

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Teofilius
KILMONIS

PtM/grafeno (M = W, Mo, Mn, Co, Ru)
nanokompozitų sintezė, apibūdinimas
ir taikymas kuro elementams

DAKTARO DISERTACIJA

Gamtos mokslai,
Chemija N 003

VILNIUS 2019

Disertacija rengta 2014–2018 metais Fizinių ir technologijos mokslų centre.
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
IVADAS.....	7
1. LITERATŪROS APŽVALGA	10
1.1. Kuro elementai	10
1.2. Tiesioginiai borohidrido kuro elementai	13
1.3. Tiesioginiai metanolio kuro elementai	16
1.4. NaBH ₄ oksidacijos tyrimų apžvalga.....	18
1.5. Metanolio oksidacijos tyrimų apžvalga.....	20
1.6. Katalizatorių formavimo metodai.....	23
2. EKSPERIMENTŲ METODIKA	25
2.1. Medžiagos, reagentai ir tirpalai	25
2.2. Katalizatorių formavimas	26
2.2.1. PtW/GR ir PtMo/GR nanokompozitų formavimas	26
2.2.2. PtCoM/GR (M = Ru, Mo, Mn) nanokompozitų formavimas.....	27
2.3. Katalizatorių paviršiaus charakterizavimas	27
2.4. Elektrocheminiai matavimai.....	28
3. REZULTATAI IR APTARIMAS	30
3.1. PtM/GR (M = W, Mo) nanokompozitų formavimas ir savybių tyrimas	30
3.1.1. PtW/GR ir PtMo/GR nanokompozitų sintezė ir apibūdinimas	30
3.1.2. Natrio borohidrido oksidacijos ant PtW/GR ir PtMo/GR nanokompozitų tyrimas	34

3.1.3. Metanolio oksidacijos ant PtW/GR nanokompozitų tyrimas	47
3.2. PtCoM/grafeno (M = Mn, Ru, Mo) nanokompozitų formavimas ir savybių tyrimas	54
3.2.1. PtCoMn/GR, PtCoRu/GR ir PtCoMo/GR nanokompozitų sintezė ir apibūdinimas	54
3.2.2. Metanolio oksidacijos ant PtCoMn/GR, PtCoRu/GR ir PtCoMo/GR nanokompozitų tyrimas	56
IŠVADOS.....	62
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	63
PUBLIKACIJOS DISERTACIJOS TEMA	68
Straipsniai.....	68
Kituose tarptautiniuose leidiniuose	68
Konferencijos pranešimų tezės.....	68
DALYVAVIMAS PROJEKTINĖJE VEIKLOJE.....	70
PADĖKA.....	71

SANTRUMPOS IR SUTARTINIAI ŽENKLAI

Santrumpa ar sutartinis ženklas	Paaiškinimas
Ag/AgCl	Sidabro chloridinis elektrodas (angl. <i>Silver/Silver Chloride Electrode</i>)
A_M	Masės aktyvumas (angl. <i>Mass activity</i>) – srovės tankio vertės, normalizuotos pagal nusodintos Pt įkrovą katalizatoriuose ($\text{mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$)
A_S	specifinis aktyvumas – srovės tankio vertės, normalizuotos pagal elektrochemiškai aktyvų Pt paviršiaus plotą (mA cm^{-2} vs S_{EAP})
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>)
I	Srovė (mA)
GR	Grafeno milteliai
FRKE	Fosforo rūgšties kuro elementas (angl. <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</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>)
MOR	Metanolio oksidacijos reakcija
NaBH ₄	Natrio borohidridas

PEMKE	Polimerinio elektrolito kuro elementas (angl. <i>Polymer Electrolyte Fuel Cell</i>)
Pt/C	Pt dalelės, nusodintos ant grafitinės anglies paviršiaus
PtCo/GR	PtCo dalelės, nusodintos ant grafeno paviršiaus
Pt/GR	Pt dalelės, nusodintos ant grafeno paviršiaus
SVE	Standartinis vandenilio elektrodas (angl. <i>Standard Hydrogen Electrode</i>)
S_{EAP}	elektrochemiškai aktyvus elektrodo paviršiaus plotas, cm^2
ŠKE	Šarminis kuro elementas (angl. <i>Alkaline Fuel Cell</i>)
TBKE	Tiesioginis borohidrido kuro elementas (angl. <i>Direct Borohydride Fuel Cell</i>)
THKE	Tiesioginis hidrazino kuro elementas (angl. <i>Direct Hydrazine 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>)
TEM	Peršvietimo Elektronų Mikroskopija (angl. <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
v	Elektrodo potencialo skleidimo greitis (mV s^{-1})

IVADAS

Šiomis dienomis energijos gamyba ir konvertavimas yra svarbūs šalies ekonomikai, šie procesai susiję tiek su gamta, tiek su visuomene. Deja, vis dar didelę dalį energijos gamybos susijusi su iškastiniu kuru, kurio deginimas sukelia užterštumą ir skatina šiltnamio efektą. Taip pat užterštas oras sukelia lokalias ir globalias problemas. Energijos poreikis pasaulyje vis didėja, todėl ir didėja problemų mastai. Elektros jėgainės, kurios kaip kurą naudoja anglį, naftą ar gamtines dujas, yra pagrindinės rūgštaus lietaus, globalinio atšilimo, ozono sluoksnio mažėjimo, potvynių ir kitų stichinių nelaimių, sukėlėjos. Vienas iš problemų sprendimų – mažinti pagaminamo anglies dioksido kiekį. Tai galima pasiekti naudojant kuro elementus, kurie neišskiria anglies dioksido ir kuro cheminę energiją verčia tiesiogiai į elektros energiją. Kuro elementai yra efektyvūs, žemų emisijų ir neišmeta pašalinių produktų. Kadangi kuro elementai gali naudoti įvairius kurus (pvz. natrio borohidridą, hidraziną), gali pasiekti didelius galingumus, gaminti energiją tiek lokaliai, tiek globaliai, juos lengva konfigūruoti ir paprasta jais naudotis, todėl jie yra daug žadanti, efektyvi ir ekonomiškai energijos konversijos technologija.

Kuro elementai tiriami įvairiose laboratorijose, bet yra nemažai veikiančių prototipų, kuriuose naudojami kuro elementai. Pietų Korėjoje veikia kelios kuro elementų elektrinės, iki 2023 metų planuojama pastatyti 200 MW galingumo elektrinę. Populiarėja ir vandeniliu varomi automobilyje: šiuo metu pasaulyje yra apie 10000 eisme dalyvaujančių transporto priemonių, kurios savyje turi kuro elementą. Taip pat kuro elementai panaudojami ir kitose transporto rūšyse: autobusuose, laivuose ir t.t. Kuro elementus galima pritaikyti ir mažesniems elektros energijos reikalaujantiems prietaisams, pvz. nešiojamiems kompiuteriams ar mobiliems telefonams.

Nors kuro elementų kaina vis mažėja, bet deja ji vis dar pakankamai aukšta ir sunkiai konkuruoja su vidaus degimo varikliais. Viena iš kainos sudedamųjų dalių – platinos, kuri naudojama kaip katalizatorius, kaina. Todėl mokslininkai stengiasi sukurti arba katalizatorius, kurie neturėtų platinos, arba jos kiekis būtų ženkliai sumažintas.

Darbo tikslas:

PtM/grafeno (M = W, Mo, Mn, Co, Ru) nanokompozitų formavimas, apibūdinimas ir jų taikymas kuro elementuose.

Uždaviniai:

1. PtM/grafeno (M = W, Mo, Mn, Co, Ru) nanokompozitų formavimas, taikant mikrobangų sintezės metodą.
2. Susintetintų PtM/grafeno (M = W, Mo, Mn, Co, Ru) nanokompozitų paviršiaus morfologijos ir sudėties charakterizavimas, naudojant peršviečiamąją elektronų mikroskopiją ir indukciškai susietos plazmos optinės emisijos spektroskopiją.
3. PtM/grafeno (M = W, Mo, Mn, Co, Ru) nanokompozitų elektrokatalizinio aktyvumo įvertinimas natrio borohidrido ir metanolio oksidacijos reakcijoms, taikant ciklinės voltamperometrijos ir chronoamperometrijos metodus.

Ginamieji teiginiai:

1. Taikant mikrobangų sintezės metodą galima susintetinti PtM/grafeno (M = W, Mo, Mn, Co, Ru) nanokompozitus, tinkamus panaudoti anodo medžiagomis kuro elementuose.
2. Susintetinti PtM/grafeno (M = W, Mo, Mn, Co, Ru) nanokompozitai pasižymi elektrokataliziniu aktyvumu natrio borohidrido ir metanolio elektrooksidacijos reakcijoms.
3. Šių PtM/grafeno (M = W, Mo, Mn, Co, Ru) nanokompozitų elektrokatalizinis aktyvumas yra ženkliai didesnis nei jis yra ant grynos Pt, W ir Mo katalizatorių, nusodintų ant grafeno miltelių pagrindo.

Darbo naujumas ir aktualumas

Europos sąjunga užsibrėžė iki 2030 metų sumažinti šiltnamio dujų emisijas 40% (lyginant su 1990 metais), 32% daugiau energijos išgauti iš atsinaujinančių šaltinių ir 32,5% pagerinti energijos panaudojimo efektyvumą. Vienas iš įrankių, galinčių padėti pasiekti šiuos tikslus – kuro elementai, kurie yra žymiai efektyvesni už vidaus degimo variklius, tyliai veikiantys, veikimo metu neišskiriantys anglies dioksido ir ilgaamžiški. Deja, norint kuro elementus plačiai naudoti reikia išspręsti kelias problemas: sumažinti pačių kuro elementų kainą, jų priežiūros ir taisymo kaštus. Kuro elementų kainą galima sumažinti pakeičiant brangius platinos katalizatorius kitais pigesniais metalais arba sumažinant platinos kiekį, dalį platinos pakeičiant kitais pigesniais metalais.

Šiame darbe buvo kuriami katalizatoriai, nusodinant PtM (M = W, Mo, Mn, Co, Ru) nanodaleles ant grafeno pagrindo, taikant mikrobangų sintezę, siekiant šias medžiagas panaudoti anodo medžiagomis tiesioginiuose natrio borohidrido ir metanolio kuro elementuose. Parengtos katalizatorių sintezės metodikos, leidžiančios suformuoti įvairios sudėties PtM katalizatorius,

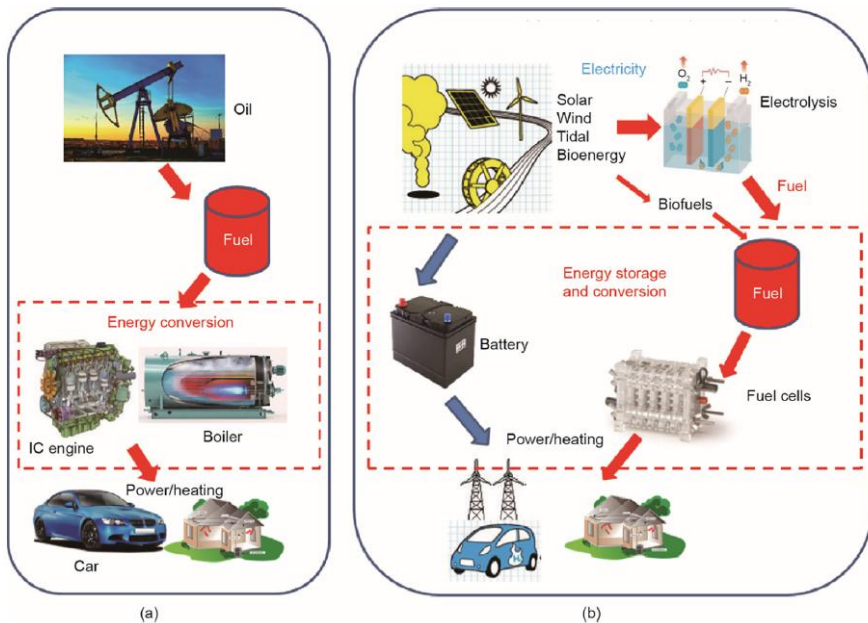
panaudojant grafeno miltelius kaip pagrindą. Sukurti katalizatoriai pasižymi padidintu elektrokataliziniu aktyvumu natrio borohidrido ir metanolio elektrooksidacijai lyginant su aktyvumu ant grynos Pt ir M nanodalelių, nusodintų ant grafeno pagrindo.

Nustatyta, kad šie susintetinti PtM/grafeno ($M = W, Mo, Mn, Co, Ru$) nanokompozitai gali būti sėkmingai naudojami anodo medžiagomis tiesioginiuose natrio borohidrido ir metanolio kuro elementuose.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Kuro elementai

Auganti žmonių populiacija ir mažėjantys iškastinio kuro išteklių ateityje gali nepatenkinti išaugusio žmonijos energijos poreikio, todėl daugelis šalių susirūpino kaip užtikrinti savo ateities energijos poreikį [1]. Vienas iš sprendimų – kuro elementai (KE), nes jie pasižymi aukštu efektyvumu ir jie galėtų būti idealia alternatyva egzistuojančioms šiluminėms energijos sistemoms. Taip pat kuro elementų technologija svarbi, užtikrinant atsinaujinančios energijos panaudojimą, išsaugant energiją bei sumažinant taršos emisijas tradicinėse sistemose. 1 paveiksle pavaizduota tradicinė iškastinio kuro panaudojimo transportui ir šildymui seka.

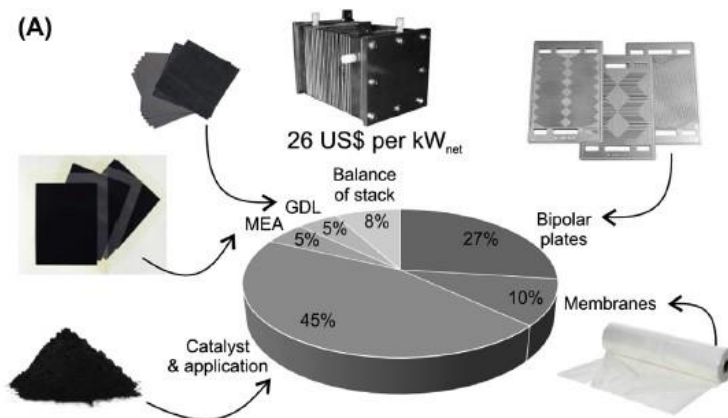


1 pav. Iškastinio kuro (a) ir atsinaujinančių energijos šaltinių (b) panaudojimas transportui ir šildymui [1].

Kaip alternatyva klasikiniam energijos panaudojimui 1 paveiksle vaizduojama seka, kurioje naudojama energija išgaunama iš alternatyvių energijos šaltinių. KE gali būti panaudojami kaip energijos saugojimo technologija, taip pat gali tiekti energiją efektyviems varikliams (kurie pakeistų tradicinius vidaus degimo variklius), turbinoms, boileriams, taip taupydami energiją ir sumažindami anglies dioksido emisiją. Kaip alternatyva iškastiniam kurui

energija išgaunama naudojant vėjo, saulės ar jūros/vandenyno bangų energiją. Tokiais būdais gauta elektros energija gali būti panaudojama labai plačiai: nuo transporto iki namų apšildymo. Atsinaujinančių energijos šaltinių trūkumas – jie dažnai priklausomi nuo sezono, orų ar geologinių sąlygų. Šis trūkumas reikalauja naujų energijos saugojimo sprendimų, nes energijos saugojimas dideliais kiekiais vis dar yra iššūkis. Sukurta įvairių rūšių pakraunamų baterijų, naudojamų dideliems energijos kiekiams saugoti, pvz. ličio jonų ar nikelio-mangano baterijos. Šių baterijų privalumas, kad jos gerai išsaugo energiją. Bet baterijos turi ir daug trūkumų: ilgas krovimo laikas, mažas saugomos energijos tankis, sąlyginai trumpa tarnavimo trukmė, neigiama įtaka aplinkai ir aukšti gamybos kaštai [2]. Šie trūkumai ypač stipriai pasireiškia, kai baterijos naudojamos automobiliuose. Pakeitus baterijas kuro elementais galima greičiau išgauti energiją iš kuro lyginant su baterijų pakrovimo trukme (automobilio užpildymas vandeniliu užtrunka 3-5 minutes, kai tuo tarpu baterijos pakrovimas gali užtrukti iki kelių valandų). Bėgant laikui baterijos pasensta (net kai jos nenaudojamos) ir praranda savo efektyvumą, tuo tarpu kuro elementų susidėvėjimas priklauso nuo veikimo laiko.

