirpaluose didėja eksponentiškai, didėjant reakcijos temperatūrai. Siekiant apskaičiuoti aktyvacijos energiją ir Arenijaus konstantą, buvo atidėtos Arenijaus priklausomybės – ln*k* nuo 1/*T*, panaudojant pateiktus 31 pav. (a) ir (c) duomenis. Gautos Arenijaus kreivės pateiktos 31 pav. (b) ir (d) variantuose. AuCo_{pluošt}/Cu PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių aktyvacijos energijos, apskaičiuotos iš Arenijaus kreivių (30 pav. b ir d), yra atitinkamai 40,7 ir 62,6 kJ mol⁻¹. Gauti duomenys patvirtina, kad AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatoriai katalizina NaBH₄ hidrolizės reakciją šarminėje terpėje. AuCo_{pluošt}/Cu katalizatoriaus aktyvacijos energija yra mažesnė už gautas Co (41,9 kJ mol⁻¹) ir Raney Co (53,7 kJ mol⁻¹) aktyvacijos energijas [169]. Be to, H₂ išsiskyrimo greitis ant PtCo_{pluošt}/Cu katalizatoriaus, turinčio Pt įkrovą 28,7 μg cm⁻², yra didesnis nei jis yra ant AuCo_{pluošt}/Cu katalizatoriaus su nusodinto Au įkrova 28,0 μg cm⁻² ir yra lygus,

atitinkamai, $1238,3 \text{ L min}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{Pt}}$ ir $1012,3 \text{ L min}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{Au}}$, esant $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (343 K) temperatūrai.

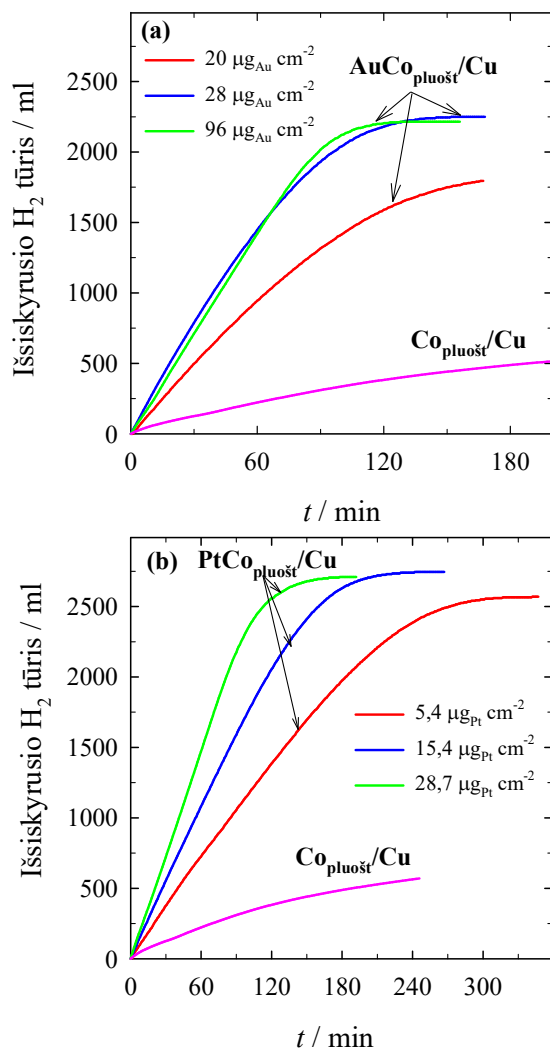


31 pav. Išsiskyrusio H_2 tūrio priklausomybė nuo temperatūros, išmatuota ant $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus su $28,0 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{ cm}^{-2}$ įkrova (a) ir $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus su $28,7 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ įkrova (c) 5 sv. % NaBH_4 + 0,4 sv. % NaOH tirpale. Arenijos kreivės, paskaičiuotos iš gautų NaBH_4 hidrolizės greičių ant $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ (b) ir $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ (d) katalizatorių tame pačiame tirpale.

8 lentelė. H₂ išsiskyrimo greičio priklausomybė nuo temperatūros, išmatuota ant AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių 5 sv. % NaBH₄ + 0,4 sv. % NaOH tirpale.

Temperatūra, K	AuCo _{pluošt} /Cu katalizatoriai		PtCo _{pluošt} /Cu katalizatoriai	
	Au įkrova, μg cm ⁻²	H ₂ išsiskyrimo greitis, L min ⁻¹ g ⁻¹ _{Au}	Pt įkrova, μg cm ⁻²	H ₂ išsiskyrimo greitis, L min ⁻¹ g ⁻¹ _{Pt}
303	28,0	158,8	28,7	67,5
313		265,6		154,9
323		423,5		420,6
333		719,5		630,3
343		1012,3		1238,3
323	20,0	406,0	5,4	1155,4
323	96,0	132,9	15,4	600,6

32 paveiksle pavaizduota H₂ išsiskyrimo tūrio priklausomybė nuo laiko tame pačiame natrio borohidrido tirpale, esant 50 °C temperatūrai ir naudojant AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorius, turinčius skirtingas atitinkamai Au ir Pt įkrovas. Akivaizdu, kad H₂ išsiskyrimo greitis yra žymiai didesnis ant AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių (8 lentelė) nei ant Co_{pluošt}/Cu katalizatoriaus (7 lentelė). Pažymėtina, kad vandenilio išsiskyrimo greitis priklauso nuo Au arba Pt įkrovų suformuotuose AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatoriuose. Lyginant eksperimentų duomenis, gautus 50 °C (323 K) temperatūroje ir naudojant AuCo_{pluošt}/Cu katalizatorius, turinčius nusodinto Au įkrovą nuo 20 iki 96 μg cm⁻², matome, kad didžiausias H₂ išsiskyrimo greitis, išmatuotas ant AuCo_{pluošt}/Cu katalizatoriaus, turinčio 28 μg cm⁻² Au įkrovą, yra 423,5 L min⁻¹ g⁻¹_{Au}. PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių su skirtinga nusodintos Pt įkrova, kuri yra nuo 5,4 iki 28,7 μg cm⁻², atveju, didžiausias H₂ išsiskyrimo greitis – 1155,4 L min⁻¹ g⁻¹_{Pt} buvo gautas, panaudojant PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių, turintį mažiausią nusodintos Pt įkrovą – 5,4 μg cm⁻². Gauti tyrimų duomenys patvirtina, kad Au arba Pt kristalitais dekoruota Co danga, turinti pluoštelinę struktūrą, efektyviai katalizuoja NaBH₄ hidrolizės reakciją šarminiuose tirpaluose.

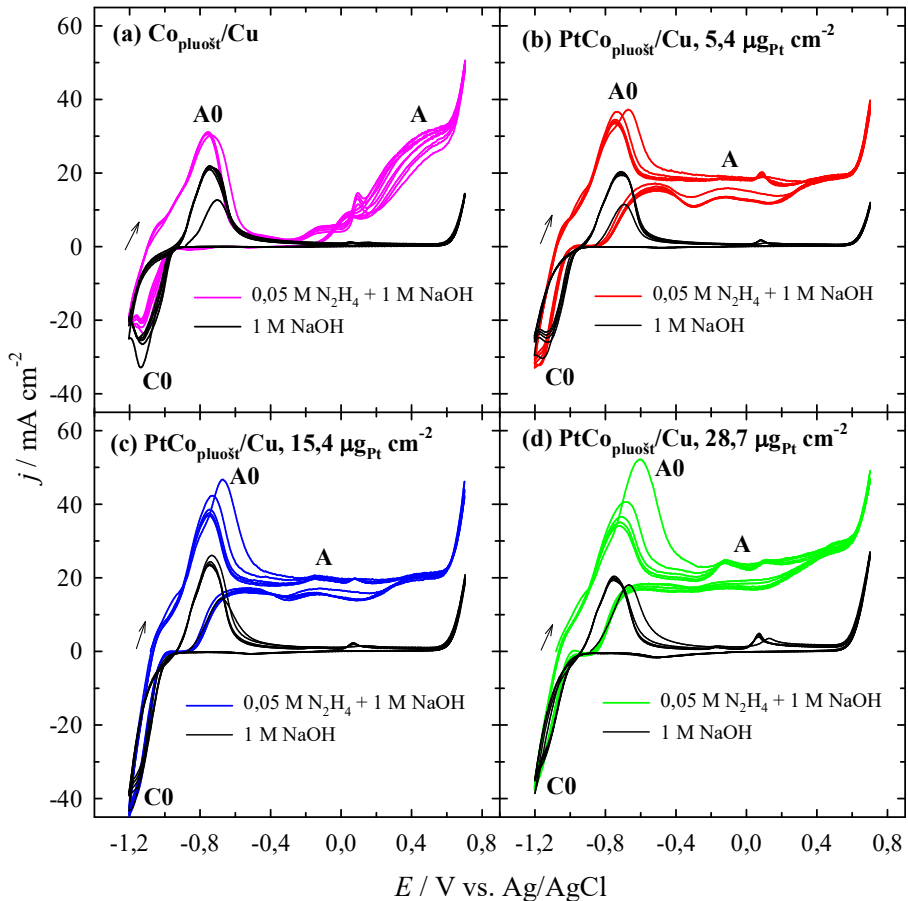


32 pav. Išsiskyrusio H₂ tūrio priklausomybė nuo laiko, išmatuota ant Co_{pluošt}/Cu (a ir b), AuCo_{pluošt}/Cu (a) ir PtCo_{pluošt}/Cu (b) katalizatorių, turinčių skirtingas Au ir Pt įkrovas, 5 sv. % NaBH₄ + 0,4 sv. % NaOH tirpale, esant 50 °C temperatūrai.

3.6. Hidrazino oksidacijos ant Co_{pluošt}/Cu, PtCo_{pluošt}/Cu ir AuCo_{pluošt}/Cu katalizatorių tyrimas

Tiriamų Co_{pluošt}/Cu, PtCo_{pluošt}/Cu ir AuCo_{pluošt}/Cu katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas hidrazino oksidacijos reakcijai buvo įvertintas, taikant ciklinę voltamperometriją. 33 paveiksle pateikiamos Co_{pluošt}/Cu (a) ir

PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių, turinčių nusodintos Pt įkrovą nuo 5,4 (b), 15,7 (c) iki 28,7 (d) $\mu\text{g cm}^{-2}$, CV-os, užrašytos 0,05 M N₂H₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, sklaidžiant elektrodo potencialą 10 mV s⁻¹ greičiu. Taip pat pateiktos ir palyginamosios CV-os, užrašytos ant tų pačių elektrodų foniniame 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, sklaidžiant elektrodo potencialą 10 mV s⁻¹ greičiu.



Pav. 33 Co_{pluošt}/Cu (a) ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių, kuriuose nusodintos Pt įkrova yra 5,4 (b), 15,4 (c) ir 28,7 (d) $\mu\text{g cm}^{-2}$, CV-os, užrašytos 0,05 M N₂H₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Juoda linija vaizduoja CV-as, užrašytas ant tų pačių elektrodų 1 M NaOH tirpale.