Kuro elementų pritaikymas yra labai platus, bet aukšta kaina ir nepakankama tarnavimo trukmė stabdo kuro elementų pritaikymą naujuose produktuose. KE, naudojantys vandenilį kaip kurą, taipogi susiduria su pritaikymo naujuose produktuose sunkumais, nes kyla problemų su vandenilio saugojimu ir gabenimu. Daugiausiai dėmesio skiriama kuro elementų kainos klausimo sprendimui. 2 paveiksle pavaizduota kuro elemento kainos sudedamosios dalys.



2 pav. Kuro elemento kainos sudedamosios dalys [3].

Kuro elementų kainą iškelia ne tik kuro kaina, bet ir platinos, naudojamos kuro elementų katalizatoriams, kaina. Nepaisant kainos, platina yra vienas iš dažniausiai naudojamų metalų kuro elementų katalizatoriams gaminti. Šie katalizatoriai katalizuoja reakcijas, vykstančias tiek ant kuro elemente esančio anodo, tiek ant katodo. Dažnu atveju platina būna nusodinta ant anglies pagrindo. Vandenilio oksidacijos reakcijai ant anodo užtenka mažos platinos įkrovos (nuo 0,05 iki 0,1 mg cm⁻²), o deguonies reakcijai vykstančiai ant katodo reikia žymiai didesnių platinos įkrovų. Geriausiai reakcijas katalizuoja (gaunama didžiausia galia) komerciškai pagamintas Pt/C katalizatorius.

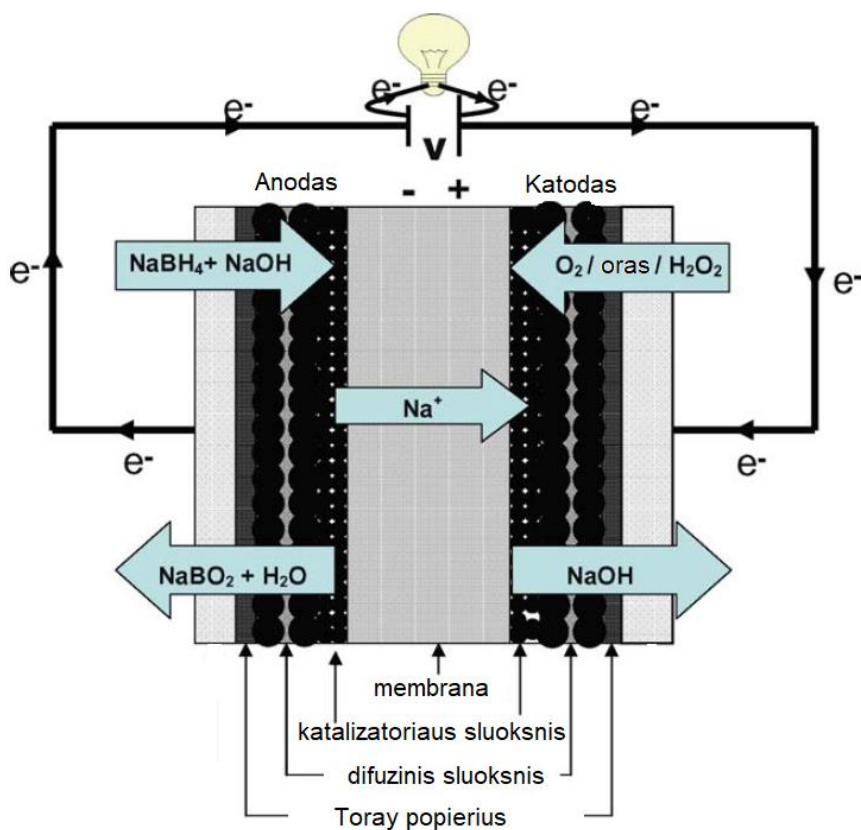
KE veikimo principas pagrįstas cheminės energijos pavertimu elektros energija, vykstant elektrocheminėms reakcijoms. Be to, elektros energijos gavimo procesas yra švarus, tylus ir labai efektyvus. Nuo įprastos baterijos KE skiriasi tuo, kad jie neišsenka, jeigu jiems nuolat yra tiekiamas kuras. Priklausomai nuo naudojamo elektrolito, darbinės temperatūros, naudojamo kuro bei kitų parametrų kuro elementai yra skirstomi į [4-8]:

- 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).

Iš daugelio kuro elementų rūšių galima išskirti tiesioginius metanolio (TMKE) bei natrio borohidrido (TBKE) kuro elementus. Šie KE yra alternatyva PEMKE, nes juose kaip kuras yra naudojami metanolio ir natrio borohidrido tirpalai. Metanolio nereikia modifikuoti ar gryninti, jį galima lengvai transportuoti, saugoti. Taip pat yra sukurta ir išvystyta gamybos ir transporto infrastruktūra [9]. Natrio borohidridas taip pat yra patraukli alternatyva iškastiniam kurui, nes jis yra sąlyginai netoksiškas ir jį galima saugiai gabenti kietoje būsenoje. TMKE ir TBKE yra perspektyvūs energijos šaltiniai transporto ir namų ūkio reikmėms, nes juos galima saugiai saugoti ir transportuoti, taip pat jie yra nedidelės masės ir jų nereikia papildomai kaitinti (jie gali veikti kambario temperatūroje).

1.2. Tiesioginiai borohidrido kuro elementai

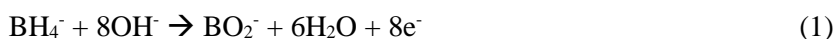
Natrio borhidridas yra gera alternatyva kitiems kuro elementuose naudojamiems kurams (pvz. vandeniliui), nes pasižymi didele energijos talpa ($5,67 \text{ Ah g}^{-1}$) ir jo sudėtyje yra 10,6% vandenilio [10-12]. Šiuose kuro elementuose naudojamas šarminis natrio borohidrido tirpalas, kuris tiesiogiai paduodamas į kuro elementą. Tokie kuro elementai vadinami tiesioginiais borohidrido kuro elementais (TBKE). Pav. 3 pavaizduota TBKE veikimo schema, kurioje kaip oksidatorius gali būti panaudotas oras, deguonis arba vandenilio peroksidas, o kaip elektrolitas naudojama anijonų mainų membrana [10]. Ši membrana ne tik užtikrina jonų mainus, bet ir atskiria anodo ir katodo skyrius.



3 pav. TBKE veikimo schema.

Pirmieji TBKE buvo pristatyti mokslininko Amendola grupės XX amžiaus 6-ame dešimtmetyje [13]. Šie kuro elementai naudojo anijonų mainų membraną kaip elektrolitą ir išgaudavo 60 mW cm^{-2} galios tankį (darbinė temperatūra – $70 \text{ }^\circ\text{C}$). TBKE pasižymi geresne talpos verte, elektrocheminiu aktyvumu, didesne teorine atviros grandinės įtampa ir galia negu tiesioginiai metanolio kuro elementai (TMKE). Taip pat šarminių elektrolitų naudojimas leidžia naudoti lengvai prieinamus, nebrangius bei pagamintus iš netauriųjų metalų anodo katalizatorius. Tiek borohidrido jonas, tiek oksidacijos metu susidaręs boratas yra sąlyginai inertiški ir netoksiški. Borohidrido privalumas tas, jog reakcijos metu susidaręs boratas gali būti perdirbtas atgal į borohidridą [14].

Borohidrido jonas vandeniniame šarminiame tirpale gali būti oksiduojamas tiesiogiai, susidarant aštuoniems elektronams (1 lygtis).



Kaip anodo katalizatoriai borohidrido oksidacijos ir hidrolizės reakcijoms gali būti naudojami šie metalai: platina, paladis ir nikelis [15-17].

Platina yra geras metalas katalizatoriams, kurie katalizuoja borohidrido oksidacijos ir deguonies redukcijos reakcijas. Deja, aukšta platinos kaina apsunkina jos panaudojimą komerciniuose kuro elementuose. Gaminant įvairius lydinius su platina galima sumažinti katalizatorių kainą ir padidinti jų katalizinį aktyvumą. Aukštas kuro elemento efektyvumas gali būti pasiektas, panaudojant paladžio ir platinos elektrodus, kai BH_4^- koncentracijos yra mažos, o anodo srovės didelės. Mokslininko Celikkan grupė tyrinėjo įvairių metalų (aukso, platinos, sidabro, paladžio ir nikelio) katalizinį aktyvumą [18]. Nustatyta, kad borohidrido oksidacijos reakcijose labiausiai aktyvus yra auksas, o mažiausiai aktyvus – nikelis.

Norint išgauti aukštą elektrodo efektyvumą, labai svarbų vaidmenį vaidina katalizatoriaus pagrindas. Platinos nanodalelių, nusodintų ant anglies miltelių pagrindo, pasižymi didesniu kataliziniu aktyvumu bei mažesne kaina lyginant su grynos platinos katalizatoriumi. Deja, anglies milteliai turi ir trūkumų: prastas sukibimas, o metalo nusodinimas ant anglies yra pakankamai kompliktuotas ir sudėtingas.

Renkantis medžiagą kuro elemento anodui reikia atsižvelgti į daug kintamųjų:

- anodo sudėtį ir tekstūrą;
- anodo geometrinį plotą;
- anolito savybes (tėkmės greitį, borohidrido koncentraciją, hidroksido koncentraciją, sudėtį);

- katodo skyrių;
- darbinę temperatūrą;
- charakterizavimo metodą.

Kuro elemento galios tankiui labai didelę įtaką daro katalizatoriaus įkrova. Didinant katalizatoriaus įkrovą galios tankis didėja, bet iki tam tikros ribos, vėliau jis pradeda mažėti. Tai gali būti paaiškinama tuo, kad esant didesnei įkrovai užblokuojama dalis aktyvaus paviršiaus ploto. Galios tankis didėja didinant anolito tėkmės greitį tiek aukštoje, tiek žemoje temperatūroje ir didinant katolito tėkmės greitį žemose temperatūrose. Aukštoje temperatūroje galios tankis mažėja dėl membranos dehidratacijos ir susikaupusio natrio metaborato.

Tiesioginiuose borohidrido kuro elementuose kaip oksidatoriai dažniausiai naudojamas deguonis arba vandenilio peroksidas. Ant katodo vyksta tokia deguonies redukcijos reakcija (2 lygtis):



Deguonies redukcijos reakcijos mechanizmas yra sudėtingas ir jo metu vyksta papildomi procesai: vandenilio peroksido ir metalų oksidų susidarymas, kurie mažina katalizatorių aktyvumą. Suminė natrio borohidrido oksidacijos lygtis, kai oksidatorius deguonis (3 lygtis):



Dėl membranos porėtumo, didelio koncentracijos gradiento ir elektrinio potencialo gradiento per visą membraną borohidrido jonai migruoja nuo anodo link katodo. BH_4^- jonai katodo skyriuje įtakoja deguonies redukcijos reakciją. Vandenilio peroksidas kaip oksidatorius yra gera alternatyva bedeguonėms sistemoms (pvz. povandeniniuose arba kosminiuose laivuose). Vandenilio peroksido redukcija vyksta greičiau negu deguonies, todėl išgaunamas didesnis kuro elemento galios tankis ir efektyvumas. Ant katodo vyksta tokia vandenilio peroksido redukcijos reakcija (4 lygtis):



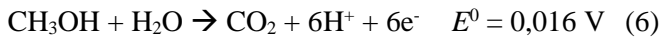
Suminė natrio borohidrido oksidacijos lygtis, kai oksidatorius – vandenilio peroksidas [19]:



1.3. Tiesioginiai metanolio kuro elementai

Kuro elementams kaip kuras gali būti naudojamas ne tik vandenilis, bet ir kitos medžiagos. Viena iš jų – metanolis. Tiesioginių metanolio kuro elementų (TMKE) didžiausias iššūkis: norint pasiekti pakankamą KE galios tankį platinos įkrova neturi viršyti 2 mg cm^{-2} . Deja, TMKE negalės konkuruoti su kitais kuro elementais, kol jų platinos įkrova nebus sumažinta iki mažiau nei 1 mg cm^{-2} [20]. Metanolio oksidacija vyksta ant kuro elemente esančio anodo, susidarant anglies dioksidui, protonams ir elektronams. Deguonis katalizuojamas ant katodo ir protonai per membraną juda nuo anodo prie katodo, o elektronai juda elektros grandine. TMKE vyksta tokios reakcijos [21]:

Reakcijos ant anodo:



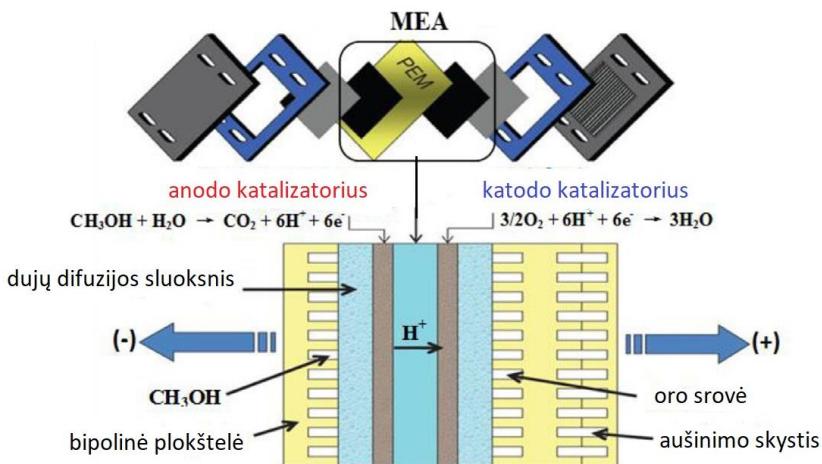
Reakcijos ant katodo:



Suminė reakcijos lygtis:



Pateiktame paveiksle 4 pavaizduota TMKE schema, kuri vaizduoja KE struktūrą ir veikimo principą.

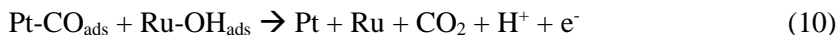


4 pav. TMKE schema.

Net ir ant platinos paviršiaus, kuris laikomas geriausiu katalizatoriumi metanolio elektrooksidacijai ir deguonies redukcijai, reakcijos ant anodo ir katodo nevyksta pakankamai greitai. Norint TMKE pritaikyti kasdieną naudojamuose produktuose reikalinga didelė platinos įkrova. Todėl TMKE kaina yra per didelė masinei naujų produktų gamybai. Blogiausia tai, kad metanolis taip pat persiskverbia per membraną (iš anodo į katodo pusę). Tai sumažina KE veikimo efektyvumą, nes metanolis oksiduojamas ne tik ant anodo, bet ir šalia katodo. Šią problemą galima išspręsti, pakeičiant šiuos tris aspektus:

- 1) keičiant metanolio tirpalo koncentraciją, tėkmės greitį ir katalizatoriaus struktūrą, taip užtikrinant tinkamą metanolio oksidaciją;
- 2) sukuriant membraną, kuri nepraleidžia metanolio;
- 3) sukuriant katalizatorius be platinos, kurie nekatalizuoja metanolio oksidacijos reakcijos ant katodo.

Tobulinant anodo katalizatorių svarbiausi yra du aspektai: KE veikimo patobulinimas ir kainos sumažinimas. Iki šiol katalizatoriai su platina yra nepakeičiami kaip katalizatoriai metanolio elektrooksidacijos reakcijoje. Nustatyta, jog efektyviausi katalizatoriai yra sudaryti iš platinos ir rutenio lydinio [20]. Tai lemia unikali platinos elektronų konfigūracija, kuri gali lengvai tiek paimti, tiek atiduoti elektronus iš/į ligandus. Vienas iš TMKE trūkumų – metanolio oksidacijos metu susidaręs anglies monoksidas adsorbuojasi ant platinos katalizatoriaus paviršiaus taip užteršdamas pastarojo katalizatoriaus aktyvius centrus ir sumažindamas jo aktyvumą. Gaminant platinos lydinius su ruteniu galima eliminuoti šį trūkumą, nes ant rutenio paviršiaus vandens molekulės labiau linkusios disocijuoti į oksiduotas formas (OH_{ads}). Dėl to adsorbavęsis CO galėtų lengviau pasišalinti (9 ir 10 lygtys):



Tokiu būdu atlaisvinti katalizatoriaus aktyvūs centrai leidžia platinai toliau katalizuoti oksidacijos reakciją taip padidindami katalizatoriaus efektyvumą ir stabilumą. Remiantis Grozovski straipsniu galima teigti, jog PtRu katalizatoriai, kurių atominis santykis 1:1, yra unikalūs, nes jie mažina vandens degradacijos potencialą [22]. Gaminant platinos-rutenio katalizatorių nėra paprasta paruošti konkretaus elementų santykio katalizatorių, kontroliuojant pradmenų santykius. Taip pat paviršiaus sudėtis gali keistis

naudojant kuro elementą, nes rutenis linkęs po truputi degraduoti. Vienas iš iššūkių mokslininkams – kontroliuoti atomų santykių lydinio paviršiuje ir jį išlaikyti pastovų po ilgo kuro elemento naudojimo [23].

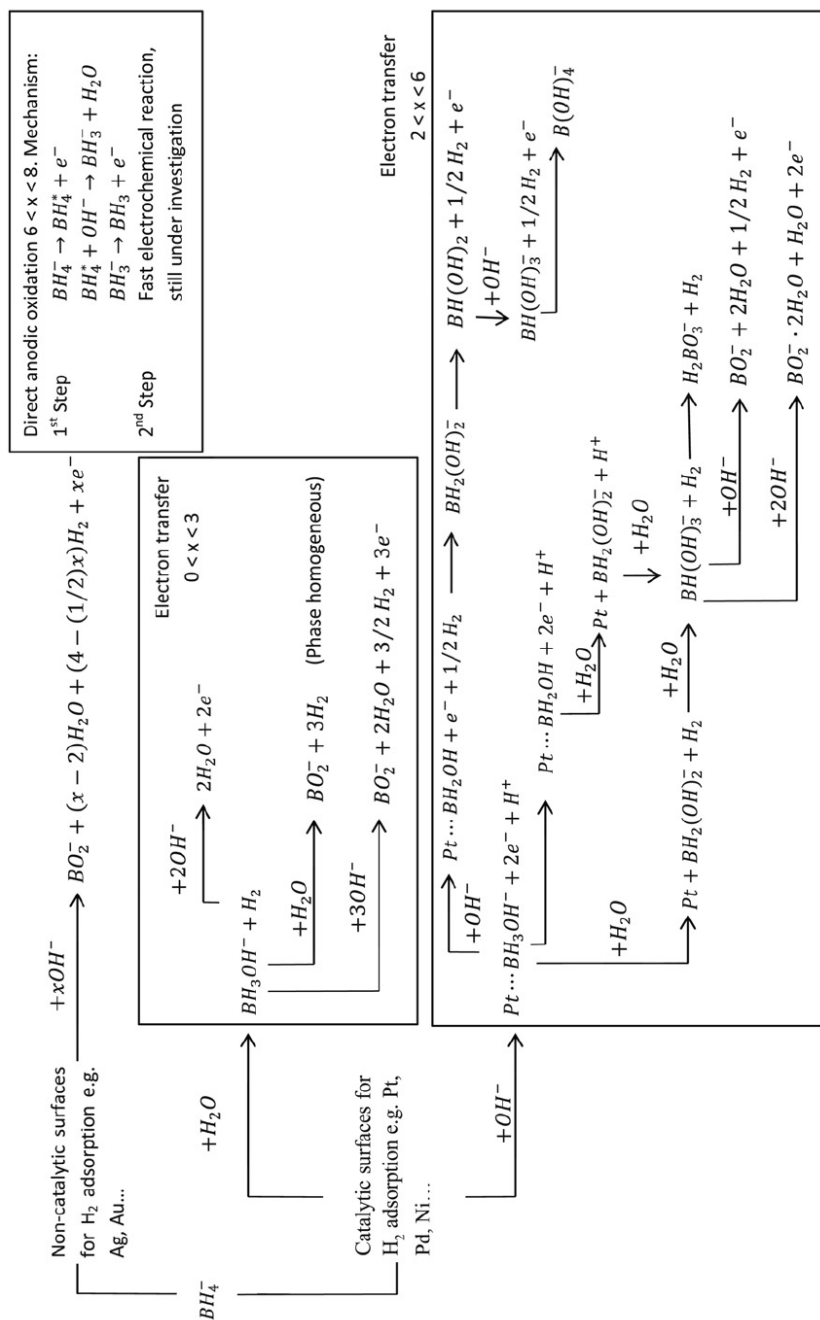
1.4. NaBH_4 oksidacijos tyrimų apžvalga

Pirmieji borohidrido oksidacijos tyrimai buvo atlikti XX amžiaus 5-jame dešimtmetyje [24]. XX amžiaus 6-ajame dešimtmetyje buvo įvairių bandymų panaudoti borohidridą kaip kurą kuro elementuose [25]. Natrio borohidrido oksidacija buvo tyrinėjama ant įvairių katalizatorių, sudarytų iš šių metalų: platinos [26-45], aukso [26, 28-31, 46-60], paladžio [15-18, 39, 52], sidabro [31, 44, 49, 50, 61], vario [16], kobalto [39, 50-52] ir nikelio [16-18, 57]. Labai svarbus parametras, nusakantis kuro elemente esančio anodo katalizatoriaus efektyvumą – oksidacijos metu išsiskyrusių elektronų skaičius (idealiu atveju šis skaičius turi būti lygus 8). Priklausomai nuo borohidrido jonų koncentracijos borohidrido jonų oksidacijos metu pernešamų elektronų skaičius svyruoja nuo 2 iki 4 [62]. Naudojant katalizatorių, kuriame platina padengtas porėtas nikelis, buvo pasiekta 6 elektronų pernaša [45].

Mokslininko Gyenge grupė suformavo ir ištyrė bimetalinius katalizatorius, sudarytus iš platinos ir aukso [17]. Atlikus tyrimus paaiškėjo, jog srovių vertės buvo didesnės ir oksidacijos smailės pasislinko į neigiamesnių elektrodo potencialo verčių pusę, lyginant su grynos platinos katalizatoriais. Nustatyta, jog šios reakcijos metu pernešti 8 elektronai. Mažesnė nei 8 elektronų pernaša parodo, jog vyksta dalinė oksidacija arba vyksta natrio borohidrido hidrolizė [41]. Taip pat šiame tyrime buvo tirti platinos-iridžio ir platinos-nikelio katalizatoriai, kurie buvo aktyvūs kaip anodo katalizatoriai. Natrio borohidrido oksidacijos išsamūs tyrimai buvo atlikti su ypač mažais aukso elektrodais. Šių tyrimų išvados parodė, jog oksidacijos metu pernešami taip pat aštuoni elektronai [63]. Mokslininko Celik grupė nustatė, jog naudojant platinos elektrodus pernešama mažiau negu 8 elektronai, bet pridėjus priedų (pvz. tiourėjos), kurie inhibuoja vandenilio susidarymą, galima išgauti geresnį katalizatoriaus veikimą [64]. Duteanu ir kt. suformavo katalizatorius iš platinos ir rutenio ant anglies anodo su mažomis katalizatoriaus įkrovomis (1 mg cm^{-2}). Ištestavus šį katalizatorių kuro elemente gauti tokie galios tankiai – 145 ir 110 mW cm^{-2} (atitinkamai naudojant gryną deguonį ir orą) [65]. Concha pasiūlė pagerinti kuro elementų veikimą naudojant katalizatorius, sudarytus iš sidabro ir platinos, nes sidabras skatina tiesioginę borohidrido oksidaciją, o platina padidina reakcijos greitį [66].

Anodo katalizatoriai, kurie tiesiogiai oksiduoja borohidridą, turėtų pasižymėti žemu kataliziniu aktyvumu borohidrido skylimo į vandenilį ir

boratus reakcijose [10]. Paveiksle 5 pavaizduoti galimi borohidrido oksidacijos reakcijos mechanizmai, kurie kinta priklausomai nuo katalizatoriaus sudėties ir reakcijos terpės (OH^- jonų koncentracijos).



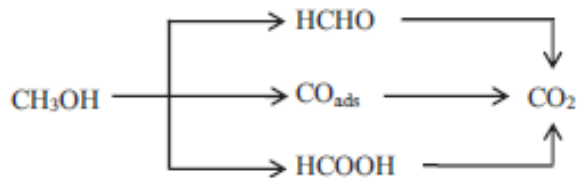
5 pav. Borohidrido oksidacijos mechanizmai ir jų metu galinčios vykti pašalinės reakcijos [65].

1.5. Metanolio oksidacijos tyrimų apžvalga

Metanolio oksidacijos tyrimai kuro elementuose pradėti nuo XX amžiaus 2-ojo dešimtmečio (naudotas katalizatorius – platina) [68]. Metanolio oksidacijos ant platinos tema atlikta daug tyrimų įvairiose mokslininkų grupėse. Platinos katalizatoriaus aktyvumas priklauso dalelių dydžio, morfologijos, struktūros ir paviršiaus būklės. Nustatyta, kad katalizatoriaus dalelių dydis turi įtakos platinos specifiniam aktyvumui. Kuo mažesnės platinos dalelės (iki tam tikros ribos), tuo didesnis specifinis aktyvumas metanolio oksidacijai. Pastaruoju metu pasirodė vieno atomo platinos katalizatoriai, kurie pasižymi labai aukštu aktyvumu [69]. Deja, šie katalizatoriai nėra stabilūs ar lengvai pagaminami. Frelink suformavo platinos nanodalelių katalizatorius ant anglies pagrindo, kurių dydis svyravo nuo 1,2 nm iki 10 nm ir nustatė, kad kuo mažesnės dalelės intervale nuo 1,2 nm iki 4,5 nm, tuo platinos specifinis aktyvumas mažėja, o dalelių didesnių nei 4,5 nm dydis įtakos aktyvumui nebeturi [70]. Šį reiškinį galima paaiškinti tuo, kad mažesnės dalelės lengviau oksiduojasi ir Pt-OH dariniai gali susidaryti esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms. Tai pat katalizatoriaus elektrokatalitiniam aktyvumui įtakos turi platinos kristalo kristalinė gardelė. Katalizinis aktyvumas didėja tokia tvarka: Pt (111) > Pt (110) > Pt (100) [71]. Taip yra dėl to, nes aukštesnio indekso platinos katalizatoriaus gardelė greičiausiai atitinka mažų organinių molekulių konfigūraciją. Taip pat kristalo paviršiuje būna defektų, kurie dažniausiai yra nestabilūs, bet yra aktyvesni katalizėje. Beje, entropijos principas teigia, jog defektų kristaluose sunku išvengti. Todėl stengiamasi įvairiais būdais padidinti defektų kiekį: gaminant lydinį (nanomedžiagą, turinčią branduolį) [72], keičiant paviršiaus atomų santykį [73] ir padidinant kristalinių susijungimų skaičių [74].

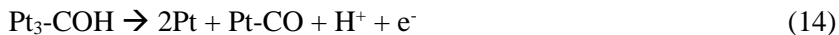
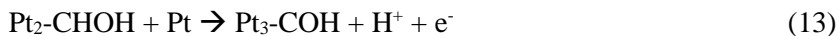
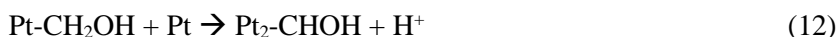
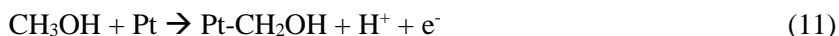
Mokslininkai tyrinėja ne tik grynos platinos katalizatorius, bet ir ieško įvairių lydinių su kitais metalais. Tai daroma, nes vykstant metanolio elektrooksidacijai, katalizatoriaus užnuodijimas tarpiniu produktu (anglies monoksidu) neišvengiamas ir lemia prastesnę katalizatoriaus veikimą. Ištirti beveik visi pereinamieji metalai metanolio oksidacijos reakcijai ir nustatyta, jog rutenis yra geriausias metalas lydinyje su platina [75-80]. Tyrinėjant platinos-rutenio lydinio katalizatorius išskiriami trys katalizatorių tipai: lydinys [81,82], platinos-rutenio branduolio-lukšto darinys [83,84] ir rutenio atomais ar atomų sancaupomis modifikuota platina [85-87]. PtRu lydinyje sutinkamas segregacijos efektas (Pt atomai migruoja į nanodalelės paviršiu), todėl yra sunku kontroliuoti paviršiuje esančių Pt ir Ru atominį santykį. Segregacijos efektą galima sumažinti, bet pagaminti konkretaus atominio santykio Pt-Ru lydinį yra pakankamai sudėtinga.

Metanolio oksidacijos mechanizmas, kai katalizatorius gryna platina ir reakcija vykdoma rūgštiniame tirpale yra plačiai tyrinėjamas daugelio mokslininkų grupių. Mokslininkų [88, 89] siūlomas mechanizmas atrodo taip (6 pav.):



6 pav. Metanolio oksidacijos schema.

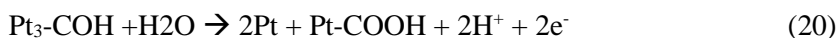
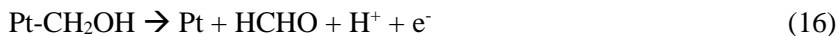
Schemoje pavaizduoti alternatyvūs metanolio oksidacijos etapai. Visus šiuos etapus galima susiskirstyti į du žingsnius: metanolio dehidrogenacija ir anglies turinčių darinių atskilimas ir vėliau vykstanti jų oksidacija. Žemiau pateiktos 11-12 lygtys, parodančios kaip galimai vyksta metanolio dehidrinimas ir pagaminami tarpiniai adsorbuoti junginiai:

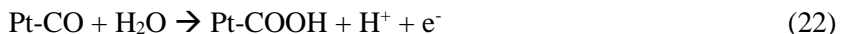


Taip pat vyksta vandens degradacijos reakcija, susidarant oksiduotoms dalelėms (15 lygtis):

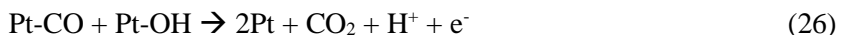
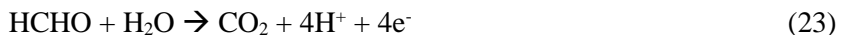


Vėliau platinos aktyvieji centrai atlaisvinami nuo šių anglies darinių vykstant tokios lygtims (16-22):





Paskutiniame mechanizmo etape iš tarpinių anglies junginių susidaro anglies dioksidas, vykstant 23-26 reakcijoms:

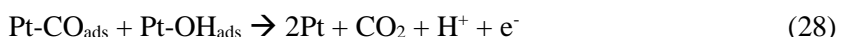


Šarminėje terpėje metanolio oksidacija vyksta kitokiais etapais ir didesniu greičiu, nes $\text{Pt-OH}_{\text{ads}}$ dariniai susidaro žymiai lengviau. Taip pat katalizatorius mažiau užnuodijamas įvairiais anglies dariniais. Pagrindinis oksidacijos šarminėje terpėje trūkumas – reakcijos metu susidarę karbonatai ir bikarbonatai nusėda ant elektrodo paviršiaus ir sumažina OH^- adsorbciją, taip žymiai sumažėja reakcijos greitis.