Reikia pažymėti, kad srovės tankio vertės, išmatuotos ant Co_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių hidrazino tirpale yra ženkliai didesnės nei jos yra išmatuotos foniniame 1 M NaOH tirpale ant tų pačių elektrodų. Šis reiškinys

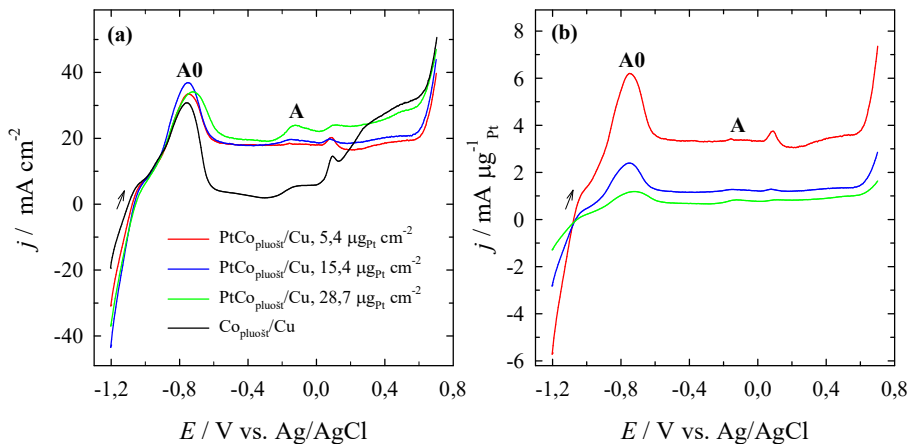
gali būti siejamas su vykstančia hidrazino oksidacija, kurią katalizina tiek $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus, tiek $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriai. Kaip matyti iš pateiktų rezultatų 33 pav. a, skleidžiant elektrodo potencialą į teigiamesnių verčių pusę, ciklinėse voltamperogramose, užrašytose ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus 0,05 M N_2H_4 + 1 M NaOH tirpale, išryškėja dvi anodinės smailės A0 ir A. Smailė A0 stebima, esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms (apie -0,8 V) ir yra siejama su Co oksidų/hidroksidų junginių susidarymu šarminėje terpėje bei prisidedančia hidrazino oksidacija [163, 164, 166, 167]. Išmatuotos ženkliai didesnės srovės tankio vertės elektrodo potencialo verčių ribose nuo -0,2 iki 0,6 V (smailė A), užrašytos ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ elektrodo hidrazino tirpale, yra ženkliai didesnės lyginant su srovės tankio vertėmis, išmatuotomis ant to paties katalizatoriaus foniniame 1 M NaOH tirpale (33 pav. a) ir yra siejamos su vykstančia hidrazino oksidacija ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ elektrodo (33 pav. a). Palyginus ciklines voltamperogramas, užrašytas foniniame 1 M NaOH tirpale ir voltamperogramas, užrašytas 0,05 M N_2H_4 + 1 M NaOH tirpale, matome, kad $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ elektrodo atveju išmatuotos srovės tankio vertės, esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms pagrinde yra sąlygojamos Co paviršiaus oksidacijos, kaip buvo minėta anksčiau. Be to, Co oksidų ir hidroksidų junginių susidarymas pasyvuoja elektrodo paviršių ir sąlygoja hidrazino oksidacijos srovės tankio verčių sumažėjimą (33 pav. (a), smailė A0).

Skleidžiant elektrodo potencialą į neigiamesnių verčių pusę, CV-ose išryškėja katodinės smailės C0, esant -1,2 V potencialo vertei. Šios smailės yra siejamos su oksiduoto Co paviršiaus reaktyvacija, t.y., susidariusių Co oksidų ir hidroksidų junginių redukcija iki gryno metalo.

Pateiktos $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, kuriuose nusodintos Pt įkrova yra 5,4, 15,4 ir 28,7 $\mu\text{g cm}^{-2}$ CV-os hidrazino tirpale yra labai panašios į grynos Pt elektrodo kreives [171]. Visose kreivėse, esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms išryškėja smailė A0, o esant teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms nuo -0,6 V iki 0,6 V stebimos ribinės hidrazino oksidacijos srovės tankio vertės (sritis A), nusakančios kad hidrazino oksidacijos procesas ant $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių yra kontroliuojamas difuzijos. Pažymėtina, kad hidrazino oksidacijos atviros grandinės potencialo vertė ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus yra $\sim -1,088$ V ir ant $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, kuriuose nusodintos Pt įkrovos yra 5,4, 15,4 ir 28,7 $\mu\text{g cm}^{-2}$, yra atitinkamai $\sim -1,076$ V, -1,082 V ir -1,081 V (33 pav.). Šios vertės yra neigiamesnės, lyginant su pateiktomis literatūroje ant Co elektrodo (-1,042 V vs. Ag/AgCl) bei Pt elektrodo (-0,885 V vs. Ag/AgCl) [171] (32 pav.). Matome, kad labai nedidelis Pt dalelių kiekis, nusodintas ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus, žymiai pagerina pastarojo efektyvumą hidrazino oksidacijai.

Reikia pažymėti, kad išmatuotos hidrazino oksidacijos srovės tankio vertės ant $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių yra žymiai didesnės nei srovės tankio vertės, užrašytos foniniame 1 M NaOH tirpale (33 pav. b–d). $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, kuriuose nusodintos Pt įkrova yra 5,4, 15,4 ir 28,7 $\mu\text{g cm}^{-2}$ hidrazino oksidacijos srovės tankio vertės yra apie 20 kartų didesnės už srovės tankio vertės, užrašytas ant tų pačių katalizatorių foniniame 1 M NaOH tirpale (33 pav. b–d). Nepertraukiamai skleidžiant elektrodo potencialą laike, hidrazino oksidacijos srovės tankio vertės šiek tiek sumažėja ir pasiekia pastovios būsenos vertes (33 pav. b–d). Šių katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas laike nemažėja, jie yra stabilūs, nedegraduoja.

34 paveiksle pateikiamos palyginamosios stabilizuotos (5-ojo ciklo) hidrazino oksidacijos anodinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, turinčių skirtingas Pt įkrovas.



34 pav. (a) $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, kuriuose nusodintos Pt įkrova yra 5,4, 15,4 ir 28,7 $\mu\text{g cm}^{-2}$, anodinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos 0,05 M N_2H_4 + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai 10 mV s^{-1} . (b) Srovės tankio vertės, perskaiciuotos pagal Pt įkrovą kiekvienam katalizatoriui atskirai tame pačiame tirpale.

Matome, kad išmatuotos srovės tankio vertės anodinėje smailėje A0 ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių yra panašios, tačiau srovės tankio vertės, atitinkančios ribinę sritį A, esant -0,2 V potencialui, yra ~ 5,5, 5,7 ir 6,3 karto didesnės ant $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, kuriuose nusodintos Pt įkrova yra atitinkamai 5,4, 15,4 ir 28,7 $\mu\text{g cm}^{-2}$, palyginti su srovės tankio vertėmis, išmatuotomis ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus (34 pav. a). Ženkliai didesnis $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas hidrazino

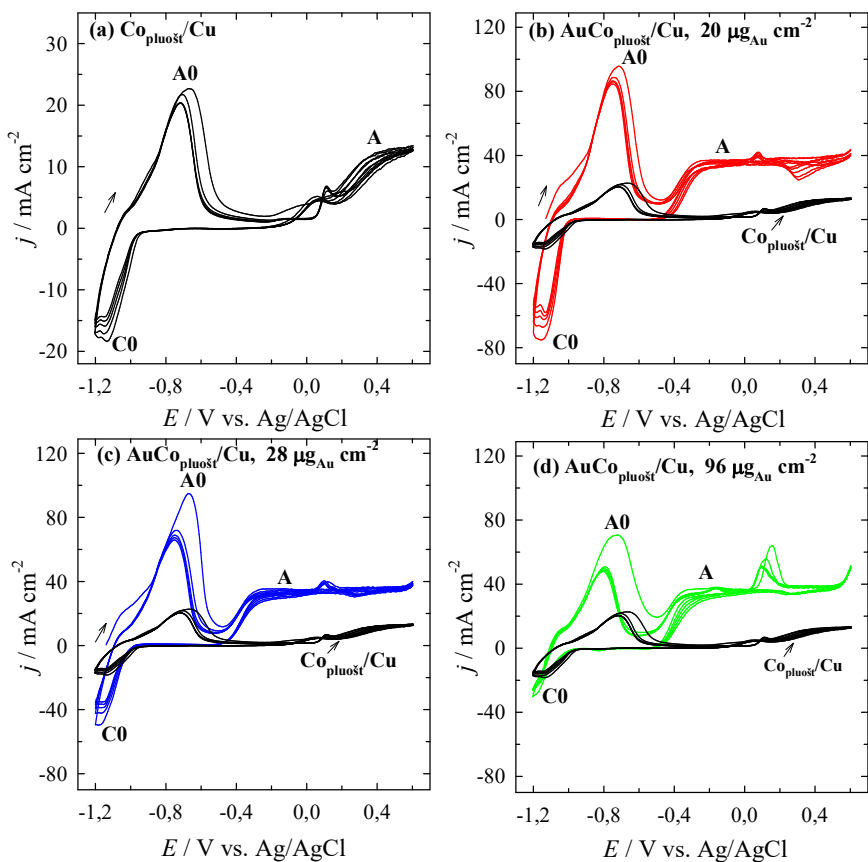
oksidacijai gali būti siejamas su katalizatoriaus kompozicijoje esančių metalų sinergetiniu poveikiu bei Pt elektroninės struktūros pasikeitimu dėl Co buvimo [172-175].

Siekiant įvertinti PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių elektrokatalizinį aktyvumą hidrazino oksidacijos reakcijai tarpusavyje, srovės tankio vertės, atitinkančios smailę A0 ir ribinę sritį A, buvo normalizuotos pagal nusodintas Pt įkrovas kiekvienam katalizatoriui atskirai, siekiant įvertinti jų masės aktyvumą hidrazino oksidacijos reakcijai (34 pav. b). PtCo_{pluošt}/Cu katalizatoriaus, turinčio mažiausią (5,4 μg cm⁻²) Pt įkrovą, masės aktyvumas, atitinkantis smailę A0 ir ribinę sritį A, yra apytiksliai apie 2,6 – 5 ir 3 – 4,6 karto didesnis palyginti su PtCo_{pluošt}/Cu katalizatoriais, turinčiais atitinkamai 15,4 μg cm⁻² ir 28,7 μg cm⁻² Pt įkrovas.

35 paveikslėlyje pateikiamos tiriamų Co_{pluošt}/Cu ir AuCo_{pluošt}/Cu katalizatorių, kuriuose nusodinto Au įkrova yra 20, 28 ir 96 μg cm⁻², CV-os, užrašytos 0,05 M N₂H₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 10 mV s⁻¹ greičiu.

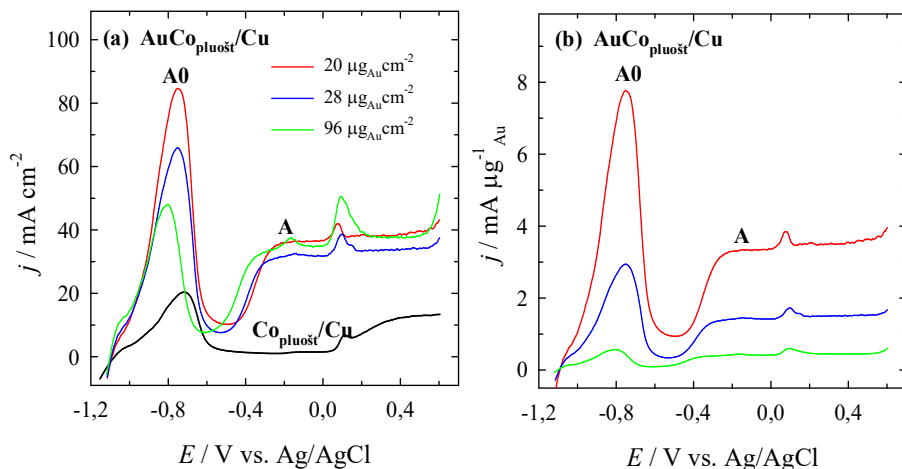
Aiškliai matyti, kad hidrazino oksidacijos procesas yra priklausomas nuo elektrodo potencialo. AuCo_{pluošt}/Cu katalizatorių elektrocheminė elgsena hidrazino tirpale yra tokia pati kaip ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių, t.y. anodinio skleidimo voltamperogramose stebima tipinė anodinė smailė A0, esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms (-0,8 V), o teigiamesnių elektrodo potencialo verčių ribose nuo -0,5 iki 0 V stebimos ribinės srovės tankio vertės (sritis A), kurios parodo, kad hidrazino oksidacijos procesas yra difuzijos kontroliuojamas. Nepertraukiamai skleidžiant elektrodo potencialą laike, hidrazino oksidacijos srovės tankio vertės šiek tiek sumažėja ir pasiekia pastovios būsenos vertes (35 pav. b–d). Šių katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas laike nemažėja, jie yra stabilūs, nedegraduoja.