Iš visų tarpinių produktų pavojingiausi CO_{ads} , nes jie stipriai adsorbuojasi ant platinos paviršiaus ir katalizatorius yra užnuodijamas, todėl metanolio adsorbcija ant aktyvių platinos centrų drastiškai sulėtėja ir tokiu būdu katalizatoriaus aktyvumas sumažėja. Šis reiškinys yra žinomas kaip “apnuodijimo efektas” (angl. “Poisoning effect”). Bagotzky pasiūlė tokį galimą CO_{ads} susidarymo mechanizmą [112] (27 lygtis):



kur X vaizduoja platinos vietas, reikalingas vienos metanolio molekulės dehidrinimui. CO_{ads} stabilus, esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms ($<0,5\text{V}$), o esant teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms ($>0,5\text{V}$), vyksta CO oksidacija iki CO_2 . Jei elektrodo potencialo vertės yra didesnės negu 0,7 V, Pt paviršiuje beveik nebūna CO_{ads} [90]. Vyksta tokia reakcija (28 lygtis):



Kadangi veikiant TMKE, anodo potencialas būna daug mažesnis ($\sim 0,3\text{ V}$) už 0,5 V, todėl katalizatoriaus apnuodijimas CO_{ads} sumažina pastarojo efektyvumą bei ilgaamžiškumą. Norint išspręsti šią problemą reikia į anodo

sudėtį pridėti papildomų medžiagų, kurios galėtų generuoti OH_{ads} darinius, esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms.

1.6. Katalizatorių formavimo metodai

Katalizatorius kuro elementams galima formuoti labai įvairiais metodais. Katalizatorių paruošimo metodai gali skirtingai įtakoti katalizatorių aktyvumą, nes susidaro skirtingo dydžio, struktūros ir morfologijos medžiagos. Katalizatorių gamybai įtakos turi tirpiklio parinkimas, reaguojančių medžiagų cheminės savybės bei sintezės temperatūra. Dažniausiai naudojami katalizatorių gamybos metodai (kai platinos pradmenys redukuojami iki platinos nanodalelių) yra [91-97]:

- impregnuojanti redukcija;
- koloidų metodas;
- cheminis garų nusodinimas;
- elektronusodinimas;
- lašelių pirolizė;
- atomų sluoksnio nusodinimas;
- sintezė, naudojant mikrobangų energiją.

Impregnuojančios redukcijos metu platinos pradmuo sumaišomas su pagrindu ir leidžiama pradmeniui įsigerti į pagrindą, tada platinos pradmuo redukuojamas su redukuojančia medžiaga (pvz. natrio borhidridu). Koloidų metodas susideda iš trijų žingsnių:

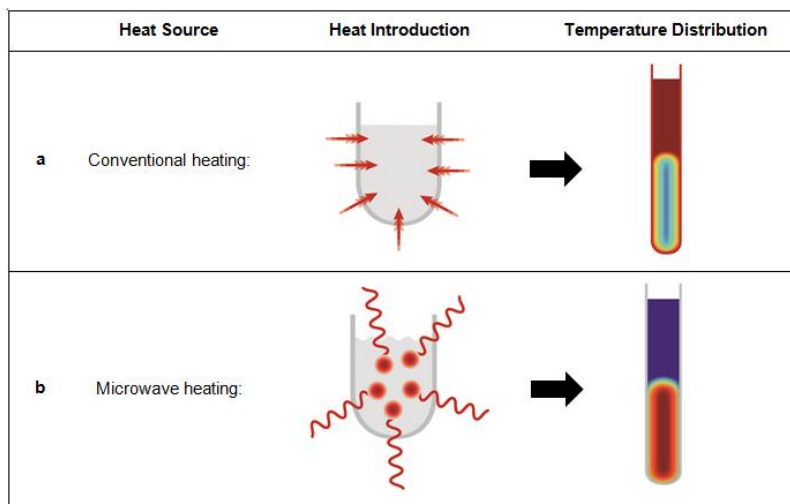
- 1) platinos pradmuo sumaišomas su kitų metalų koloidiniais tirpalais;
- 2) koloidas nusodinamas ant didelio paviršiaus ploto anglies pagrindo;
- 3) mišinys redukuojamas.

Cheminio garų nusodinimo metodu galima pasiekti greitą nanodalelių sintezę ir lengvai kontroliuoti gaunamo katalizatoriaus sudėtį. Taip pat šiuo metodu pagamintuose katalizatoriuose yra stiprus ryšys tarp metalo nanodalelių ir pagrindo. Elektronusodinimo metodas tinkamas norint susintetinti mažus katalizatoriaus kiekius, nes pagrindas jau būna ant elektrodo. Atomų sluoksnio nusodinimas yra palyginus nauja technologija, skirta mažo dydžio katalizatorių gamybai. Šiame metode pagrindas reaguoja su platinos pradmens garais.

Sintezės naudojant mikrobangų energiją metodas yra paprastas ir pigus. Lyginant su įprastais kaitinimo metodais sintezės mikrobangų pagalba metodas turi tokius privalumus:

- reakcijos įvyksta greitai, nes galima staigiai pakelti mišinio temperatūrą;
- išvengiamas reakcijos komponentų perkaitimas;
- reakcijos mišinys kaista tolygiai ir iš vidaus (7 paveikslas)
- kadangi reakcijos mišinio temperatūra pakeliama labai greitai taip išvengiama žemesnėse temperatūrose galinčių susidaryti pašalinių tarpinių produktų (taip padidėja reakcijos išeiga).

Vienas iš svarbių sintezės naudojant mikrobangų energiją privalumų kuro elementų katalizatoriams formuoti yra tai, jog kaitinimas, panaudojant mikrobangų energiją, leidžia kontroliuoti katalizatoriaus dalelių dydį. Naudojant šį metodą ir keičiant įvairius eksperimentinius parametrus, tokius kaip metalo druskų ar tirpiklio koncentracijas, reakcijos temperatūrą ir kt., galima nusodinti įvairios formos metalų nanodaleles: pailgas, apvalias, vielas, strypelių ar vamzdelio formų ir t.t. bei tolygiai pasiskirsčiusias. Tinkamo sintezės metodo pasirinkimas leidžia išspręsti katalizatorių praktines problemas [23].



7 pav. Kaitinimo vandens/alyvos vonelėje (a) ir mikrobangų reaktoriuje (b) palyginimas.

Pastaruojų metu metalų nanodalelių sintezės metodas, panaudojant mikrobangų energiją, yra plačiai taikomas Pt, Pt-M, Pt-M oksidų katalizatorių, naudojamų įvairiuose žemos temperatūros PEM kuro elementuose, formavimui. Šiuo metodu gauti katalizatoriai pasižymi tolygesniu metalo nanodalelių išsidėstymu ant nusodinamo pagrindo.

2. EKSPERIMENTŲ METODIKA

2.1. Medžiagos, reagentai ir tirpalai

Darbe buvo naudotos šios medžiagos:

- Acetonas ($M = 58,08$, 99,8 %, Chempur);
- C_2H_5OH ($M = 46,07$, $\rho = 0,805 \text{ g/cm}^3$, 96 %, Chempur);
- Citrinų rūgštis (Sigma-Aldrich);
- $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ($M = 281,10$, koncentracija 99,5 %, Sigma-Aldrich);
- Etilenglikolis (Chempur);
- Grafeno milteliai (97% grynumo, specifinis paviršiau plotas – 60 m^2/g , Graphene Supermarket);
- HCl ($M = 36,46$, $\rho = 1,1655 \text{ g/cm}^3$, 35 – 38 %, Reachem Slovakia S.r.o.);
- HNO_3 ($M = 63,01$, $\rho = 1,513 \text{ g/cm}^3$, 65 %, Chempur);
- H_2PtCl_6 ($M = 517,91$, 99,95 %, Sigma-Aldrich);
- H_2SO_4 ($M = 98,08$, $\rho = 1,843 \text{ g/cm}^3$, koncentracija 96 %, Chempur);
- $NaBH_4$ ($M = 37,83$, 99 %, Sigma-Aldrich);
- Nafion (5%, D521, 1100 EW, Ion Power Inc.);
- NaOH ($M = 40,00$, 99 %, Chempur);
- $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ($M = 329,86$, 99,5 %, Sigma-Aldrich);
- $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ($M = 197,91$, 99,5 %, Sigma-Aldrich);
- $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ($M = 241,95$, 99,5 %, Sigma-Aldrich);
- $RuCl_3$ ($M = 207,43$, 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. PtW/GR ir PtMo/GR nanokompozitų formavimas

Skirtingos sudėties PtW/GR ir PtMo/GR nanokompozitai buvo susintetinti, naudojant mikrobangų sintezės metodą. PtW/GR ir PtMo/GR katalizatorių sintezei naudojamų reakcijos mišinių sudėtis ir sintezės parametrai pateikti atitinkamai 1 ir 2 lentelėse.

1 lentelė. PtW/GR katalizatorių sintezės sąlygos.

Katalizatorius	Reakcijos mišinio sudėtis							Sintezės parametrai	
	H ₂ PtCl ₆		Citrinų rūgštis		Na ₂ WO ₄	EG	GR	T, °C	t, min
	M	ml	M	ml	g	ml	g		
PtW(1,6:1)/GR	0,0974	0,25	0,010	3,5	1,0	18,5	0,3	150	5
PtW(2,3:1)/GR	0,0974	0,25	0,010	7,5	2,0	18,5	0,3	150	5
PtW(7,1:1)/GR	0,0974	0,25	0,010	1,0	0,008	18,5	0,3	150	5
W/GR	-	-	0,010	1,0	0,4	18,5	0,3	150	5
Pt/GR	0,0974	0,25	-	-	-	18,5	0,3	170	5

2 lentelė. PtMo/GR katalizatorių sintezės sąlygos.

Katalizatorius	Reakcijos mišinio sudėtis						Sintezės parametrai	
	H ₂ PtCl ₆		Na ₂ MoO ₄		EG	GR	T, °C	t, min
	M	ml	M	ml	ml	g		
PtMo(43:1)/GR	0,0974	0,25	1	0,008	19,5	0,3	150	5
PtMo(7:1)/GR	0,0974	0,25	1	0,6	19,0	0,3	150	5
PtMo(3:1)/GR	0,0974	0,25	1	1,2	18,5	0,3	150	5
Mo/GR	-	-	1	0,6	18,5	0,3	150	5

Reakcijos mišiniai, susidedantys iš H₂PtCl₆, Na₂WO₄ (ištirpinta minimaliame 10 mM citrinų rūgšties tirpalo kiekyje) arba Na₂MoO₄, grafeno miltelių ir etilenglikolio buvo maišomas ultragarso vonelėje 30 minučių. Tada reakcijos mišiniai buvo įdedami į mikrobangų reaktorių Monowave 300 (Anton Paar).

Katalizatoriai buvo sintetinami 150 °C temperatūroje 5 minutes. Palyginimui pagaminti ir gryni Pt/GR ir W/GR katalizatoriai, naudojant tas pačias sintezės sąlygas. Po sintezės pagaminti katalizatoriai buvo perplauti su acetonu, vėliau ypač grynu vandeniu, nufiltruoti ir išdžiovinti vakuuminėje krosnyje 80 °C temperatūroje 2 valandas.

2.2.2. PtCoM/GR (M = Ru, Mo, Mn) nanokompozitų formavimas

PtCoM/GR (M = Ru, Co, Mn) katalizatorių sintezei buvo naudojami tokios sudėties reakcijos mišiniai, kuriuose H₂PtCl₆ ir CoCl₂ koncentracijos buvo vienodos, o skiriasi tik RuCl₃, Na₂MoO₄ ir MnCl₂ koncentracijos:

PtCoRu/GR: 1,2 mM H₂PtCl₆, 12 mM CoCl₂, 6 mM RuCl₃, 0,1 g grafeno miltelių, etilenglikolis;

PtCoMo/GR: 1,2 mM H₂PtCl₆, 12 mM CoCl₂, 6 mM Na₂MoO₄, 0,1 g grafeno miltelių, etilenglikolis;

PtCoMn/GR: 1,2 mM H₂PtCl₆, 12 mM CoCl₂, 3,1 mM MnCl₂, 0,1 g grafeno miltelių, etilenglikolis.

Katalizatorių sintezė buvo vykdoma, esant 170 °C temperatūrai, o trukmei 30 min. Susintetinti katalizatoriai buvo perplauti su acetonu, vėliau ypač grynu vandeniu, nufiltruoti ir išdžiovinti vakuuminėje krosnyje 80 °C temperatūroje 2 valandas.

2.3. Katalizatorių paviršiaus charakterizavimas

Susintetinti katalizatoriai buvo analizuojami, naudojant peršviečiamąjį elektronų mikroskopą Tecnai G2 F20 X-TWIN su EDX spektrometru ir r-TEM detektoriumi. Matavimai buvo atliekami šviesaus lauko režime, esant greitinančiam įtampai 200 kV. Nuotraukos įrašytos su Gatan Orius CCD kamera. TEM skiriamoji geba 0,102 nm. Mikroskopiniams tyrimams 10 mg gauto katalizatoriaus buvo maišoma su 1 ml etanolio tirpale 1 val. ultragarsinėje vonelėje. Po to gautas mišinys nusodinamas ant Cu tinklelio.

Susintetintų PtM/GR katalizatorių sudėtis buvo nustatoma, naudojant indukciškai susietos plazmos optinės emisijos spektrometrą Optima 7000DV (Perkin Elmer). Mėginiai ICP-OES analizei buvo ruošiami tokiu būdu: atsveriami 10 mg tiriamos medžiagos, ji užpilama 1 ml koncentruotos HNO₃ ir 3 ml koncentruotos HCl, mišinys išmaišomas. Gautas mišinys kaitinamas traukos spintoje ant elektrinės plytelės, kol mišinys pradeda virti ir išsiskiria rudos azoto dioksido dujos. Kaitinimas nutraukiamas, kai azoto dioksidas nebesiskiria. Tirpalas ataušinamas, praplaunamas dejonizuotu vandeniu ir visas filtratas surenkamas į 10 ml matavimo kolbutę ir praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 10 ml žymos. Vienai tiriamai medžiagai ruošiami trys tokie tirpalai. Taip paruoštas tirpalas tinkamas ICP-OES analizei.

2.4. Elektrocheminiai matavimai

Elektrocheminiai matavimai buvo atlikti Zennium potenciostatu (ZAHNER-Elektrik GmbH & Co. KG), naudojant trijų elektrodų celę. Darbinio elektrodu buvo naudojamas stikliškosios anglies elektrodas, ant kurio buvo padengiamas susintetinto M/GR, PtM/GR ir PtCoM/GR katalizatorių ir Nafion tirpalo mišinys. Stikliškosios anglies elektrodo plotas - 0,07 cm². Pagalbinis elektrodu buvo naudota platinos plokštelė, o palyginamuoju elektrodu – sidabro/sidabro chloridinis elektrodas (Ag/AgCl).

Katalizatoriaus sluoksnis suformuojamas sumaišius atitinkamus kiekius susintetintų M/GR, PtM/GR, PtCoM/GR ir Pt/GR katalizatorių su 0,25 µl 5 m.% Nafion polimero tirpalo ir 0,75 µl dejonizuoto vandens. Gautas mišinys maišomas ultragarso vonelėje 1 valandą. Po to 5 µl gauto mišinio užnešama ant nupoliruoto stikliškosios anglies darbinio elektrodo ir džiovinama kambario aplinkos temperatūroje 12 valandų, kol mišinys išdžiūsta ir sukietėja.

M/GR, PtM/GR ir PtCoM/GR katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas natrio borohidrido oksidacijai buvo įvertinamas, užrašant ciklines voltamperogramas (CVs) 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 10 mV s⁻¹ greičiu nuo -1,1 V iki 0,6 V. Srovės tankio vertės (*j*) buvo apskaičiuojamos, srovės vertes dalinant iš geometrinio bandinio paviršiaus ploto.

M/GR, PtM/GR ir PtCoM/GR katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas metanolio oksidacijai buvo įvertinamas, užrašant CVs 1 M CH₃OH + 1 M NaOH tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s⁻¹ greičiu.

Elektrochemiškai aktyvus Pt paviršiaus plotas tiriamuose PtM/GR, PtCoM/GR ir Pt/GR katalizatoriuose buvo įvertinamas, užrašant CVs 0,5 M H₂SO₄ tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s⁻¹ greičiu ir apskaičiuojant vandenilio adsorbcijos ant Pt paviršiaus krūvį (*Q*). Vandenilio monosluoksnio susiformavimo (*H_{ad}*) ant Pt elektrodo krūvis (*Q_H*) yra 220 µC cm⁻² [98].

Elektrochemiškai aktyvus Pt paviršiaus plotas susintetintuose katalizatoriuose buvo apskaičiuojamas pagal lygtį (29 lygtis):

$$S_{EAP} \text{ (cm}^2\text{)} = Q \text{ (}\mu\text{C)} / Q_H \text{ (220 } \mu\text{C cm}^{-2}\text{)} \quad (29)$$

PtM/GR, M/GR, ir Pt/GR katalizatorių chronoamperogramos buvo užrašomos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH 25°C temperatūros tirpale, esant pastovioms elektrodo potencialo (*E*) vertėms atitinkamai -0,9 V ir 0,1 V ir trukmei (*t*) 30 minučių, o 1 M CH₃OH + 1 M NaOH 25°C temperatūros tirpale, kai *E* = -0,2 V ir *t* = 1800 s.

PtCoM/GR (M = Mn, Mo, Ru) katalizatorių chronoamperogramos buvo užrašomos 1 M CH₃OH + 1 M NaOH 25°C temperatūros tirpale, kai $E = -0,2$ V ir $t = 1800$ s.

Chronopotenciogramos buvo užrašytos, esant pastoviai srovės tankio vertei 2 mA cm⁻² ir trukmei 30 minučių.

Visi tirpalai buvo deaeruoti 15 minučių su argono dujomis prieš visus matavimus. Gauti rezultatai buvo apdorojami naudojant Excel ir SigmaPlot programas.

Siekiant įvertinti susintetintų PtM/GR, PtCoM/GR ir Pt/GR katalizatorių aktyvumą natrio borohidrido ir metanolio oksidacijai, srovės tankio vertės buvo perskaičiuotos pagal nusodintos Pt įkrovas kiekvienam katalizatoriui atskirai. Šis specifinis dydis yra vadinamas katalizatoriaus masės aktyvumu (A_m) (angl. Mass activity), kuris nusako, kiek srovės tankio vienetų tenka nusodintos Pt kiekiui (mA mg⁻¹_{Pt}) [99]. Jis apskaičiuojamas pagal 30 lygtį:

$$A_m = j / L \quad (30)$$

kur j – išmatuotas srovės tankis (mA cm⁻²), L – Pt įkrova katalizatoriuose (mg cm⁻²).

Taip pat išmatuotos srovės (I) vertės buvo perskaičiuotos pagal nustatytą elektrochemiškai aktyvų Pt paviršiaus plotą (S_{EAP}) kiekvienam katalizatoriui atskirai. Šis dydis dar vadinamas specifiniu aktyvumu (A_s) (angl. Specific activity) ir apskaičiuojamas pagal formulę (31 lygtis):

$$A_s = I / S_{EAP} \quad (31)$$

kur I – srovė (mA), S_{EAP} – elektrochemiškai aktyvus Pt paviršiaus plotas (cm²).

3. REZULTATAI IR APTARIMAS

3.1. PtM/GR (M = W, Mo) nanokompozitų formavimas ir savybių tyrimas

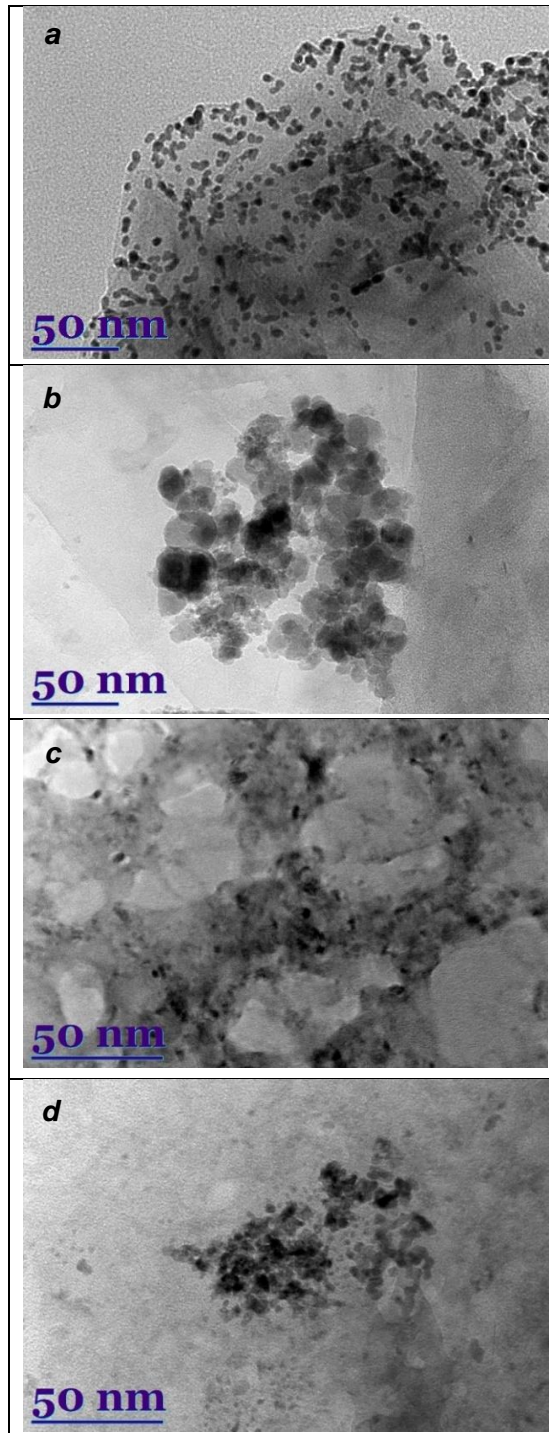
3.1.1. PtW/GR ir PtMo/GR nanokompozitų sintezė ir apibūdinimas

PtW/GR ir PtMo/GR nanokompozitai buvo formuojami, taikant mikrobangų sintezę. Reakcijos mišinių, naudotų šių katalizatorių formavimui ir sintezės parametrai pateikti 1 ir 2 lentelėse (žr. psl. 26). Formuojant katalizatorius, buvo naudojami reakcijos mišiniai, kuriuose Pt kiekis buvo vienodas, o keičiamas W kiekis (1 lentelė, psl. 26) ir Mo (2 lentelė, psl. 26), siekiant susintetinti skirtingos sudėties PtW/GR ir PtMo/GR katalizatorius. 3 lentelėje pateikta susintetintų PtW/GR nanokompozitų sudėtis. Nustatyta, kad buvo susintetinti katalizatoriai su skirtingais Pt:W moliniais santykiais, kurie yra 1,6:1, 2,3:1 ir 7:1 ir pažymėti atitinkamai PtW(1,6:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR ir PtW(7:1)/GR. Nusodintos Pt įkrova yra 73,0, 24,7, 54,6 ir 41,4 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ atitinkamai Pt/GR, PtW(1,6:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR ir PtW(7:1)/GR katalizatoriuose.

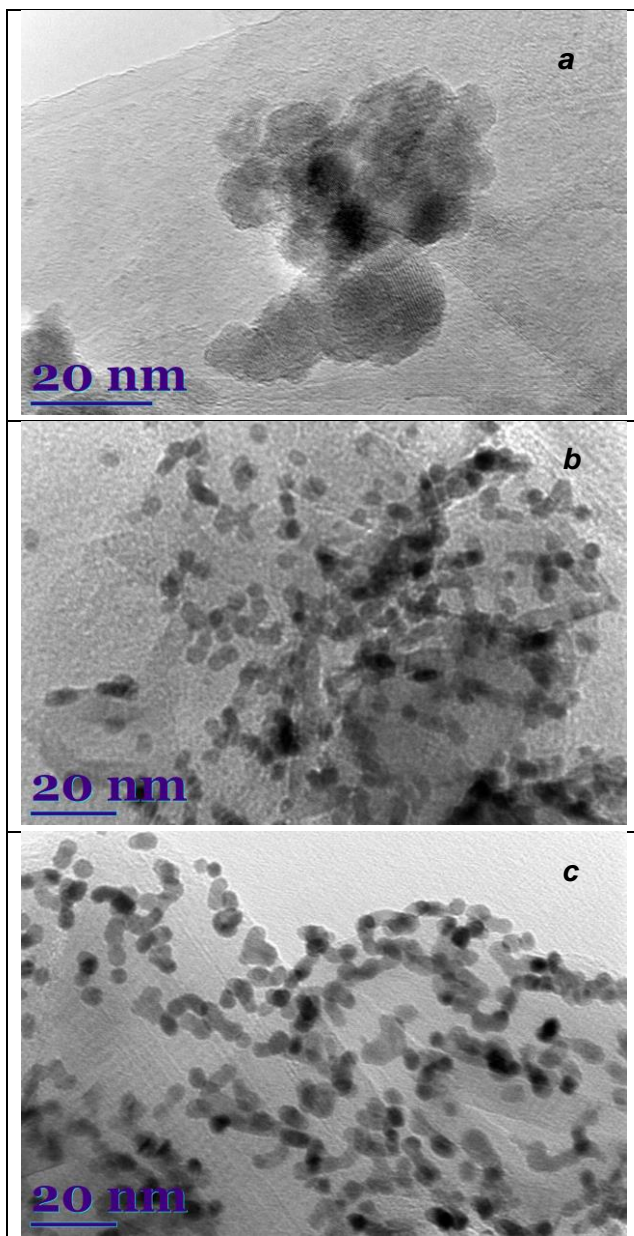
3 lentelė. Susintetintų Pt/Gr ir PtW/GR katalizatorių sudėtis, nustatyta ICP-OES metodu, ir elektrochemiškai aktyvus Pt paviršiaus plotas PtW/GR ir Pt/GR katalizatoriuose.

Katalizatorius	Įkrova, $\mu\text{g cm}^{-2}$		Pt:W molinis santykis	S_{EAP} , cm^2	S_{EAP} , $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
	Pt	W			
PtW/GR	24,7	14,4	1,6:1	2,3	134,0
PtW/GR	54,6	21,9	2,3:1	3,2	84,5
PtW/GR	41,4	5,5	7,1:1	3,6	125,7
Pt/GR	73,0	-	1,0:0	5,2	102,5

8 paveiksle vaizduojamos Pt/GR (a), PtW(1,6:1)/GR (b), PtW(2,3:1)/GR (c) ir PtW(7:1)/GR (d) TEM nuotraukos. Kaip matoma paveikslo (a) dalyje, Pt/GR katalizatorius sudarytas iš maždaug 2-4 nm dydžio Pt nanodalelių. PtW/GR katalizatoriuose Pt nanodalelės yra apie 5-20 nm dydžio (8 paveikslo b-d dalys). Pt nanodalelės yra tolygiai pasiskirsčiusios ant grafeno paviršiaus. 9 paveiksle pateiktos susintetintų PtMo/GR katalizatorių TEM nuotraukos: PtMo(43:1)/GR (a), PtMo(7:1)/GR (b) ir PtMo(3:1) (c). Skirtingos sudėties PtMo katalizatoriai yra gana tolygiai pasiskirstę ant grafeno miltelių pagrindo (9 pav.).



8 pav. Pt/GR (a), PtW(1,6:1)/GR (b), PtW(2,3:1)/GR (c) ir PtW(7,1:1)/GR (d) katalizatorių TEM nuotraukos.



9 pav. PtMo(43:1)/GR (a), PtMo(7:1)/GR (b) ir PtMo(3:1)/GR (c) katalizatorių TEM nuotraukos.

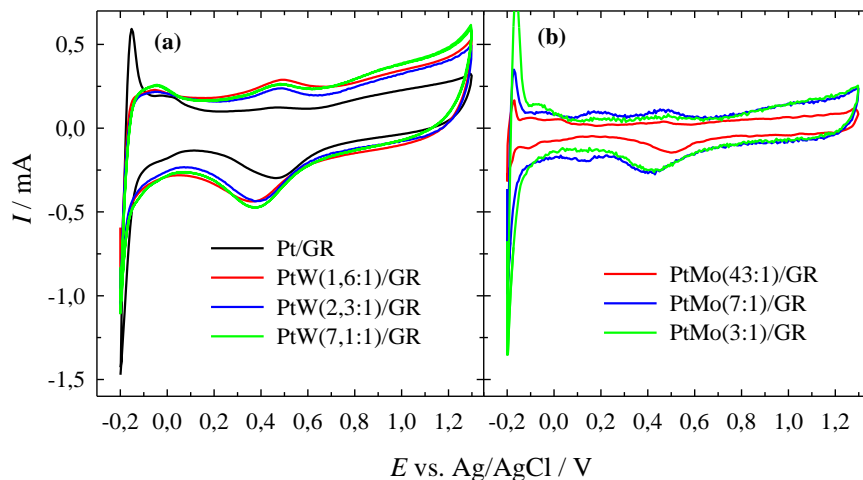
PtMo(7:1)/GR ir PtMo(3:1)/GR katalizatoriuose nusodintos PtMo nanodalelės yra maždaug 3 nm dydžio (9 pav. b, c), o PtMo(43:1)/GR katalizatoriuje nusodintos didesnės PtMo nanodalelės, kurios yra apie 10 nm dydžio (9 pav. a). 4 lentelėje pateikta susintetintų PtMo/GR katalizatorių

sudėtis. Kaip matyti, buvo susintetinti PtMo/GR katalizatoriai, kuriuose Pt:Mo molinis santykis yra 43:1, 7:1 ir 3:1, o nusodintos Pt įkrova šiuose PtMo(43:1)/GR, PtMo(7:1)/GR ir PtMo(3:1)/GR katalizatoriuose yra atitinkamai 69,4, 34,7 ir 41,3 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$.

4 lentelė. Susintetintų PtMo/GR katalizatorių sudėtis, nustatyta ICP-OES metodu, ir elektrochemiškai aktyvus Pt paviršiaus plotas katalizatoriuose.

Katalizatorius	Įkrova, $\mu\text{g cm}^{-2}$		Pt:Mo molinis santykis	S_{EAP} , cm^2	S_{EAP} , $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
	Pt	Mo			
PtMo/GR	69,4	0,80	43:1	1,2	24,9
PtMo/GR	34,7	2,40	7:1	1,5	60,9
PtMo/GR	41,3	7,01	3:1	4,0	140,0
Pt/GR	73,0	-	1:0	5,2	102,5

Elektrochemiškai aktyvus Pt paviršiaus plotas katalizatoriuose buvo nustatytas iš Pt/GR, PtW/GR ir PtMo/GR katalizatorių ciklinių voltamperogramų, užrašytų deaeruoatame 0,5 M H_2SO_4 tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s^{-1} greičiu ir apskaičiuojant krūvį, susijusį su vandenilio adsorbcija ant Pt paviršiaus ($220 \mu\text{C cm}^{-2}$). 10 paveiksle pateiktos CVs, užrašytos ant Pt/GR (a), PtW/GR (a) ir PtMo/GR (b) katalizatorių, o apibendrinti rezultatai pateikti 3 ir 4 lentelėse.