36 paveikslėlyje (a) pateikiamos palyginamosios tiriamų Co_{pluošt}/Cu ir AuCo_{pluošt}/Cu katalizatorių su nusodinto Au įkrova 20, 28 ir 96 μg cm⁻² anodinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos 0,05 M N₂H₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 10 mV s⁻¹ greičiu. AuCo_{pluošt}/Cu katalizatorių srovės tankio vertės, normalizuotos pagal nusodinto Au įkrovą kiekvienam katalizatoriui atskirai pateiktos 36 pav. (b). Matome, kad srovės tankio vertės, atitinkančios smailę A0, yra 4,1, 3,2 ir 2,4 karto didesnes ant AuCo_{pluošt}/Cu katalizatorių, kuriuose nusodinto Au įkrova atitinkamai yra 20, 28 ir 96 μg_{Au} cm⁻² nei jos yra ant gryno Co_{pluošt}/Cu katalizatoriaus. Išmatuotos srovės tankio vertės, atitinkančios smailę A, esant elektrodo potencialo vertei -0,2 V yra 32,7, 28,7 ir 32,4 karto didesnes ant AuCo_{pluošt}/Cu katalizatorių, kuriuose nusodinto Au įkrova atitinkamai yra 20, 28 ir 96 μg_{Au}cm⁻² nei jos yra ant gryno Co_{pluošt}/Cu (36 pav. a).



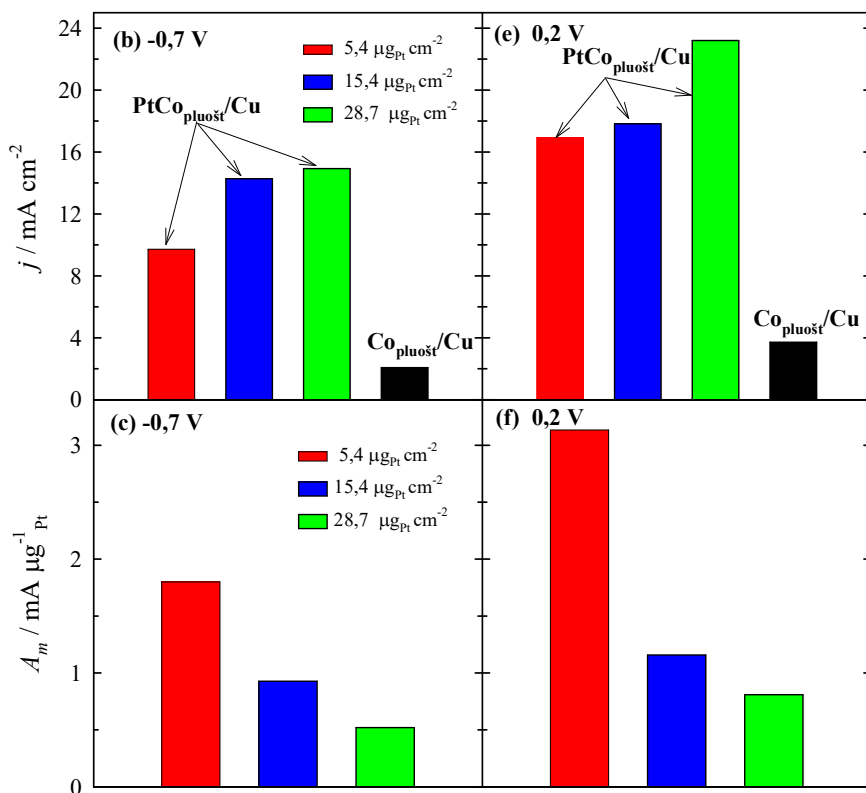
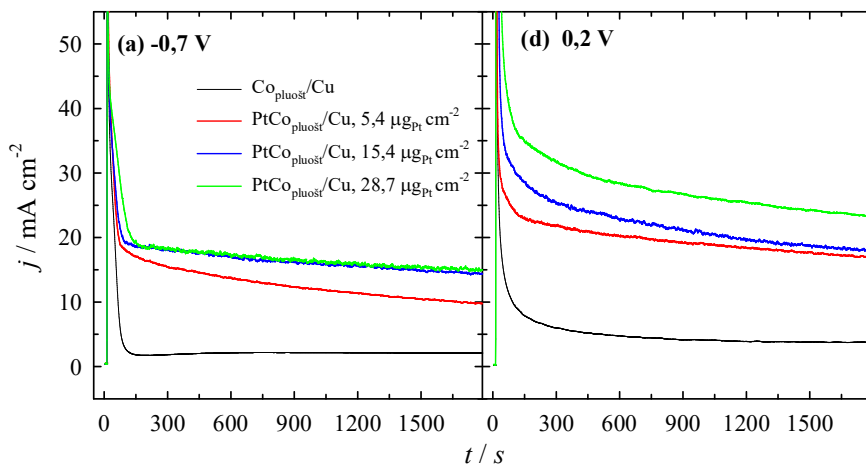
35 pav. $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ (a) ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, kuriuose Au įkrova yra 20 (b), 28 (c) ir 96 (d) $\mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$, CV-os, užrašytos 0,05 M N_2H_4 + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai 10 mV s^{-1} .

Be to, hidrazino oksidacijos masės aktyvumo vertės, esant elektrodo potencialo vertėms $-0,8$ ir $-0,2$ V yra atitinkamai 2 ir 8,5 ir 1,6 ir 4,8 karto didesnės ant $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus, kuriame nusodinto Au įkrova yra mažiausia ir lygi $20 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ nei jos yra ant $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių su nusodintomis didesnėmis Au įkrovomis atitinkamai 28 ir $96 \mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ (36 pav. b). Gauti rezultatai patvirtina, kad $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus modifikavimas Au nanodalelėmis ženkliai padidina jo aktyvumą hidrazino oksidacijos reakcijai.



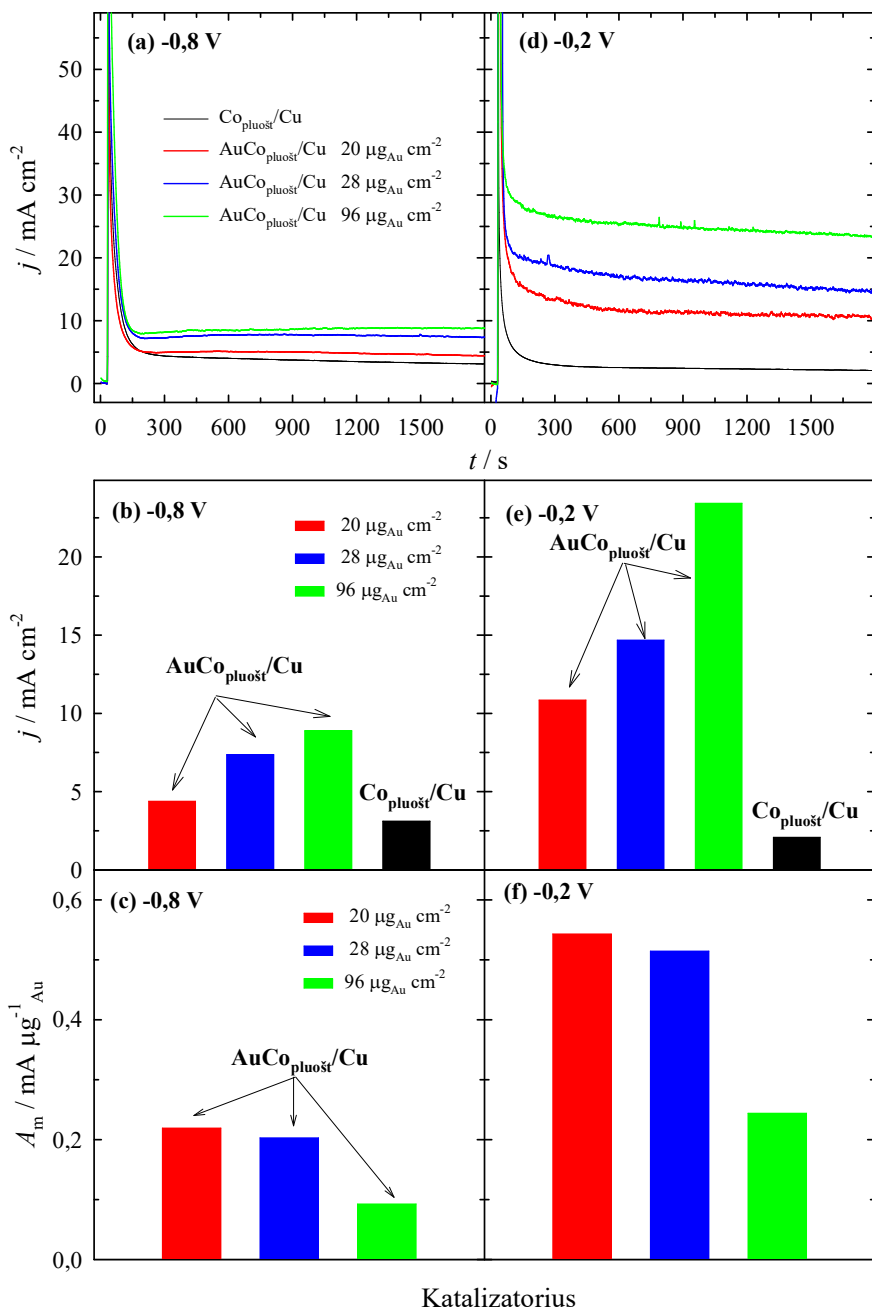
36 pav. (a) $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, kuriuose nusodinto Au įkrova yra 20, 28 ir $96 \mu\text{g cm}^{-2}$, anodinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos 0,05 M $\text{N}_2\text{H}_4 + 1 \text{ M NaOH}$ 25 °C temperatūros tirpale, kai 10 mV s^{-1} . (b) Srovės tankio vertės, išmatuotos ant $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir normalizuotos pagal Au įkrovą kiekvienam katalizatoriui atskirai.

Suformuotų $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$, $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių stabilumo tyrimai hidrazino oksidacijos reakcijai buvo atliekami, taikant chronoamperometrijos metodą. Gauti rezultatai pateikti 37 ir 38 pav. 37 paveiksle pateiktos $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, kuriuose nusodintos Pt įkrova yra 5,4, 15,4 ir $28,7 \mu\text{g cm}^{-2}$ chronoamperogramos, užrašytos 0,05 M $\text{N}_2\text{H}_4 + 1 \text{ M NaOH}$ 25 °C temperatūros tirpale, esant pastovioms elektrodo potencialo vertėms $-0,7 \text{ V}$ (a) ir $0,2 \text{ V}$ (b), kai $t = 1800 \text{ s}$. Kaip matyti iš pateiktų duomenų 37 pav. a ir d, hidrazino oksidacijos srovės tankio vertės ant visų tiriamų katalizatorių mažėja, bet eksperimento pabaigoje ($t = 1800 \text{ s}$) srovės tankio vertės, išmatuotos ant tiriamų $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, turinčių skirtingą Pt įkrovą, esant $-0,7 \text{ V}$ ir $0,2 \text{ V}$ yra atitinkamai nuo 5 iki 7 ir nuo 4,5 iki 6 kartų didesnės nei jos yra ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus. 37 pav. (b ir e) pateiktos išmatuotų srovės tankio verčių stulpelinės diagramos, (c ir f) variantuose pateiktos srovės tankio vertės, išmatuotos ant $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių ir normalizuotos pagal nusodintos Pt įkrovą kiekvienam katalizatoriui atskirai. Didžiausiu masės aktyvumu hidrazino oksidacijos reakcijai pasižymi $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorius, turintis mažiausią nusodintos Pt įkrovą – $5,4 \mu\text{g cm}^{-2}$.