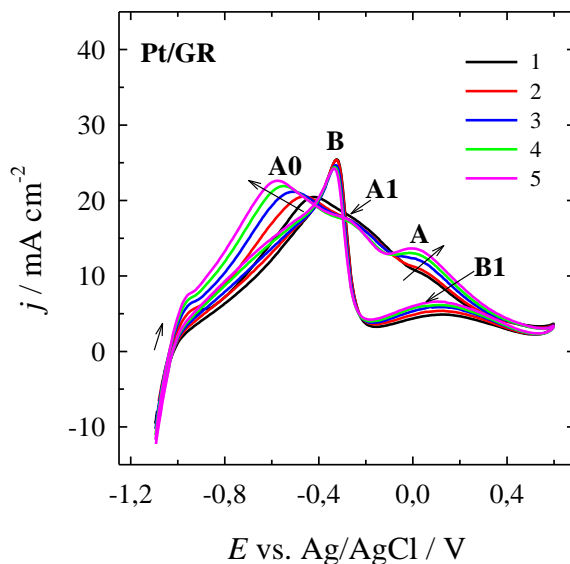


10 pav. Pt/GR (a), PtW/GR (a) ir PtMo/GR (b) katalizatorių CVs, užrašytos 0,5 M H_2SO_4 tirpale, kai $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Išmatuotų CVs forma atitinka tipinę Pt elektrocheminę elgseną H_2SO_4 tirpale, t.y., stebimos vandenilio adsorbcijos/desorbcijos ir oksido susidarymo/redukcijos smailės. Nustatytos Pt paviršiaus S_{EAP} vertės tiriamuose PtW(1,6:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR ir PtW(7:1)/GR katalizatoriuose yra atitinkamai 2,3, 1,6 ir 1,4 karto mažesnės už Pt/GR katalizatoriaus S_{EAP} vertę (3 lentelė). PtMo/GR katalizatorių atveju, Pt paviršiaus S_{EAP} vertės katalizatoriuose yra 4,3, 3,5 ir 1,3 karto mažesnės ant atitinkamai PtMo(43:1)/GR, PtMo(7:1)/GR ir PtMo(3:1)/GR katalizatorių lyginant su Pt/GR katalizatoriumi (4 lentelė).

3.1.2. Natrio borohidrido oksidacijos ant PtW/GR ir PtMo/GR nanokompozitų tyrimas

Susintetintų Pt/GR, PtW/GR ir PtMo/GR katalizatorių aktyvumas natrio borohidrido oksidacijos reakcijai buvo tirtas, naudojant ciklinės voltamperometrijos metodą. Pt/GR CVs, užrašytos 0,05 M $NaBH_4$ + 1 M NaOH tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 10 mV s^{-1} greičiu, pateiktos 11 paveiksle.



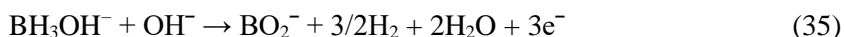
11 pav. Pt/GR katalizatoriaus CVs, užrašytos 0,05 M $NaBH_4$ + 1 M NaOH tirpale, kai $v = 50\text{ mV s}^{-1}$; $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

12 paveiksle pavaizduotos CVs, išmatuotos ant W/GR (a-c), PtW(1,6:1)/GR (a), PtW(2,3:1)/GR (b) ir PtW(7:1)/GR (c) katalizatorių 0,05 M $NaBH_4$ + 1 M NaOH tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 10 mV s^{-1} greičiu. O Mo/GR (a-c), PtMo(43:1)/GR (a), PtMo(7:1)/GR (b) ir

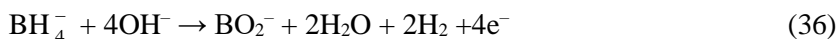
PtMo(3:1)/GR (c) katalizatorių CVs tame pačiame tirpale pateiktos 13 paveiksle. Kaip matyti iš pateiktų rezultatų 11-13 paveiksluose, NaBH₄ oksidacija ant tiriamų Pt/GR, PtW/GR ir PtMo/GR katalizatorių vyksta taip pat, kaip ir ant gryno Pt elektrodo kaip aprašyta literatūroje [31,61,100]. Ciklinėse voltamperogramose, užrašytose ant Pt/GR, PtW/GR ir PtMo/GR katalizatorių, stebimos dvi aiškiai išryškėjusios anodinės smailės: A0, esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms, ir smailė A, esant teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms (11-13 paveikslai). Pirmoji anodinė smailė A0 gali būti siejama ne tik su prasidedančia NaBH₄ oksidacija, bet ir su vykstančia spontanine NaBH₄ hidrolize, susidarant labai mažiems BH₃OH⁻ kiekiams bei H₂ (32 ir 33 lygtys), kuris yra oksiduojamas, esant labai neigiamoms elektrodo potencialo vertėms (< -1 V) (34 lygtis) kaip aprašyta literatūroje [100,101]:



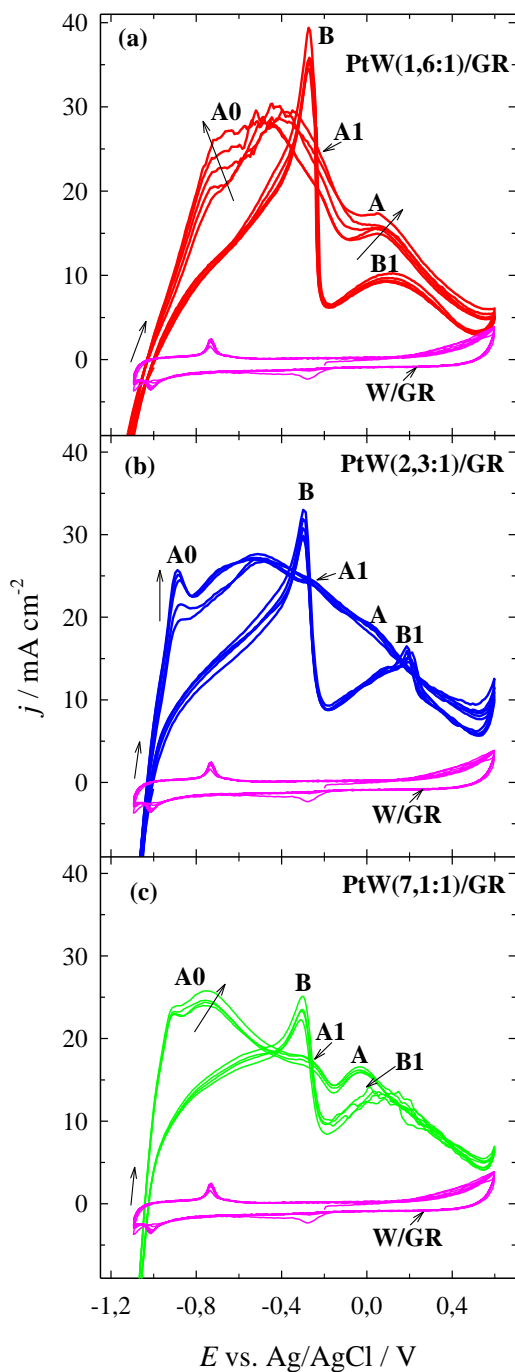
Antroji išryškėjusi anodinė smailė A, esanti elektrodo potencialų intervale nuo ~-0,1 iki 0,4 V, gali būti priskirta tiesioginei BH₄⁻ jonų oksidacijai, vykstančiai pagal 1 lygtį [51,100,101]. Reikia pažymėti, kad neišryškėjusi anodinė smailė A1 ties -0,2 V gali būti siejama su susidariusių tarpinių junginių - BH₃OH⁻ elektrooksidacija (35 lygtis):



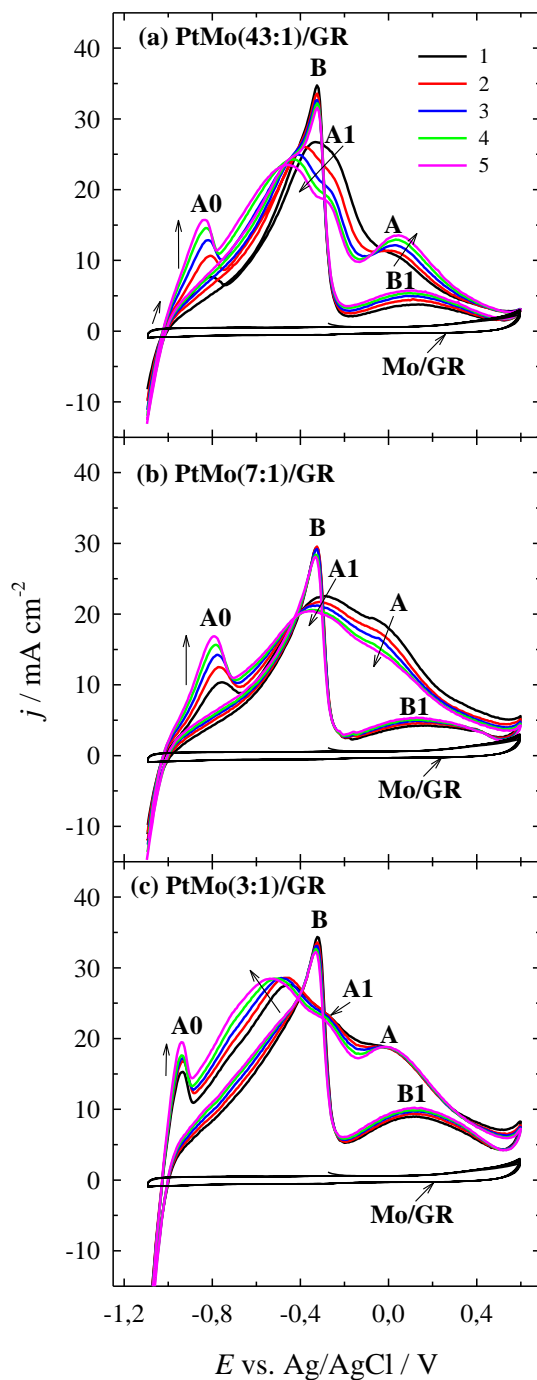
Tokiu būdu, NaBH₄ oksidacijos reakcija ant Pt/GR, PtW/GR ir PtMo/GR katalizatorių, vyksta susidarant 4 elektronams (36 lygtis):



Skleidžiant elektrodo potencialą į katodinę pusę, CVs stebimos dvi išryškėjusios anodinės smailės B1 (~0,2 V) ir B (~-0,3 V) gali būti siejamos su prieš tai vykusios anodiniame cikle BH₃OH⁻ jonų oksidacijos metu (35 lygtis) susidariusių bei adsorbuotų ant elektrodo paviršiaus tarpinių junginių oksidacija ant dalinai oksiduoto Pt paviršiaus kaip aprašyta literatūroje [31,61,100].



12 pav. W/GR (a-c), PtW(1,6:1)/GR (a), PtW(2,3:1)/GR (b) ir PtW(7,1:1)/GR (c) CVs, užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

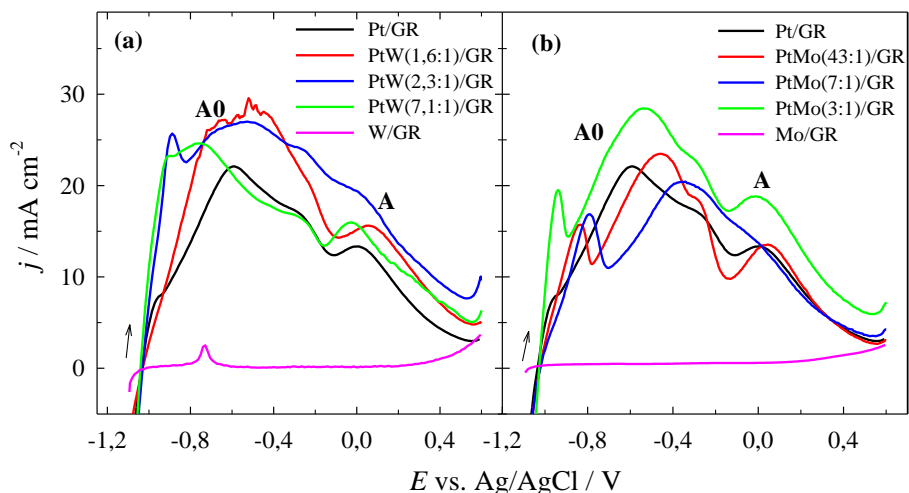


13 pav. Mo/GR (a-c), PtMo(43:1)/GR (a), PtMo(7:1)/GR (b) ir PtMo(3:1)/GR (c) katalizatorių CVs, užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

BH₃OH⁻ oksidacijos banga ciklinėse voltamperogramose yra persiklojusi su H₂ oksidacijos banga, kuri matyti ties -0,7 V potencialu (11-13 pav.).

Nepertraukiamai ciklinant laike, išmatuotos srovės tankio vertės anodinėse smailėse A0 ant Pt/GR (11 pav.), PtW/GR (12 pav.) ir PtMo/GR (13 pav.) katalizatorių didėjo. Taip pat Pt/GR katalizatoriaus atveju buvo stebimas ir anodinės smailės elektrodo potencialo verčių pasislinkimas į neigiamesnių verčių pusę. Anodinės smailės A srovės tankio vertės, išmatuotos ant PtW(1,6:1)/GR (12 pav. a) ir PtMo(43:1)/GR (13 pav. a) katalizatorių, nepertraukiamai ciklinant laike, didėjo, kai tuo tarpu srovės tankio vertės (smailė A), išmatuotos ant PtW(2,3:1)/GR, PtW(7,1:1)/GR (12 pav. b, c) ir PtMo(3:1)/GR (13 pav. c) katalizatorių stabilizavosi laike. Priešingai, išmatuotos srovės tankio vertės ant PtMo(7:1)/GR katalizatoriaus smailėje A, kuri siejama su tiesiogine NaBH₄ oksidacija, nepertraukiamai ciklinant laike, mažėjo (13 pav. b). Reikia pažymėti, kad išmatuotos natrio borohidrido oksidacijos srovės tankio vertės ant PtW/GR ir PtMo/GR katalizatorių yra ženkliai didesnės nei jos yra atitinkamai ant W/GR (12 pav.) ir Mo/GR (13 pav.).

14 paveiksle pateikiamos palyginamosios natrio borohidrido oksidacijos anodinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos ant W/GR (a), PtW/GR (a), Mo/GR (b) ir PtMo/GR (b) katalizatorių. Palyginimui taip pat pateikiamos ir Pt/GR katalizatoriaus anodinio skleidimo voltamperogramos (14 pav. a, b).



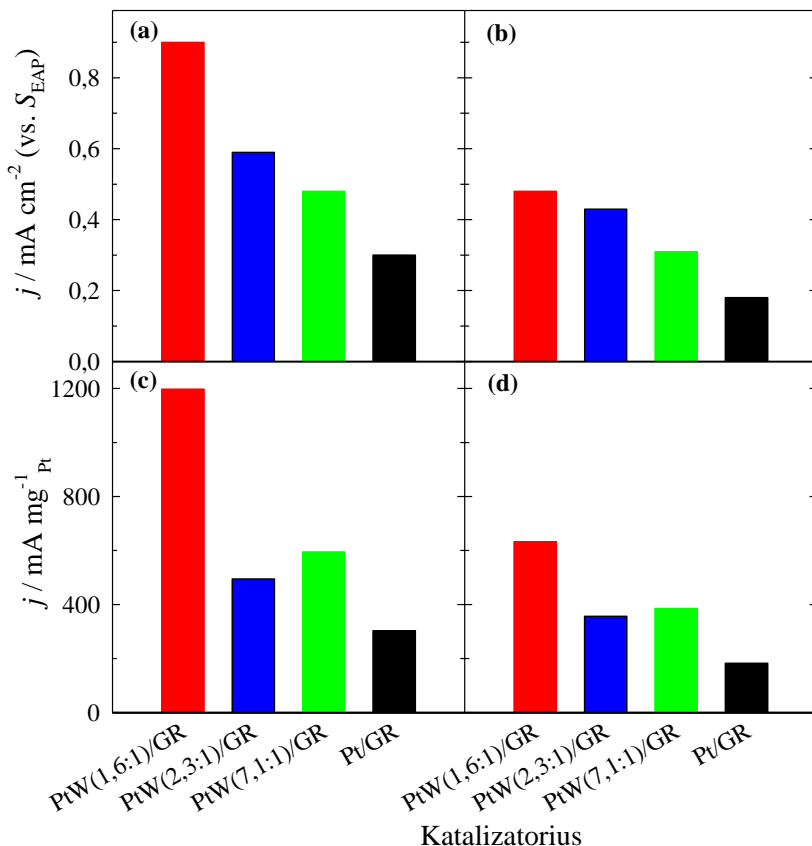
14 pav. Anodinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos ant Pt/GR (a, b), W/GR (a), PtW/GR (a), Mo/GR (a, b) ir PtMo/GR (b) katalizatorių 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, kai $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Kaip matyti iš 14a pav. pateiktų duomenų, NaBH_4 oksidacijos srovės tankio vertės anodinėje smailėje A0 yra išmatuotos, esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms ant PtW/GR katalizatorių, kuriuose Pt:W moliniai santykiai lygūs 2,3:1 ir 7,1:1, lyginant su vertėmis ant katalizatoriaus, kuriame Pt:W molinis santykis – 1,6:1, ir Pt/GR katalizatoriaus. Be to, srovės tankio vertės smailėje A0 yra 1,3, 1,2 ir 1,1 karto didesnės atitinkamai ant PtW(1,6:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR ir PtW(7,1:1)/GR katalizatorių nei Pt/GR katalizatoriaus. Srovės tankio vertės smailėje A maždaug 1,2 – 1,5 karto didesnės ant PtW/GR katalizatorių lyginant su Pt/GR katalizatoriumi ir žymiai didesnės, t.y. apie 81,2-101,1 karto už natrio borohidrido oksidacijos srovės tankio vertes ant W/GR katalizatoriaus (14 pav. a).

PtMo/GR katalizatorių atveju stebima panaši tendencija (14 pav. b). Didžiausios NaBH_4 oksidacijos srovės tankio vertės tiek smailėje A0, tiek smailėje A buvo išmatuotos ant PtMo/GR katalizatoriaus, kuriame Pt:Mo molinis santykis yra lygus 3:1. PtMo/GR katalizatorių atveju, išmatuotos natrio borohidrido oksidacijos srovės tankio vertės yra 22,7-31,9 kartų didesnės nei jos yra ant Mo/GR katalizatoriaus. Kaip buvo minėta anksčiau, susintetinti PtW/GR, PtMo/GR ir Pt/GR katalizatoriai pasižymi ženkliai didesniu elektrokataliziniu aktyvumu BOR negu grynai W/GR ar Mo/GR katalizatoriai. Kadangi NaBH_4 oksidacijos srovės tankio vertės, naudojant W/GR (14 pav. a) ir Mo/GR (14 pav. b) katalizatorius, yra labai menkos lyginant su vertėmis ant Pt/GR, PtW/GR ir PtMo/GR katalizatorių, tai galima teigti, jog padidėjęs PtW/GR ir PtMo/GR katalizatorių aktyvumas gali būti siejamas su Pt elektroninės struktūros pasikeitimu dėl W ir Mo buvimo [102-104].

Siekiant įvertinti tiriamų katalizatorių aktyvumą tarpusavyje, išmatuotos NaBH_4 oksidacijos srovės tankio vertės anodinėse smailėse A0 ir A buvo normalizuotos pagal nustatytą elektrochemiškai aktyvų Pt paviršiaus plotą (S_{EAP}) katalizatoriuose ir nusodintos Pt įkrovą kiekvienam katalizatoriui atskirai. Gauti duomenys pateikiami 15 paveiksle. Kaip matoma iš 15 paveiksle pateiktų rezultatų, PtW/GR katalizatoriai pasižymi ženkliai didesniu elektrokataliziniu aktyvumu BOR negu Pt/GR katalizatorius. Nors Pt/GR katalizatoriaus elektrochemiškai aktyvus plotas buvo atitinkamai apie 2,3, 1,6 ir 1,5 karto didesnis negu PtW(1,6:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR ir PtW(7,1:1)/GR katalizatorių, tačiau normalizuotos NaBH_4 oksidacijos srovės tankio vertės pagal S_{EAP} anodinėse smailėse A0 ir A yra atitinkamai 3,0, 1,8 ir 1,8 ir 2,7, 2,0 ir 2,1 karto didesnės atitinkamai ant PtW(1,6:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR ir PtW(7,1:1)/GR katalizatorių (15 paveikslo a ir b dalys). Srovės tankio vertės, perskaičiuotos pagal nusodintos Pt įkrovą katalizatoriuose yra 3,9, 1,5 ir 2,2 (smailė A0) ir 3,5, 1,6 ir 2,5 (smailė A) didesnės atitinkamai ant

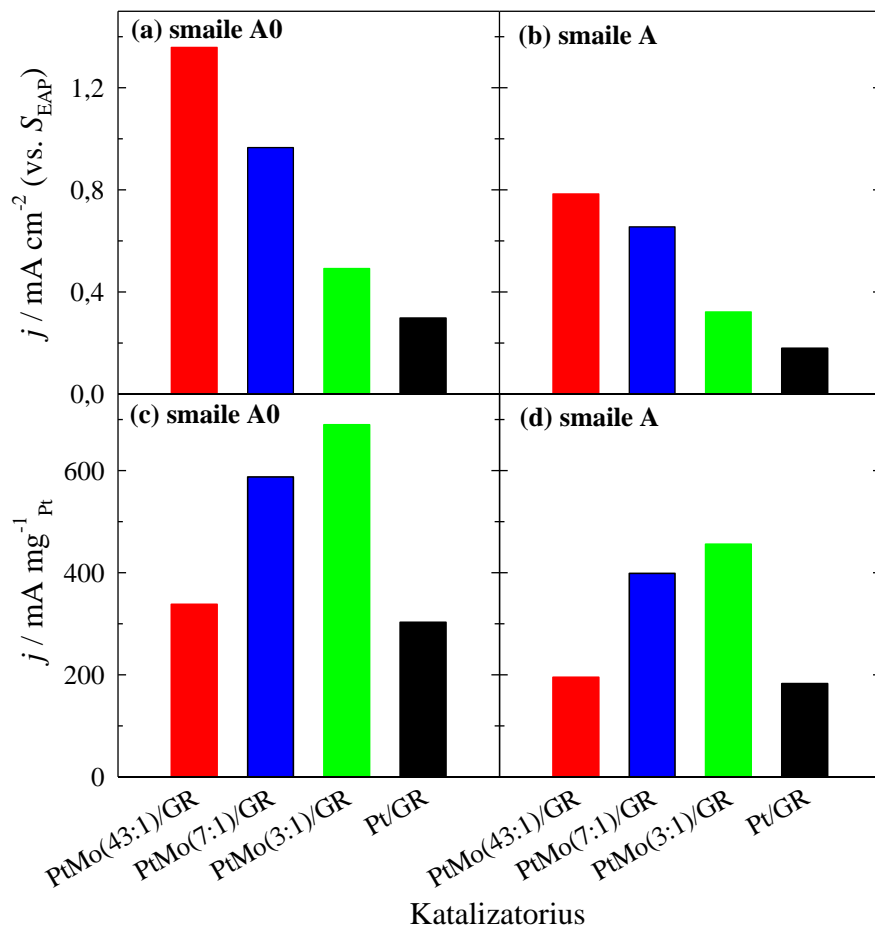
PtW(1,6:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR ir PtW(7,1:1)/GR katalizatorių lyginant su Pt/GR katalizatoriumi (15 paveikslo c ir d dalys). Didžiausiu specifiniu ir masės aktyvumu pasižymėjo PtW/GR katalizatorius, kuriame Pt:W molinis santykis yra 1,6:1.



15 pav. Stulpelinėse diagramose pateiktos srovės tankio vertės smailėse A0 (a, c) ir A (b, d), perskaičiuotos pagal elektrochemiškai aktyvų Pt plotą (a, b) ir pagal nusodintos Pt įkrovą (c, d) kiekvienam katalizatoriui atskirai, išmatuotos ant Pt/GR ir PtW/GR katalizatorių 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale.

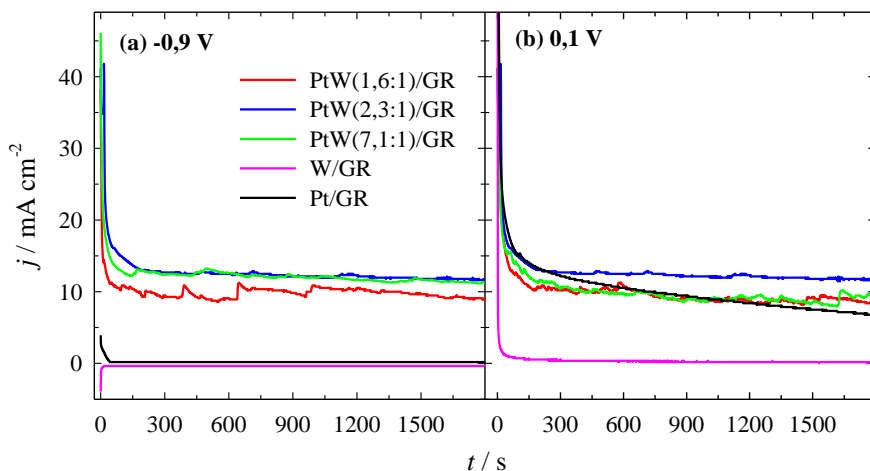
PtMo/GR katalizatorių atveju (16 pav.), didžiausiu specifiniu aktyvumu BOR pasižymėjo PtMo/GR katalizatorius, kuriame Pt:Mo molinis santykis yra 43:1, o didžiausiu masės aktyvumu BOR pasižymėjo PtMo/GR katalizatorius, kuriame Pt:Mo molinis santykis yra 3:1. Nors Pt/GR katalizatoriaus elektrochemiškai aktyvus plotas buvo atitinkamai apie 4,3, 3,5 ir 1,3 karto didesnis negu PtMo(43:1)/GR, PtMo(7:1)/GR ir PtMo(3:1)/GR katalizatorių, tačiau perskaičiuotos NaBH₄ oksidacijos srovės tankio vertės

pagal S_{EAP} anodinėse smailėse A0 ir A yra atitinkamai 4,6, 3,2 ir 1,6 ir 4,4, 3,7 ir 1,8 karto didesnės atitinkamai ant PtMo(43:1)/GR, PtMo(7:1)/GR ir PtMo(3:1)/GR katalizatorių nei jos yra ant Pt/GR katalizatoriaus (16 paveikslo a ir b dalys). Išmatuotos masės aktyvumo BOR vertės smailėje A0 yra apie 1,1, 1,9 ir 2,8 karto didesnės atitinkamai ant PtMo(43:1)/GR, PtMo(7:1)/GR ir PtMo(3:1)/GR katalizatorių, lyginant su Pt/GR katalizatoriumi (16 pav. c), o smailėje A masės aktyvumo BOR vertės yra apie 1,1, 2,2 ir 2,5 karto didesnės atitinkamai ant PtMo(43:1)/GR, PtMo(7:1)/GR ir PtMo(3:1)/GR katalizatorių nei jos yra ant Pt/GR katalizatoriaus (16 pav. d).

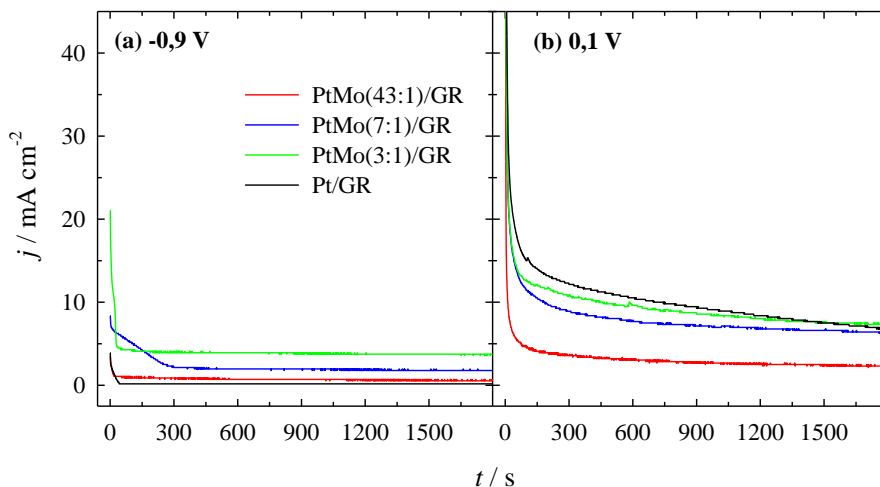


16 pav. Stulpelinėse diagramose pateiktos srovės tankio vertės smailėse A0 (a, c) ir A (b, d), perskaičiuotos pagal elektrochemiškai aktyvų Pt plotą (a, b) ir pagal nusodintos Pt įkrovą (c, d) kiekvienam katalizatoriui atskirai, išmatuotos ant Pt/GR ir PtMo/GR katalizatorių 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale.

Susintetintų Pt/GR, PtW/GR ir PtMo/GR katalizatorių stabilumas taip pat buvo tiriamas, taikant chronoamperometrijos metodą. Buvo užrašomos chronoamperogramos ant PtW/GR ir PtMo/GR katalizatorių 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, esant pastovioms elektrodo potencialo vėrtėms -0,9 V ir 0,1 V ir $t = 1800$ s. 17 paveiksle pavaizduotos chronoamperogramos, išmatuotos ant Pt/GR, W/GR ir PtW/GR katalizatorių, o 18 paveiksle pateiktos chronoamperogramos, išmatuotos ant Pt/GR, Mo/GR ir PtMo/GR katalizatorių.



17 pav. Chronoamperogramos, užrašytos ant Pt/GR ir PtW/GR katalizatorių 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, esant pastovioms elektrodo potencialo vėrtėms atitinkamai -0,9 V (a) ir 0,1 V (b), kai $t = 1800$ s.



18 pav. Chronoamperogramos, užrašytos ant Pt/GR ir PtMo/GR katalizatorių 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, esant pastovioms elektrodo potencialo vėrtėms atitinkamai -0,9 V (a) ir 0,1 V (b), kai $t = 1800$ s.

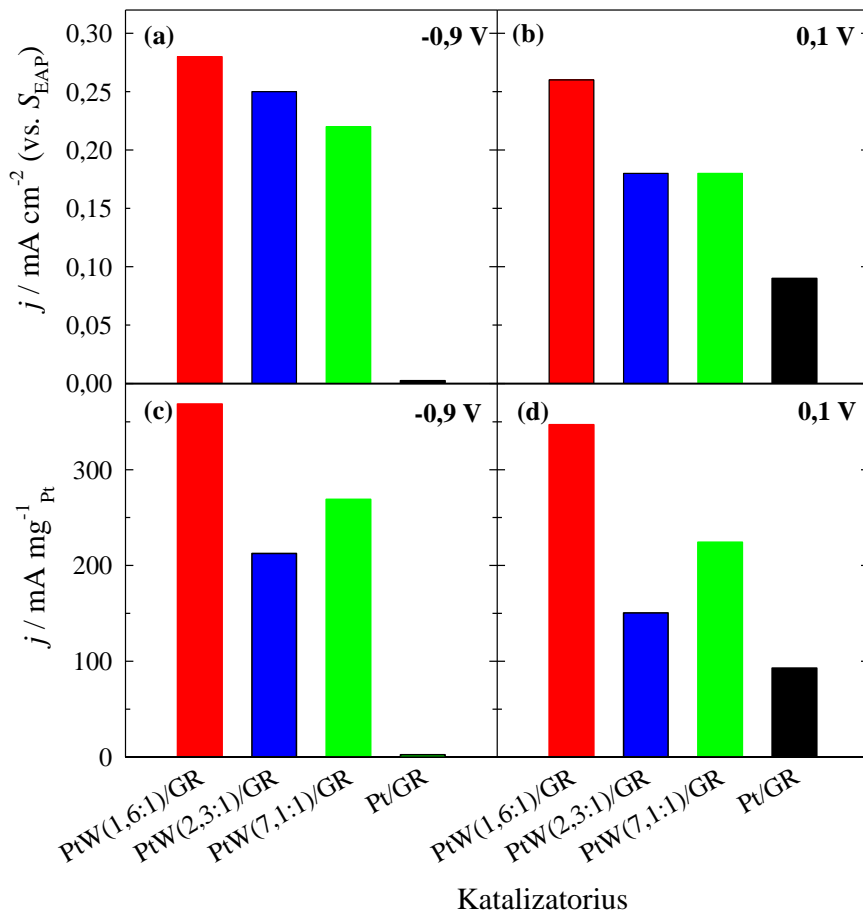
Matyti, kad užrašytose chronoamperogramose tiek ant Pt/GR, W/GR ir Mo/GR, tiek ant PtW/GR ir PtMo/GR katalizatorių stebimas srovės tankio verčių mažėjimas laike, tačiau vėliau jos stabilizuojasi (17 ir 18 pav.). Verta pabrėžti, jog išmatuotos srovės tankio vertės ($t = 1800$ s) ant PtW/GR katalizatorių, esant pastoviai elektrodo potencialo vertei $-0,9$ V, yra žymiai didesnės negu jos yra ant Pt/GR ir W/GR (17 pav. a). Srovės tankio vertės yra apie 51, 65 ir 62 kartus didesnės ant PtW(1,6:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR ir PtW(7,1:1)/GR katalizatorių lyginant su Pt/GR katalizatoriumi (17 paveikslo a dalis), o esant pastoviai elektrodo potencialo vertei $0,1$ V, srovės tankio vertės, išmatuotos ant PtW(1,6:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR ir PtW(7,1:1)/GR katalizatorių yra apie 1,3, 1,7 ir 1,4 karto didesnės negu Pt/GR katalizatoriaus (17 paveikslo b dalis).