Katalizatorius

37 pav. $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, kuriuose nusodintos Pt įkrova yra $5,4$, $15,4$ ir $28,7 \mu\text{g cm}^{-2}$, CA-os, užrašytos $0,05 \text{ M N}_2\text{H}_4 + 1 \text{ M NaOH}$ tirpale, kai $E = -0,7 \text{ V}$ (a) ir $0,2 \text{ V}$ (d), $t = 1800 \text{ s}$. Stulpelinėse diagramose pateiktos srovės tankio vertės išmatuotos ant tų pačių katalizatorių (b ir e) ir vertės, normalizuotos pagal nusodintos Pt įkrovą kiekvienam katalizatoriui atskirai (c ir f), kai $t = 1800 \text{ s}$.



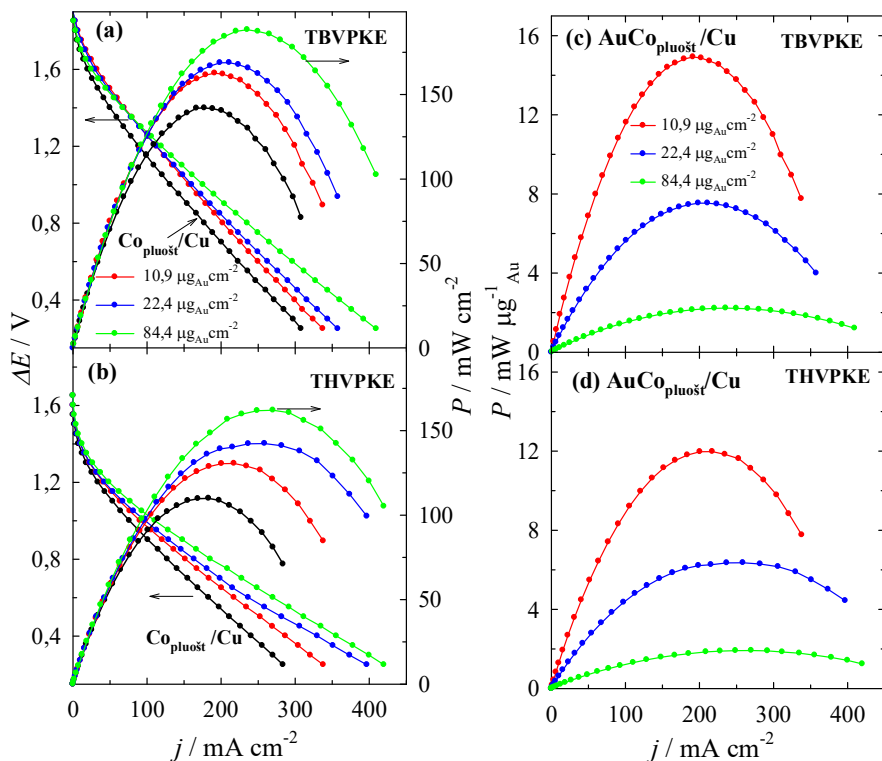
Katalizatorius

38 pav. $\text{Co}_{\text{pluost}}/\text{Cu}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluost}}/\text{Cu}$ katalizatorių, kuriuose nusodinto Au įkrova yra 20, 28 ir 96 $\mu\text{g cm}^{-2}$, chronoamperogramos, užrašytos 0,05 M $\text{N}_2\text{H}_4 + 1 \text{ M NaOH}$ tirpale, kai $E = -0,8 \text{ V}$ (a) ir $-0,2 \text{ V}$ (d), $t = 1800 \text{ s}$. Stulpelinėse diagramose pateiktos srovės tankio vertės, išmatuotos ant tų pačių katalizatorių (b ir e), ir vertės, normalizuotos pagal nusodinto Au įkrovą kiekvienam katalizatoriui atskirai (c ir f), kai $t = 1800 \text{ s}$.

38 paveiksle pateiktos $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, kuriuose nusodinto Au įkrova yra 20, 28 ir $96 \mu\text{g cm}^{-2}$, chronoamperogramos, užrašytos 0,05 M N_2H_4 + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, esant pastovioms elektrodo potencialo vertėms $-0,8 \text{ V}$ (a) ir $-0,2 \text{ V}$ (d), kai $t = 1800 \text{ s}$. 38 pav. (b) ir (e) pateiktos stulpelinės diagramos srovės tankio verčių, išmatuotų ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, o (c) ir (f) paveiksluose pateiktos srovės tankio vertės, išmatuotos ant $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių ir normalizuotos pagal nusodinto Au įkrovą kiekvienam katalizatoriui atskirai. Matome, kad išmatuotos hidrazino oksidacijos srovės tankio vertės ant visų tiriamų katalizatorių, esant $-0,8 \text{ V}$ ir $-0,2 \text{ V}$, mažėja, bet eksperimento pabaigoje ($t = 1800 \text{ s}$) srovės tankio vertės, naudojant $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorius, yra didesnės nei jos yra ant gryno $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus. Išmatuotos srovės tankio vertės ant $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, turinčių skirtingą Au įkrovą, esant $-0,8 \text{ V}$ ir $-0,2 \text{ V}$ potencialo vertėms, yra atitinkamai 1,4 – 3 ir 5 – 11 karto didesnės nei jos yra ant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus (38 pav. b, e). Normalizavus srovės tankio vertes pagal nusodinto Au kiekį katalizatoriuose, matyti, kad didžiausiu masės aktyvumu hidrazino oksidacijos reakcijai ($0,543 \text{ mA } \mu\text{g}^{-1}_{\text{Au}}$), esant $-0,2 \text{ V}$, pasižymi $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorius, kuriame nusodinto Au įkrova yra $20 \mu\text{g cm}^{-2}$ (38 pav. f).

3.7. $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ ir $\text{N}_2\text{H}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ kuro elementų testavimo matavimai

$\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$, $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių aktyvumas buvo tiriamas tiesioginiuose $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ (TBVPKE) ir $\text{N}_2\text{H}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ (THVPKE) kuro elementuose, juos naudojant anodo medžiagomis, o Pt elektrodą – katodu. Celės poliarizacijos ir galios tankio kreivės tiesioginiuose TBVPKE ir THVPKE kuro elementuose, naudojant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorius, pateiktos 39 paveiksle, o apibendrinti rezultatai 9 lentelėje. $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriai, kuriuose nusodinto Au įkrova yra 10,9, 22,4 ir $84,4 \mu\text{g cm}^{-2}$ buvo naudojami anodo medžiagomis. Testuojant tiesioginius TBVPKE ir THVPKE kuro elementus, naudojant anodais $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ elektrodus, celės įtampa buvo atitinkamai 1,9 ir 1,7 V. Akivaizdžiai matosi, kad išmatuotos galios tankio vertės abiejuose testuojamuose kuro elementuose, naudojant $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorius kaip anodo katalizatorius, yra didesnės nei jos yra, naudojant anodu $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių (39 pav. ir 9 lentelė).



39 pav. TBVPKE (a) ir THVPKE (b) poliarizacijos ir galios tankio kreivės, gautos esant 25 °C temperatūrai ir naudojant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorius kaip anodus. Anolitas – 1 M NaBH_4 + 4 M NaOH ar 1 M N_2H_4 + 4 M NaOH tirpalas, o katolitas – 5 M H_2O_2 + 1,5 M HCl tirpalas. TBVPKE (c) ir THVPKE (d) galios tankio vertės, normalizuotos pagal nusodinto Au įkrovą kiekvienam katalizatoriui atskirai.

Didžiausias galios tankis, esant 25 °C temperatūrai, 162 mW cm^{-2} THVPKE buvo gautas, naudojant $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, turintį 84,4 $\mu\text{g cm}^{-2}$ Au įkrovą, kai srovės tankis buvo 270 mA cm^{-2} ir celės įtampa $-0,60$ V, o didžiausias galios tankis TBVPKE, esant tai pačiai 25 °C temperatūrai, 188 mW cm^{-2} buvo gautas, naudojant tą patį $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, turintį 84,4 $\mu\text{g cm}^{-2}$ Au įkrovą, kai srovės tankis buvo 235 mA cm^{-2} ir celės įtampa $-0,8$ V. THVPKE galios tankis gautas, anodu naudojant $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, turintį 84,4 $\mu\text{g cm}^{-2}$ Au įkrovą, yra 1,1 ir 1,2 karto didesnis nei $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, turinčių 22,4 ir 10,9 $\mu\text{g cm}^{-2}$ Au įkrovą, ir 1,5 karto didesnis nei $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus.

TBVPKE atveju galios tankis, gautas naudojant tą patį katalizatorių, yra 1,1 ir 1,2 karto didesnis nei $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, turinčių 22,4 ir 10,9

$\mu\text{g cm}^{-2}$ Au įkrova, ir 1,3 didesnis nei $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus (39 pav. a ir b) ir 9 lentelėje.

9 lentelė. TBVPKE ir THVPKE elektrocheminiai parametrai, anodu naudojant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$, $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorius su skirtingomis nusodinto Au ir Pt įkrovomis.

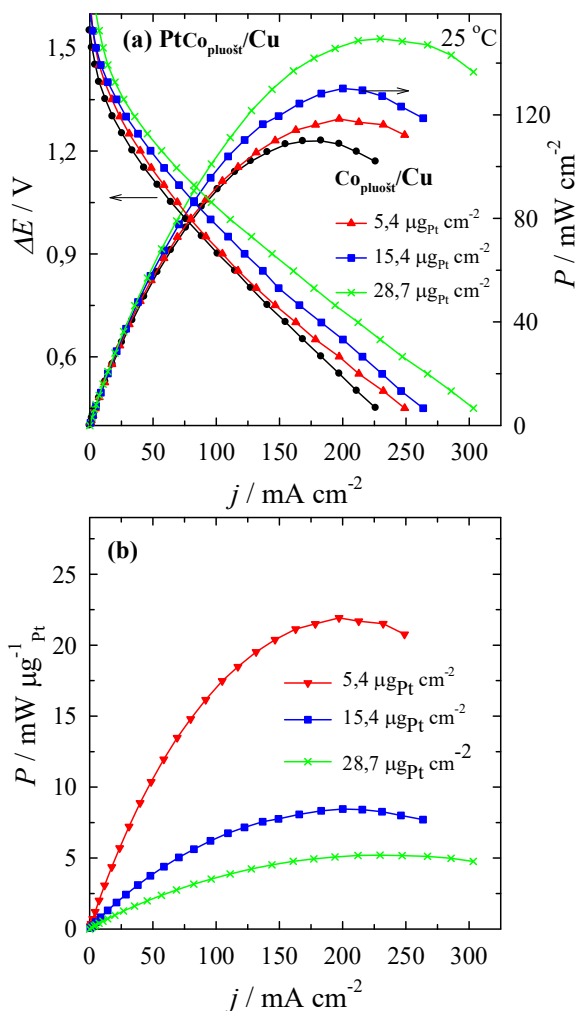
KE	Anodas, įkrova, $\mu\text{g cm}^{-2}$	Celės įtampa, V	Srovės tankis, mA cm^{-2}	Galios tankis, mW cm^{-2}	Specifinis galios tankis, $\text{mW } \mu\text{g}^{-1} \text{Au ar Pt}$	Specifinis galios tankis, $\text{mW mg}^{-1} \text{cat}$
TBVPKE	$\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ 2353	0,80	177	142	–	60,3
	$\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ 10,9	0,85	191	163	14,9	100,2
	$\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ 22,4	0,80	211	169	7,5	107,5
	$\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ 84,4	0,80	235	188	2,2	173,0
THVPKE	$\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ 2353	0,60	183	110	–	46,7
	$\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ 10,9	0,60	218	131	12,0	80,5
	$\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ 22,4	0,55	259	142	6,3	90,3
	$\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ 84,4	0,60	270	162	1,9	149,3
THVPKE	$\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ 2353	0,60	183,1	109,9	–	46,7
	$\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ 5,4	0,60	197,2	118,4	21,9	50,2
	$\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ 15,4	0,65	200,2	130,2	8,4	55
	$\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ 28,7	0,65	229,7	149,4	5,2	62,7

Norint įvertinti suformuotų katalizatorių aktyvumą tarpusavyje, galios tankio vertės buvo normalizuotos pagal nusodinto Au kiekį katalizatoriuje. Gauti rezultatai pateikiami 39 paveiksle (c) ir (d) ir 9 lentelėje. Nustatyta, kad abiem KE atvejais didžiausios specifinio galios tankio vertės gautos, naudojant anodu $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, turintį mažiausią Au kiekį – $10,9 \mu\text{g cm}^{-2}$ (9 lentelė). TBVPKE atveju didžiausia specifinio galios tankio vertė yra $14,9 \text{ mW } \mu\text{g}^{-1}\text{Au}$, o THVPKE atveju – $12,0 \text{ mW } \mu\text{g}^{-1}\text{Au}$. Gauta specifinio galios tankio vertė THVPKE atveju, naudojant $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, turintį mažiausią Au įkrovą – $10,9 \mu\text{g cm}^{-2}$, yra apie 2 ir 6,3 karto didesnė nei $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, atitinkamai turinčių $22,4$ ir $84,4 \mu\text{g cm}^{-2}$ Au įkrovą (39 pav. b).

TBVPKE atveju, naudojant $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, turintį mažiausią Au įkrovą – $10,9 \mu\text{g cm}^{-2}$, gauta specifinio galios tankio vertė yra maždaug 2 ir 7 karto didesnė nei $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, atitinkamai turinčių $22,4$ ir $84,4 \mu\text{g cm}^{-2}$ Au įkrovą (39 pav.).

Vertinant TBVPKE ir THVPKE veikimą, anodu pasirinkus $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių ir $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorius su skirtinga Au įkrova, galios tankio vertės atitinkamai buvo normalizuotos pagal Co ir bendrą (Au + Co) katalizatoriaus masę. Gauti duomenys pateikti 9 lentelėje. THVPKE anodu naudojamų $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, kurių Au įkrova yra nuo $10,9$ iki $84,4 \mu\text{g cm}^{-2}$, specifinio galios tankio vertės, normalizuotos pagal bendrą katalizatoriaus įkrovą yra nuo 1,7 iki 3,2 karto didesnės nei anodu naudojamo $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus. TBVPKE atveju, anodu naudojamų $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, kurių Au įkrova yra nuo $10,9$ iki $84,4 \mu\text{g cm}^{-2}$, specifinės galios tankio vertės, normalizuotos pagal bendrą katalizatoriaus įkrovą, yra nuo 1,7 iki 3 karto didesnės nei anodu naudojamo $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus. Suformuoti $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriai su skirtinga Pt įkrova taip pat buvo tiriami kaip anodo medžiaga THVPKE kuro elemente. Celės poliarizacijos ir galios tankio kreivės THVPKE kuro elemente, naudojant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ elektrodus, su skirtinga nusodintos Pt įkrova, kaip anodus, pateiktos 40 paveiksle, o apibendrinti rezultatai 9 lentelėje.

Testuojant THVPKE kuro elementus celės įtampa buvo $1,6 \text{ V}$. Akivaizdžiai matosi, kad testuojamame kuro elemente $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ elektrodų, su skirtinga Pt įkrova, naudojamų kaip anodų, galios tankio vertės buvo didesnės nei $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ elektrodo (40 pav. a). Nustatyta, kad didžiausias galios tankis THVPKE (esant $25 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai, kai srovės tankis buvo $229,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ir celės įtampa – $0,65 \text{ V}$) – $149,4 \text{ mW cm}^{-2}$ buvo gautas, naudojant $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, turintį $28,7 \mu\text{g cm}^{-2}$ Pt įkrovą, kaip anodą testuojamame kuro elemente.



40 pav. (a) Celės poliarizacijos ir galios tankio kreivės THVPKE kuro elemente, naudojant $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorius kaip anodus (b). Anolitas – 1 M N_2H_4 + 4 M NaOH tirpalas, katolitas – 5 M H_2O_2 + 1,5 M HCl tirpalas. KE testuotas esant 25 °C temperatūrai. (b) THVPKE galios tankio vertės, normalizuotos pagal nusodintos Pt įkrovą kiekvienam $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriui atskirai.

THVPKE galios tankis, naudojant anodu $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, turintį 28,7 $\mu\text{g cm}^{-2}$ Pt įkrovą, yra 1,1 ir 1,3 karto didesnis nei $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių, turinčių 15,4 ir 5,4 $\mu\text{g cm}^{-2}$ Pt įkrovą, ir 1,4 didesnis nei $\text{Co}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriaus (40 pav. a ir 9 lentelė).

Norint įvertinti suformuotų katalizatorių aktyvumą tarpusavyje, galios tankio vertės buvo normalizuotos pagal nusodintos Pt kiekį kiekvienam katalizatoriui atskirai. Apibendrinti rezultatai pateikiami 40 paveiksle (b) ir 9 lentelėje. Nustatyta, kad didžiausia specifinio galios tankio vertė yra 21,9 mW $\mu\text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$ gauta, naudojant anodu PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių, turintį mažiausią Pt kiekį – 5,4 $\mu\text{g cm}^{-2}$ (9 lentelė). Apskaičiuota specifinio galios tankio vertė naudojant PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių, turintį mažiausią Pt įkrovą – 5,4 $\mu\text{g cm}^{-2}$, yra maždaug 2,6 ir 4,2 karto didesnė nei PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių, atitinkamai turinčių 15,4 ir 28,7 $\mu\text{g cm}^{-2}$ Pt įkrovą (40 pav. b). Vertinant THVPKE veikimą, anodu pasirinkus Co_{pluošt}/Cu katalizatorių ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorius, su skirtinga Pt įkrova, didžiausios galios tankio vertės atitinkamai buvo normalizuotos pagal Co ir Pt bendrą (Pt + Co) masę. Apibendrinti duomenys pateikti 9 lentelėje. THVPKE anodu naudojamų PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių, kurių Pt įkrova yra nuo 5,4 iki 28,7 $\mu\text{g cm}^{-2}$, specifinio galios tankio vertės (pagal bendrą katalizatoriaus masę) yra nuo 1,1 iki 1,3 karto didesnės nei anodu naudojamo Co_{pluošt}/Cu katalizatoriaus. Kaip matome, THVPKE atveju, anodu naudojant PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorius, turinčius 5,4 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ įkrovą, esant 25 °C temperatūrai, specifinio galios tankio vertės yra 21,9 mW $\mu\text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$ ir yra 2,6 ir 4,2 karto didesnės nei PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių su 15,4 ir 28,7 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ įkrova.

IŠVADOS

1. Au nanodalelėmis modifikuoti ZnCo/Ti katalizatoriai, kuriuose nusodinto Au įkrova yra nuo 31 iki 306 $\mu\text{g cm}^{-2}$, pasižymi žymiai didesniu elektrokataliziniu aktyvumu natrio borohidrido ir hidrazino oksidacijos reakcijoms nei ZnCo/Ti katalizatorius. Išmatuotos natrio borohidrido ir hidrazino oksidacijos srovės tankio vertės ant AuZnCo/Ti katalizatorių su skirtinga Au įkrova yra apie 2 kartus didesnės lyginant su vertėmis, gautomis ant ZnCo/Ti katalizatoriaus.
2. PtCo_{pluošt}/Cu ir AuCo_{pluošt}/Cu katalizatoriai, kuriuose Pt ir Au įkrovos yra atitinkamai, nuo 5,4 iki 28,7 ir nuo 20 iki 96 $\mu\text{g cm}^{-2}$, pasižymi ženkliai didesniu kataliziniu aktyvumu NaBH₄ ir N₂H₄ oksidacijos reakcijoms, lyginant su Co_{pluošt}/Cu katalizatoriumi. Išmatuotos hidrazino oksidacijos srovės tankio vertės yra apie 32 ir 6 kartus didesnės ant atitinkamai AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių nei jos yra ant gryno Co_{pluošt}/Cu, kai tuo tarpu, natrio borohidrido išmatuotos srovės tankio vertės yra 2 ir 4 – 6 karto didesnės ant atitinkamai PtCo_{pluošt}/Cu ir AuCo_{pluošt}/Cu katalizatorių nei jos yra ant gryno Co_{pluošt}/Cu.
3. Nustatyta, kad AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatoriai, turintys skirtingas Au ir Pt įkrovas, pasižymi ženkliai didesniu kataliziniu aktyvumu natrio borohidrido hidrolizės reakcijai šarminėje terpėje lyginant su aktyvumu, išmatuotu ant Co_{pluošt}/Cu katalizatoriaus. Didžiausi vandenilio išsiskyrimo greičiai esant 70 °C temperatūrai 1012,3 L min⁻¹ g⁻¹_{Au} ir 1238,3 L min⁻¹ g⁻¹_{Pt} buvo gauti, panaudojant AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorius, kuriuose nusodinto Au ir Pt įkrovos yra atitinkamai 28 ir 28,7 $\mu\text{g cm}^{-2}$.
4. Suformuotų AuCo_{pluošt}/Cu ir PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių aktyvumas ir stabilumas taip pat buvo tiriamas tiesioginiuose NaBH₄-H₂O₂ ir N₂H₄-H₂O₂ kuro elementuose. Nustatyta, kad išmatuoti didžiausi NaBH₄-H₂O₂ ir N₂H₄-H₂O₂ kuro elementų prototipų galios tankiai, esant 25 °C temperatūrai, yra, atitinkamai, 188 mW cm⁻² ir 162 mW cm⁻², panaudojant AuCo_{pluošt}/Cu katalizatorių su nusodinto Au įkrova 84,4 $\mu\text{g cm}^{-2}$ kaip anodą, o specifinis galingumas tiesioginiuose NaBH₄-H₂O₂ ir N₂H₄-H₂O₂ kuro elementuose yra, atitinkamai, 14,9 mW μg^{-1} _{Au} ir 12,0 mW μg^{-1} _{Au}, naudojant AuCo_{pluošt}/Cu katalizatorių su nusodinto Au įkrova 10,9 $\mu\text{g cm}^{-2}$ kaip anodą. Naudojant PtCo_{pluošt}/Cu katalizatorių, kuriame nusodintos Pt įkrova yra 28,7 $\mu\text{g cm}^{-2}$ anodu N₂H₄-H₂O₂ kuro elemento prototipe,

išmatuotas didžiausias galios tankis yra 149 mW cm^{-2} , esant $25 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai, o specifinis galingumas yra $21,9 \text{ mW } \mu\text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$, panaudojant kaip anodą $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatorių su nusodintos Pt įkrova $5,4 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$.

5. Remiantis atliktais katalizatorių testavimo eksperimentais laboratoriniuose $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ ir $\text{N}_2\text{H}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ kuro elementų prototipuose, suformuoti $\text{AuCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ ir $\text{PtCo}_{\text{pluošt}}/\text{Cu}$ katalizatoriai yra perspektyvios medžiagos ir gali būti naudojamos anodais tiesioginiuose $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ ir $\text{N}_2\text{H}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ kuro elementuose.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. C. Rayment, S. Shervin. Introduction to Fuel Cell, University of Notre Dame, USA (2003) 156.
2. J. Larminie, A. Dicks. Fuel Cell Systems Explained, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd. (2003) 433.
3. Fuel Cell Handbook, 7th ed., EG&G technical Services, Inc., Morgan Town, West Virginia (2004) 427.
4. M. Winter, R. J. Brodd. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors. Chem. Rev. 104 (2004) 4245.
5. Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, Ed. S. Basu, Springer, Anamaya Publishers, New Delhi, India (2007).
6. H. Liu, J. Chen, Q. Ouyang, H. Su. A Review on Prognostics of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. 2016 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC) (2016). doi:10.1109/vppc.2016.7791594.
7. https://www.wpclipart.com/science/how_things_work/Direct_Methanol_of_Fuel_Cell_Methanol_and_Water_Crossover.png.html
8. S. C. Amendola, P. Onnerud, M. T. Kelly, P. J. Petillo, S. L. Sharp-Goldman, M. Binder. J. Power Sources 84 (1999) 130.
9. D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira. Renew. Sustain. Energy Rev. 15 (2011) 3980.
10. Z. P. Li, B. H. Liu, K. Arai, K. Asaba, S. Suda. J. Power Sources 126 (2004) 28.
11. J. Ma, N. A. Choudhury, Y. Sahai. Renew. Sustain. Energy Rev. 14(1) (2010) 183.
12. R. L. Pecsok. J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 2862.
13. E. Gyenge. Electrochim. Acta 49 (2004) 965.
14. B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda. Electrochim. Acta 49 (2004) 3097.
15. U. B. Demirci. J. Power Sources 172 (2007) 676.
16. H. Çelikkan, M. Şahin, M. L. Aksu, T. N. Veziroğlu. Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 588.
17. K. S. Freitas, B. M. Concha, E. A. Ticianelli, M. Chatenet. Catal. Today 170 (2011) 110.
18. Z. Jusys, R. J. Behm. Electrochem. Commun. 60 (2015) 9.
19. J. H. Kim, H. S. Kim, Y. M. Kang, M. S. Song, S. Rajendran, S. C. Han, D. H. Jung, J. Y. Lee. J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A1039.
20. J. Liu, H. Wang, C. Wu, Q. Zhao, X. Wang, L. Yi. Int. J. Hydrogen

- Energy 39 (2014) 6729.
21. E. L. Gyenge, M. H. Atwan, D. O. Northwood. *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A150.
 22. K. Deshmukh, K.S.V. Santhanam. *J. Power Sources* 159 (2006) 1084.
 23. A. Verma, S. Basu. *J. Power Sources* 145 (2005) 282.
 24. J. I. Martins, M. C. Nunes, R. Koch, L. Martins, M. Bazzouli. *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6443.
 25. J. I. Martins, M. C. Nunes. *J. Power Sources* 175 (2008) 244.
 26. R. Jamard, A. Latour, J. Salomon, Ph. Capron, A. Martinent-Beaumont. *J. Power Sources* 176 (2008) 287.
 27. B. M. Concha, M. Chatenet. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 6119.
 28. B. M. Concha, M. Chatenet. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 6130.
 29. G. Rostamikia, M. J. Janik. *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1175.
 30. A. Tegou, S. Papadimitriou, I. Mintsouli, S. Armyanov, E. Valova, G. Kokkinidis, S. Sotiropoulos. *Catal. Today* 170 (2011) 126.
 31. D. Šimkūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, S. Lichushina. *Chemija* 24(4) (2013) 260.
 32. P. Y. Olu, B. Gilles, N. Job, M. Chatenet. *Electrochem. Commun.* 43 (2014) 47.
 33. V. Briega-Martos, E. Herrero, J. M. Feliu. *Electrochem. Commun.* 51 (2015) 144.
 34. P. Y. Olu, F. Deschamps, G. Caldarella, M. Chatenet, N. Job. *J. Power Sources* 297 (2015) 492.
 35. H. Qin, K. Chen, C. Zhu, J. Liu, J. Wang, Y. He, H. Chi, H. Ni, Z. Ji. *J. Power Sources* 299 (2015) 241.
 36. M. V. Mirkin, A. J. Bard. *Anal. Chem.* 63 (1991) 532.
 37. M. V. Mirkin, H. Yang, A. J. Bard. *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2212-2217.
 38. K. Wang, J. Lu, L. Zhuang. *J. Electroanal. Chem.* 585 (2005) 191.
 39. H. Cheng, K. Scott. *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3429.
 40. M. Chatenet, F. Micoud, I. Roche, E. Chainet. *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5459.
 41. M. H. Atwan, C. L. B. Macdonald, D. O. Northwood, E. L. Gyenge. *J. Power Sources* 158 (2006) 36.
 42. A. Vaškėlis, R. Tarozaitė, A. Jagminienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, R. Juškėnas, M. Kurtinaitienė. *Electrochim. Acta* 53 (2007) 406.
 43. P. Krishan, T. H. Yang, S. G. Advani, A. K. Prasad. *J. Power Sources* 182 (2008) 106.
 44. F. A. Coowar, G. Vitins, G. O. Mepsted, S. C. Waring, J. A. Horsfall. *J.*

- Power Sources 175 (2008) 317.
45. J. Wei, X. Wang, Y. Wang, Q. Chen, F. Pei, Y. Wang. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 3360.
 46. B. H. Liu, J. Q. Yang, Z. P. Li. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 9436.
 47. C. Ponce de León, A. Kulak, S. Williams, I. Merino-Jiménez, F. C. Walsh. *Catal. Today* 170 (2011) 148.
 48. D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira. *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6775.
 49. C. Grimmer, M. Grandi, R. Zacharias, B. Cermenek, H. Weber, C. Morais, T. W. Napporn, S. Weinberger, A. Schenk, V. Hacker. *Appl. Catal. B: Environm.* 180 (2016) 614.
 50. B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A398.
 51. C. Ponce de Leon, F. C. Walsh, D. Pletcher, D. J. Browning, J. B. Lakeman. *J. Power Sources* 155 (2006) 172.
 52. C. Celik, San F. G. Boyaci, H. I. Sarac. *J. Power Sources* 185 (2008) 197.
 53. C. Celik, San F. G. Boyaci, H. I. Sarac. *J. Power Sources* 195 (2010) 599.
 54. X. Geng, H. Zheng, W. Ye, Y. Ma, H. Zhong. *J. Power Sources* 185 (2008) 627.
 55. R. X. Feng, H. Dong, Y. D. Wang, X. P. Ai, Y. L. Cao, H. X. Yang. *Electrochem. Comm.* 7 (2005) 449.
 56. J. P. Elder. *Electrochim. Acta* 7 (1962) 417.
 57. M. V. Ivanov, M. V. Tsionskii. *Russ. J. Electrochem.* 25 (1989) 451.
 58. J. P. Helder, A. Hickling. *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 1852.
 59. B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda. *J. Power Sources* 185 (2008) 1257.
 60. G. J. Wang, Y. Z. Gao, Z. B. Wang, C. Y. Du, J. J. Wang, G. P. Yin. *J. Power Sources* 195 (2010) 185.
 61. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, R. Čekavičiūtė, A. Selskis. *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) B611.
 62. B. Šljukic, J. Milikic, D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira. *Electrochim. Acta* 107 (2013) 577.
 63. L. Yi, L. Liu, X. Liu, X. Wang, W. Yi, P. He, X. Wang. *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 12650.
 64. L. Yi, W. Wei, C. Zhao, C. Yang, L. Tian, J. Liu, X. Wang. *Electrochim. Acta* 158 (2015) 209.
 65. D. Miliuskas, R. Tarozaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė. *Materials Science – Medžiagotyra* 14 (2008) 20.
 66. D. Cao, Y. Gao, G. Wang, R. Miao, Y. Liu. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 807.
 67. P. He, Y. Wang, X. Wang, F. Pei, L. Liu, L. Yi. *J. Power Sources* 194 (2011) 1042.

68. P. He, X. Wang, Y. Liu, L. Yi, X. Liu. *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 1254.
69. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, D. Šimkūnaitė, A. Selskis. *J. Power Sources* 202 (2012) 85.
70. D. Duan, J. Liang, H. Liu, X. You, H. Wei, G. Wei, S. Liu. *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 488.
71. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Baronaitė, I. Stankevičienė, J. Vaičiūnienė, R. Kondrotas, R. Juškėnas, E. Norkus. *J. Electrochem. Soc.* 161(12) (2014) F1237.
72. L. Yi, W. Wei, C. Zhao, L. Tian, J. Liu, X. Wang. *J. Power Sources* 285 (2015) 325.
73. R. X. Feng, H. Dong, Y. L. Cao, X. P. Ai, H. X. Yang. *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 4544.
74. M. G. Hosseini, R. Mahmoodi. *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 10363.
75. X. Wang, S. Sun, Z. Huang, H. Zhang, S. Zhang. *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 905.
76. L. Yi, Y. Song, X. Liu, X. Wang, G. Zou, P. He, W. Yi. *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 15775.
77. Z. Sukackienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, V. Pakštas, A. Selskis, M. Skapas, E. Norkus. *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) H734.
78. S. Li, L. Wang, J. Chu, H. Zhu, Y. Chen, Y. Liu. *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 8583.
79. J. H. Morris, H. J. Gysing, D. Reed. *Chem. Rev.* 85 (1985) 51.
80. Y. Lin, R. Ran, Y. Guo, W. Zhou, R. Cai, J. Wang, Z. Shao. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 2637.
81. M. R. Andrew, W. J. Gressler, J. K. Johnson, R. T. Short, K. R. Williams. *J. Appl. Electrochem.* 2 (1972) 327.
82. K. Tamura, T. Kahara. *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 776
83. K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, M. Taniguchi, K. Oguro. *J. Power Sources* 191 (2009) 362.
84. S. Karp, L. Meites. *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 906.
85. G. E. Evans, K. V. Kordesch. *Science* 158 (1967) 1148.
86. <https://www.nature.com/articles/srep00941> [Žiūrėta 2019 05 13]
87. A. Serov, Ch. Kwak. *Appl. Catal. B: Environ.* 98 (2010) 1.
88. R. Liu, X. Jiang, F. Guo, N. Shi, J. Yin, G. Wang, D. Cao. *Electrochim. Acta* 94 (2013) 214.
89. K. Yamada, K. Yasuda, H. Tanaka, Y. Miyazaki, T. Kobayashi. *J. Power Sources* 122 (2003) 132.

90. K. Yamada, K. Yasuda, N. Fujiwara, Z. Siroma, H. Tanaka, Y. Miyazaki, T. Kobayashi. *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 892.
91. L. S. Wu, X. P. Wen, H. Wen, H. B. Dai, P. Wang. *J. Power Sources* 412 (2019) 71.
92. M. Abdolmaleki, I. Ahadzadeh, H. Goudarziafshar. *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 15623.
93. K. Yamada, K. Asazawa, K. Yasuda, T. Ioroi, H. Tanaka, Y. Miyazaki, et al. Investigation of PEM type direct hydrazine fuel cell. *J. Power Sources* 115 (2003) 236.
94. W. X. Yin, Z. P. Li, J. K. Zhu, H. Y. Qin. *J. Power Sources* 182 (2008) 520.
95. K. Asazawa, T. Sakamoto, S. Yamaguchi, K. Yamada, H. Fujikawa, H. Tanaka et al. *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) 509.
96. J. Seweryn, A. Lewera. *Appl. Catal. B: Environ.* 144 (2014) 129-134.
97. S. Kim, E. P. Ji, W. Hwang, Y. H. Cho, Y. E. Sung. *Appl. Catal. B: Environ.* 209 (2017) 91.
98. J. S. Guo, R. R. Chen, F. C. Zhu, S. G. Sun, H. M. Villullas. *Appl. Catal. B: Environ.* 224 (2018) 602.
99. <https://www.intelligenttransport.com/transport-articles/69002/hydrozine-future-fuel/> [Žiūrēta 2019 05 13]
100. <http://www.fuelcelltoday.com/news-archive/2012/april/daihatsu-investigating-hydrazine-fuel-for-fuel-cell-vehicles> [Žiūrēta 2019 05 13]
101. K. Korinek, J. Koryta, M. Musilova. *J. Electroanal. Chem.* 21 (1969) 319.
102. Y. Fukumoto, T. Matsunaga, T. Hayashi. *Electrochim. Acta* 26 (1981) 631.
103. L. D. Burke, K. J. O'Dwyer. *Electrochim. Acta* 34 (1989) 1659.
104. L. D. Burke, K. J. O'Dwyer. *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1829.
105. J. Li, X. Lin. *Sensors Actuators B* 126 (2007) 527.
106. Q. Yi, W. Yu. *J. Electroanal. Chem.* 633 (2009) 159.
107. M. G. Hosseini, M. M. Momeni, S. Zeynali. *Surf. Eng.* 29 (2013) 65.
108. B. E. Conway, N. Marincic, D. Gilroy, E. Rudd. *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 1144.
109. J. A. Harrison, Z. A. Khan. *J. Electroanal. Chem.* 26 (1970) 1.
110. M. Petek, S. Bruckenstein. *J. Electroanal. Chem.* 47 (1973) 329.
111. T. Koderu, M. Honda, H. Kita. *Electrochim. Acta* 30 (1985) 669.
112. V. Rosca, M. T. M. Koper. *Electrochim. Acta* 51 (2008) 5399.
113. B. Dong, B. L. He, Y. M. Chai, C. G. Liu. *Mater. Chem. Phys.* 120 (2010) 404.
114. C. Roy, E. Bertin, M.H. Martin, S. Garbarino, D. Guay. *Electrocatal.* 4 (2013) 76.

115. G. Gao, D. Guo, C. Wang, H. Li. *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1582.
116. Q. Yi, L. Li, W. Yu, Z. Zhou, G. Xu. *J. Mol. Catal. A Chem.* 295 (2008) 34.
117. G. W. Yang, G. Y. Gao, C. Wang, C. L. Xu, H. L. Li. *Carbon* 46 (2008) 747.
118. P. Paulraj, N. Janaki, S. Sandhya, K. Pandian. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects* 377 (2011) 28.
119. W. Ye, B. Yang, G. Cao, L. Duan, C. Wang. *Thin Solid Films* 516 (2008) 2957.
120. B. Dong, B.-L. He, J. Huang, G.-Y. Gao, Z. Yang, H.-L. Li. *J. Power Sources* 175 (2008) 266.
121. C. Tan, F. Wang, J. Liu, Y. Zhao, J. Wang, L. Zhang, K.C. Park, M. Endo. *Mater. Lett.* 63 (2009) 969.
122. L. Chen, G. Hu, G. Zou, S. Shao, X. Wang. *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 504.
123. Y. Shen, Q. Xu, H. Gao, N. Zhu. *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1329.
124. S. S. Narwade, B. B. Mulik, S. M. Mali, B. R. Sathe. *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 939.
125. R. Liu, K. Ye, Y. Y. Gao, W. P. Zhang, G. L. Wang, D. X. Cao. *Electrochim. Acta* 186 (2015) 239.
126. N. V. Korovin, B. N. Yanchuk. *Electrochim. Acta* 15 (1970) 569.
127. N. Maleki, A. Safavi, E. Farjami, F. Tajabadi. *Anal. Chim. Acta* 611 (2008) 151.
128. H. Lin, J. Yang, J. Liu, Y. Huang, J. Xiao, X. Zhang. *Electrochim. Acta* 90 (2013) 382.
129. L. Zhang, W. Niu, W. Gao, L. Qi, J. Zhao, M. Xu, G. Xu. *Electrochem. Commun.* 37 (2013) 57.
130. Y. Liang, Y. Zhou, J. Ma, J. Y. Zhao, Y. Chen, Y. W. Tang, T. H. Lu. *Appl. Catal. B: Environ.* 103 (2011) 388.
131. M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher. *J. Electroanal. Chem.* 34 (1972) 499.
132. J. Heitbaum, W. Vielstich. *Electrochim. Acta* 17 (1972) 1529.
133. J. Heitbaum, W. Vielstich. *Electrochim. Acta* 18 (1973) 501.
134. Y. Kuang, G. Feng, P.S. Li, Y. Bi, Y.M. Li, X.M. Sun. *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 693.
135. F. Yang, K. Cheng, G.L. Wang, D.X. Cao. *J. Electroanal. Chem.* 756 (2015) 186.
136. Z. Y. Lu, M. Sun, T. H. Xu, Y. J. Li, W. W. Xu, Z. Chang, Y. Ding, X. M. Sun, L. Jiang. *Adv. Mater.* 27 (2015) 2361.

137. H. C. Gao, Y. X. Wang, F. Xiao, C. B. Ching, H. W. Duan. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 7719.
138. B. Filanovsky, E. Granot, I. Presman, I. Kuras, F. Patolsky, Long-term room-temperature hydrazine/air fuel cells based on low-cost nanotextured Cu–Ni catalysts. *J. Power Sources* 246 (2014) 423.
139. H. Wen, L.-Y. Gan, H.-B. Dai, X.-P. Wen, L.-S. Wu, H. Wu, P. Wang. *Appl. Catal. B: Environ.* 241 (2019) 292.
140. G. Karim-Nezhad, R. Jafarloo, P. S. Dorraji. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 5721.
141. A. Abbaspour, M. A. Kamyabi. *J Electroanal Chem* 576 (2005) 73.
142. J. Heitbaum, W. Vielstich. *Electrochim. Acta* 18 (1973) 967.
143. E. H. Fragal, V. H. Fragal, X. Huang, A. C. Martins, T. S. P. Cellet, G. M. Pereira et al. *J. Mater. Chem.* 5 (2017) 1066.
144. J. Sanabria-Chinchilla, K. Asazawa, T. Sakamoto, K. Yamada, H. Tanaka, P. Strasser. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 5425.
145. H. Wang, Y. Ma, R. Wang, J. Key, V. Linkov, S. Ji, *Chem. Commun.* 513 (2015) 3570.
146. M. Sun, Z.Y. Lu, L. Luo, Z. Chang, X.M. Sun. *Nanoscale* 8 (2016) 1479.
147. A. Serov, M. Padilla, A. J. Roy, P. Atanassov, T. Sakamoto, K. Asazawa, H. Tanaka. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 10336.
148. U. Martinez, K. Asazawa, B. Halevi, A. Falase, B. Kiefer, A. Serov, M. Padilla, T. Olson, A. Datye, H. Tanakab, P. Atanassov. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 5512.
149. L. S. Wu, H. B. Dai, X. P. Wen, P. Wang. *ChemElectroChem* 4 (2017) 1944.
150. Z. Feng, D. Li, L. Wang, Q. Sun, P. Lu, P. Xing, M. An. *J. Alloys Comp.* 788 (2019) 1240.
151. Z. Feng, D. Li, L. Wang, Q. Sun, P. Lu, P. Xing, M. An. *Electrochim. Acta* 304 (2019) 275.
152. J. Wang, Z. P. Dong, J. W. Huang, J. Li, X. D. Jin, J. R. Niu, J. Sun, J. Jin, J. T. Ma. *Appl. Surf. Sci.* 270 (2013) 128.
153. T. Asseta, A. Roy, T. Sakamoto, M. Padilla, I. Matanovic, K. Artyushkova, A. Serov, F. Maillard, M. Chatenet, K. Asazawa, H. Tanaka, P. Atanassov. *Electrochim. Acta* 215 (2016) 420.
154. L.-S. Wu, X.-P. Wen, H. Wen, H.-B. Dai, P. Wang. *J. Power Sources* 412 (2019) 71.
155. C. Tang, R. Zhang, W. B. Lu, Z. Wang, D. N. Liu, S. Hao, G. Du, A. M. Asiri, X. P. Sun. *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 842.
156. S. F. Lu, D. Cao, X. Xu, H. N. Wang, Y. Xiang. *RSC Adv.* 4 (2014) 26940.

157. X. P. Wen, H. B. Dai, L. S. Wu, P. Wang. *Appl. Surf. Sci.* 409 (2017) 132.
158. K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, A. Oka, M. Taniguchi, T. Kobayashi. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 8024.
159. J. R. Varcoe, P. Atanassov, D. R. Dekel, A. M. Herring, M. A. Hickner, P. A. Kohl, A. R. Kucernak, W. E. Mustain, K. Nijmeijer, K. Scott, T. Xu, L. Zhuang. *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3135.
160. Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. B. Chorkendorff, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo. *Science* 355 (2017) 146.
161. E. Juzeliūnas, S. Lichušina. Patent of the Republic of Lithuania, No. 5481, 2008-03-26.
162. S. Lichušina, A. Chodosovskaja, A. Sudavičius, R. Juškėnas, D. Bučinskienė, A. Selskis, E. Juzeliūnas. *Chemija* 19 (2008) 25.
163. S. Lichušina, A. Chodosovskaja, A. Selskis, K. Leinartas, P. Miečinskas, E. Juzeliūnas. *Chemija* 19 (2008) 7.
164. S. Lichušina, A. Chodosovskaja, K. Leinartas, A. Selskis, E. Juzeliūnas. *J. Solid State Electrochem.* 14 (2010) 1577.
165. S. Srinivasan, *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Springer, Inc. New York (2006).
166. W. K. Bell, J. E. Toni. *J. Electroanal. Chem.* 31 (1971) 63.
167. L. D. Burke, M. E. Lyons, O. J. Murphy. *J. Electroanal. Chem.* 132 (1982) 247.
168. D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira. *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010). F16.
169. B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda. *J. Alloys Compd.* 415 (2006) 288.
170. V. Rosca, M. T. M. Koper. *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5199.
171. D.A. Finkelstein, R. Imbeaul, S. Garbarino, L. Roue, D. Guay. *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 4717.
172. J. Greeley, M. Mavrikakis. *Nat. Mater.* 3 (2004) 810.
173. J. Greeley, M. Mavrikakis. *Catal. Today* 111 (2006) 52.
174. S. Papadimitriou, A. Tegou, E. Pavlidou, S. Arnyanov, E. Valova, G. Kokkinidis, S. Sotiropoulos. *Electrochim. Acta* 53 (2008) 6559.
175. T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Wanatabe. *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3750.

PUBLIKACIJOS DISERTACIJOS TEMA

Straipsniai

Leidiniuose, įtraukuose į Clarivate Analytics Web of Science sąrašą

1. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, S. Lichušina, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, 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.
2. A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Employment of fiber-shaped Co modified with Au nanoparticles as anode in direct $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ and $\text{N}_2\text{H}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ fuel cells*”. J. Electrochem. Soc. 165(14) (2018) F1249-F1253.
3. A. Zabielaitytė, A. Balčiūnaitė, I. Stalnionienė, S. Lichušina, D. Šimkūnaitė, J. Vaičiūnienė, B. Šimkūnaitė-Stanyrienė, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Fiber-shaped Co modified with Au and Pt crystallites for enhanced hydrogen generation from sodium borohydride*”. Int. J. Hydrogen Energy 43 (2018) 23310-23318.
4. A. Zabielaitytė, A. Balčiūnaitė, D. Šimkūnaitė, J. Vaičiūnienė, A. Selskis, L. Naruškevičius, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Investigation of borohydride and hydrazine electro-oxidation on gold nanoparticles modified zinc-cobalt coating*”. Chemija 30(3) (2019) (priimtas spaudai).
5. A. Zabielaitytė, A. Balčiūnaitė, D. Šimkūnaitė, S. Lichušina, I. Stalnionienė, B. Šimkūnaitė-Stanyrienė, L. Naruškevičius, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Fiber-like cobalt decorated with platinum crystallites as electrocatalysts for hydrazine electro-oxidation*“. J. Electrochem. Soc. (2019) (įteiktas spaudai).
6. A. Zabielaitytė, D. Šimkūnaitė, A. Balčiūnaitė, B. Šimkūnaitė-Stanyrienė, I. Stalnionienė, L. Naruškevičius, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*ZnCo alloy modified with Au nanoparticles as electrocatalyst for borohydride electro-oxidation*”. J. Electrochem. Soc. (2019) (įteiktas spaudai).

Kituose tarptautiniuose leidiniuose

1. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, S. Lichušina, D. Šimkūnaitė, A. Zabielaitytė, 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.
2. A. Balčiūnaitė, S. Lichušina, D. Šimkūnaitė, A. Zabielaitytė, 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.
3. A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Employment of fiber-shaped cobalt modified with gold nanoparticles as anode in direct borohydride and hydrazine fuel cells*”. ECS Transactions 85(13) (2018) 935-941.

Konferencijos pranešimų tezės

1. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, S. Lichušina, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, D. Šimkūnaitė, J. Vaičiūnienė, A. Selskis, E. Norkus. “*Zinc-cobalt alloy deposited on the titanium surface as electrocatalysts for borohydride oxidation*“. 225th ECS Meeting: Orlando, USA (2014) E5-596.
2. A. Balčiūnaitė, S. Lichušina, D. Šimkūnaitė, A. Zabielaitytė, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Gold-zinc-cobalt deposited on titanium as electrocatalysts for borohydride oxidation*“. 226th ECS and SMEQ Joint International Meeting: Cancun, Mexico (2014) F3-1173.
3. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, S. Lichušina, A. Balčiūnaitė, D. Šimkūnaitė, A. Zabielaitytė, A. Selskis, R. Juškėnas, E. Norkus. “*Comparison of borohydride oxidation on the gold crystallites deposited on the smooth and fiber cobalt coatings*“. 226th ECS and SMEQ Joint International Meeting: Cancun, Mexico (2014) F3-1176.
4. A. Zabielaitytė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, S. Lichušina, I. Stalnionienė, A. Jagminienė, A. Žielienė, E. Norkus. “*Decoration of fiber structure cobalt with gold nanoparticles for application in fuel cells*”. 249th ACS National Meeting & Exposition: Denver, USA (2015) ENFL-288.
5. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Zabielaitytė, S. Lichušina, A. Balčiūnaitė, I. Stalnionienė, Z. Sukackienė, D. Šimkūnaitė, A. Selskis, E. Norkus. “*Fabrication of fiber structure Co decorated with Pt nanoparticles for application in fuel cells*”. 13th International Fischer symposium: Lubeck, Germany (2015) P32.

6. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Zabielaite, S. Lichušina, A. Matusevičiūtė, D. Šimkūnaitė, A. Selskis, E. Norkus. “*Investigation of hydrazine oxidation at Co fiber structure decorated with Pt nanoparticles*”. 66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry: Taipei, Taiwan (2015) ise151825 (žodinis pranešimas).
7. A. Zabielaite, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, I. Stalnionienė, S. Lichušina, D. Šimkūnaitė, A. Matusevičiūtė, B. Šimkūnaitė-Stanynienė, A. Selskis, E. Norkus. “*Hydrogen generation from sodium borohydride catalyzed by cobalt with a fiber structure decorated with platinum nanoparticles*”. 3rd ENEFM2015, International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials: Oludeniz, Turkey (2015) ID 5.
8. E. Norkus, A. Zabielaite, I. Stalnionienė, S. Lichušina, D. Šimkūnaitė, B. Šimkūnaitė-Stanynienė, A. Matusevičiūtė, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė. “*Kinetics of sodium borohydride hydrolysis catalyzed by cobalt with a fiber structure decorated with gold or platinum nanoparticles*”. The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015): Honolulu, Hawaii, USA (2015) MTLS 2206.
9. A. Zabielaite, A. Balčiūnaitė, S. Lichušina, D. Šimkūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Investigation of hydrazine oxidation on ZnCo modified with gold nanoparticles*”. Intern. Conf. of Lith. Chem. Soc. "Chemistry and Chemical Technology 2015", dedicated to Prof. V. Daukšas 80 Birth Anniversary, Vilnius, Lithuania, Jan. 23, 2015, Programme and Proceedings of the Intern. Conf., p. 281-283.
10. A. Zabielaite, K. Antanavičiūtė, A. Balčiūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Decoration of fiber structure Co with Pt or Au nanoparticles for catalytic purposes*”. 229th ECS Meeting: San Diego, USA (2016) E02-1120.
11. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Zabielaite, K. Antanavičiūtė, A. Balčiūnaitė, E. Norkus. “*Decoration of cobalt with a fiber structure with gold nanoparticles for hydrazine oxidation*”. 14th International Conference on Electrified Interfaces (ICEI 2016): Singapore (2016) P 11, p. 93.
12. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Zabielaite, I. Stalnionienė, S. Lichušina, A. Selskis, E. Norkus. “*Hydrogen generation via sodium borohydride hydrolysis using gold nanoparticles modified fiber cobalt coating deposited on titanium*”. International Conference on Pure and Applied Chemistry, ICPAC 2016: Mauritius (2016) P. 16, p. 148.
13. A. Zabielaite, S. Lichušina, D. Šimkūnaitė, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Fiber cobalt decorated with platinum*

- nanoparticles as electrocatalysts for hydrazine oxidation*". International conference of Lithuanian Society of Chemistry "Chemistry & Chemical Technology 2016": Vilnius, Lithuania (2016) p. 100.
14. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, D. Upskuvienė, A. Zabielaitytė, K. Antanavičiūtė, J. Vaičiūnienė, E. Norkus. "Gold nanoparticles decorated cobalt with smooth and fiber structures as electrocatalysts for glucose oxidation". 2nd International Conference on Chemical and Biochemical Engineering (ICCBE2): Canary Islands, Spain (2017) 1042.
 15. A. Zabielaitytė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, I. Stalnionienė, S. Lichušina, D. Šimkūnaitė, E. Norkus. "Investigation of borohydride and hydrazine oxidation on fiberlike cobalt coating decorated with platinum nanoparticles". 19th International Conference-School Advanced Materials and Technologies: Palanga, Lithuania (2017) P100.
 16. A. Zabielaitytė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, I. Stankevičienė, E. Norkus. "Non-noble metal catalysts for borohydride and hydrazine oxidation". 4th International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering (ICCESEN 2017) 82.
 17. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, I. Stalnionienė, S. Lichušina, V. Pakštas, E. Norkus. "Hydrogen generation from sodium borohydride using cobalt modified with Au and Pt nanoparticles". 7th Annual World Congress of Nano Science & Technology-2017 (Nano S&T-2017), Fukuoka, Japan (žodinis pranešimas).
 18. A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. "Employment of fiber-shaped cobalt modified with gold nanoparticles as anode in direct borohydride and hydrazine fuel cells". 233th ECS Meeting: Seattle, WA, USA (2018) ID 107884 (žodinis pranešimas).
 19. A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. "Employment of AuCo catalyst as anode in direct borohydride-hydroxide peroxide fuel cells". 8th International Advances in Applied Physics Materials Science Congress and Exhibition (APMAS2018): Oludeniz, Turkey (2018) ID 757 (žodinis pranešimas).
 20. A. Zabielaitytė, D. Upskuvienė, B. Šimkūnaitė-Stanygienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. "Gold nanoparticles decorated cobalt with smooth and fiber-shaped structures as electrocatalysts for glucose oxidation". 256th ACS National Meeting Exposition: Boston, MA, USA (2018) ENFL-219.
 21. D. Šimkūnaitė, A. Zabielaitytė, A. Balčiūnaitė, B. Šimkūnaitė-Stanygienė, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. "Au nanoparticles decorated ZnCo alloy as a catalyst for borohydride oxidation". 20th

International Conference-School “Advanced Materials and Technologies 2018: Palanga, Lithuania (2018) P126.

22. A. Zabielaitytė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Evaluation of activity of Pt nanoparticles decorated fiber-shaped Co for methanol electro-oxidation*”. 9th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry: Bologna, Italy (2018) ID isel182891, S10-086.
23. A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, Z. Sukackienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Smooth and fiber-shaped Co coatings decorated with Pt crystallites as the anode catalysts for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cells*”. ECS and SMEQ Joint International Meeting (AiMES 2018): Cancun, Mexico (2018) ID 114802, I01-1585 (žodinis pranešimas).
24. E. Norkus, A. Zabielaitytė, D. Šimkūnaitė, J. Vaičiūnienė, V. Pakštas, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė. “*Application of platinum nanoparticles decorated fiber-shaped cobalt for methanol and ethanol oxidation*”. 235th ECS Meeting: 26-31 May, Dallas, TX, USA (2019) ID IO2-1558.

KITOS PUBLIKACIJOS NE DISERTACIJOS TEMA

Straipsniai

Leidiniuose, įtrauktuose į Clarivative Analytics Web of Science sąrašą

1. 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.
2. 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.
3. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, 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.
4. 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.

5. 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.
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". J. Power Sources 272 (2014) 362-370.
7. D. M. F. Santos, A. Balčiūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Zabielaitytė, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, A. Naujokaitis, E. Norkus. "AuCo/TiO₂-NTs anode catalysts for direct borohydride fuel cells". J. Electrochem. Soc. 163 (2016) F1553-F1557.
8. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Zabielaitytė, 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 (2017) D53-D56.
9. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, B. Šebeka, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, G. Stalnionis, L. Tumonis, V. Buzas, L. Mačiulis. "EQCM investigation of electroless Pt deposition using Ti⁴⁺/Ti³⁺ redox couple as reducing agent". Chemija 28 (2017) 9-13.
10. A. Balčiūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, D.M.F. Santos, A. Zabielaitytė, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus. "Au nanoparticles modified Co/titania nanotubes as electrocatalysts for borohydride oxidation". Fuel Cells 17(5) (2017) 690-697.
11. D. Šimkūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, S. Jankauskas, A. Selskis. "Platinum/titania nanotube arrays as electrocatalysts for borohydride oxidation". Chemija 28 (2017) 206-213.

Kituose leidiniuose

1. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, A. Vaiciukevičienė, A. Selskis. "Investigation of nanoPt(Ni)/Ti as electrocatalysts for alkaline fuel cells". In proceedings of "1th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2011)" (2011) Alushta (Ukraine) 295-302.
2. 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.
3. 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) (2013) 1987-1995.
 4. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, I. Stankevičienė, A. Selskis, E. Norkus. "Nanostructured platinum-copper electrocatalysts for the oxidation of borohydride". ECS Transactions 53(23) (2013) 33-42.
 5. 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.
 6. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, 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.
 7. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, S. Lichušina, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, 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.
 8. E. Norkus, Ž. Činčienė, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, 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.

Patentai

1. A. Jagminienė, E. Norkus, I. Stankevičienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, B. Šebeka, V. Buzas, L. Tumonis. "Platinos cheminio nusodinimo tirpalas ir platinos tolydžios dangos formavimo būdas. Lietuvos patentas LT6547 B (2018-08-10).
2. I. Stankevičienė, E. Norkus, A. Jagminienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, B. Šebeka, V. Buzas, L. Tumonis. "Platinos-rodžio lydinio cheminio nusodinimo tirpalas ir

platinos-rodžio lydinio dangos formavimo būdas. Lietuvos patentas LT6548 B (2018-08-10).

Konferencijų pranešimų tezės

Pristatytos pranešimų tezės 44 tarptautinėse konferencijose.

DALYVAVIMAS PROJEKTINĖJE VEIKLOJE

2016-09-01 – 2018-08-31 Tarptautinio M-ERA.NET mokslo projekto “Wood-based Carbon Catalysts for Low-temperature Fuel Cells (WoBaCat)” (vad. dr. L. Tamašauskaitė Tamašiūnaitė, paraiškos registracijos Nr. project3213, fin. sut. Nr. M-ERA.NET 2 M-ERA.NET-1/2016) vykdytoja.

2015-09-16 – 2016-12-31 Lietuvos mokslo tarybos 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.

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.

PADEKA

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 stipendiją ir paramą akademinėms išvykoms.

Dėkoju dr. Svetlanai Lichušinai už kasdieninę pagalbą, vertingus patarimus bei perduotą patirtį.

Dėkoju dr. Aldonai Balčiūnaitei už pagalbą, atliekant kuro elementų testavimo eksperimentus.

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

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

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

UŽRAŠAMS

UŽRAŠAMS

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt,
www.leidykla.vu.lt
Tiražas 16 egz.