PtMo/GR katalizatorių atveju (18 pav.), stebima panaši tendencija. Matome, kad išmatuotos srovės tankio vertės ant visų tiriamų PtMo/GR katalizatorių, esant elektrodo potencialo vertėms $-0,9$ ir $0,1$ V, mažėja laike, tačiau eksperimento pabaigoje, kai $t = 1800$ s, jos stabilizuojasi (18 pav.).

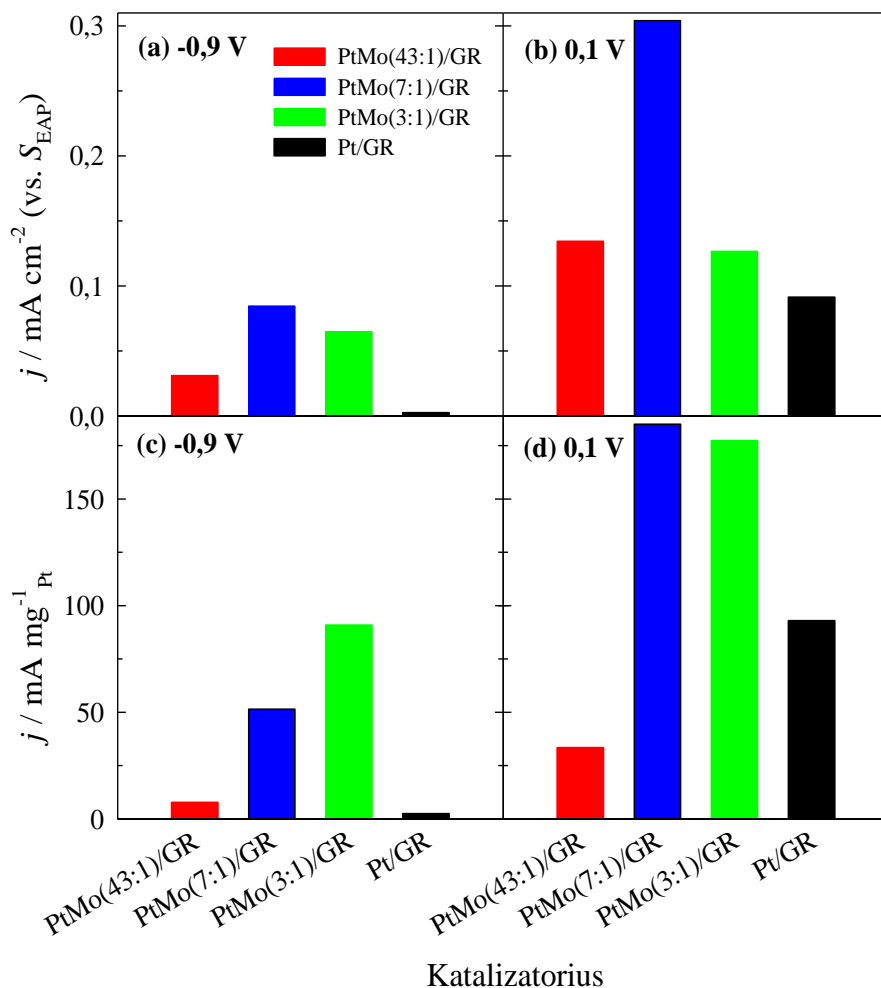
PtW/GR ir PtMo/GR katalizatorių specifinis ir masės aktyvumai BOR pavaizduoti 19 ir 20 paveiksluose. Pagal elektrochemiškai aktyvų Pt paviršiaus plotą normalizuotos NaBH_4 oksidacijos srovės tankio vertės, esant $E = -0,9$ V ir $0,1$ V, yra 115, 106 ir 90 ir 2,9, 2,8 ir 2,0 kartų didesnės atitinkamai ant PtW(1,6:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR ir PtW(7:1)/GR katalizatorių negu jos yra ant Pt/GR katalizatoriaus (19 paveikslo a ir b dalys). Tuo tarpu masės aktyvumas BOR, esant $-0,9$ V ir $0,1$ V, yra apie 151, 87 ir 111 ir apie 3,7, 2,3 ir 2,4 karto didesnis ant PtW(1,6:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR ir PtW(7:1)/GR lyginant su Pt/GR katalizatoriaus masės aktyvumo vertėmis (19 paveikslo c ir d dalys).

Kaip matyti iš pateiktų rezultatų 20 pav., PtMo/GR katalizatoriai pasižymi ženkliai didesniu specifiniu ir masės aktyvumu BOR lyginant su Pt/GR katalizatoriumi. Nors S_{EAP} vertės Pt/GR katalizatoriuje yra apie 2,2-7,3 karto didesnės nei jos yra ant PtMo/GR, specifinio aktyvumo vertės ant PtMo/GR katalizatorių, esant $-0,9$ ir $0,1$ V, yra apie 1,9-5,0 karto didesnės lyginant su Pt/GR (20 pav. a, b). Masės aktyvumo vertės, išmatuotos, esant $-0,9$ ir $0,1$ V ant PtMo/GR katalizatorių yra atitinkami 1,6 ir 1,1-2,9 karto didesnės nei jos yra ant Pt/GR.

Susintetinti PtW/GR and PtMo/GR katalizatoriai, turintys skirtingus Pt:W and Pt:Mo molinius santykius, pasižymi ženkliai didesniu elektrokataliziniu aktyvumu NaBH_4 oksidacijos reakcijai lyginant su Pt/GR katalizatoriumi.



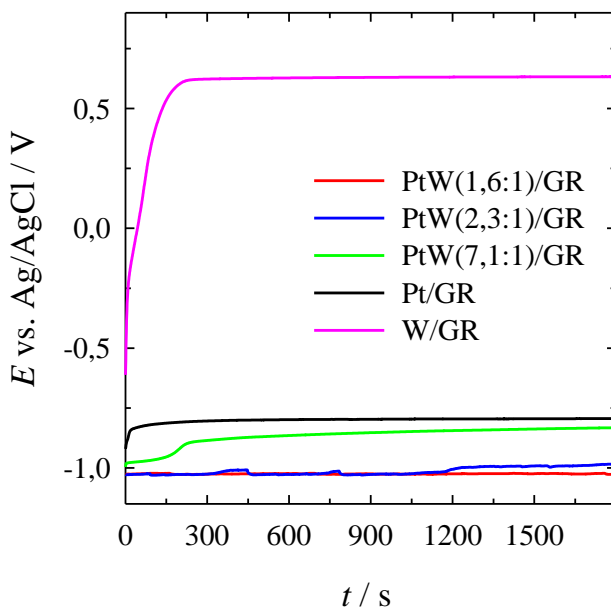
19 pav. Stulpelinėse diagramose pateiktos specifinio aktyvumo (a, b) ir masės aktyvumo (c, d) vertės, užrašytos ant Pt/GR ir PtW/GR katalizatorių 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, esant pastovioms elektrodo potencialo vertėms atitinkamai -0,9 V (a, c) ir 0,1 V (b, d), kai $t = 1800$ s.



20 pav. Stulpelinėse diagramose pateiktos specifinio aktyvumo (a, b) ir masės aktyvumo (c, d) vertės, užrašytos ant Pt/GR ir PtMo/GR katalizatorių 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, esant pastovioms elektrodo potencialo vertėms atitinkamai -0,9 V (a, c) ir 0,1 V (b, d), kai $t = 1800$ s.

Chronopotenciometrijos matavimai buvo atlikti, norint nustatyti katalizatorių stabilumą, poliarizuojant elektroda. Buvo užrašomos chronopotenciogramos ant tiriamų katalizatorių 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, esant pastoviai srovės tankio vertei - 2 mA cm⁻² ir trukmei 1800 s (21 pav.). Išmatuotos W/GR, Pt/GR, PtW(7,1:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR ir PtW(1,6:1)/GR katalizatorių atviros grandinės potencialo vertės yra atitinkamai lygios -0,612, -0,920, -0,996, -1,029 ir -1,027 V vs. Ag/AgCl. Verta pažymėti, jog atviros grandinės potencialo vertės, išmatuotos ant Pt/GR

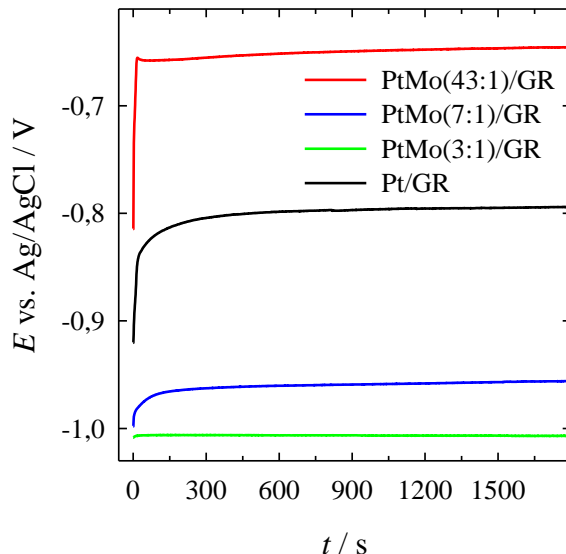
ir PtW/GR katalizatorių, buvo apie 0,3-0,4 V neigiamesnės negu W/GR. Eksperimento pabaigoje ($t = 1800$ s) išmatuotos elektrodo potencialo vertės ant Pt/GR ir PtW/GR katalizatorių buvo 1,4-1,6 V neigiamesnės negu W/GR katalizatoriaus (21 pav.). Tai parodo, kad reikalingas viršitampis BH_4^- jonų oksidacijos reakcijai vykti yra mažesnis ant Pt/GR ir PtW/GR katalizatorių negu ant W/GR katalizatoriaus.



21 pav. Pt/GR, W/GR ir PtW/GR katalizatorių chronopotenciogramos, užrašytos 0,05 M NaBH_4 + 1 M NaOH tirpale, kai $j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$, $t = 1800$ s.

Elektrodo potencialo verčių skirtumas tarp atviros grandinės potencialo ir potencialo, išmatuoto, esant pastoviai srovės tankio vertei, nusako katalizatorių aktyvumą bei stabilumą. Mažesnis šių elektrodo potencialo verčių skirtumas nusako didesnę katalizatoriaus aktyvumą. Nustatyta, kad mažiausias elektrodo potencialo verčių skirtumas tarp potencialo atviros grandinės sąlygomis ir stacionarios elektrodo potencialo vertės yra PtW(1,6:1)/GR katalizatoriaus atveju ir yra lygus 0,007 V, nusakantis didesnę šio katalizatoriaus aktyvumą, lyginant su kitais katalizatoriais. PtW(2,3:1)/GR, Pt/GR, PtW(7:1)/GR ir W/GR katalizatorių atveju šis potencialo verčių skirtumas yra atitinkamai lygus 0,044 V, 0,126 V, 0,164 V ir 1,245 V. Matyti, kad Pt/GR ir PtW/GR katalizatoriai pasižymi geresnėmis chronopotenciometrinėmis savybėmis nei W/GR.

22 paveiksle pateiktos chronopotenciogramos, išmatuotos ant tiriamų PtMo/GR ir Pt/GR katalizatorių, esant pastoviai srovės tankio vertei - 2 mA cm⁻² ir trukmei 1800 s.



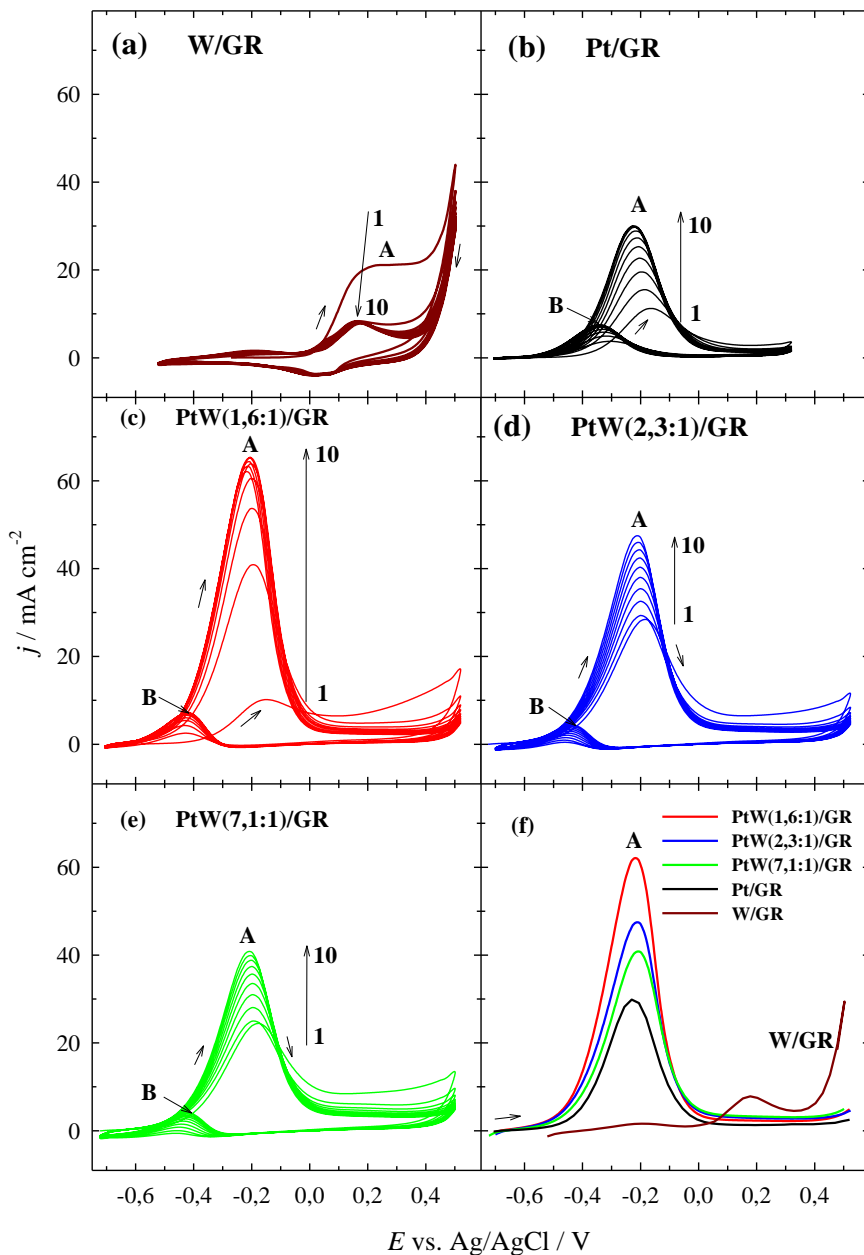
22 pav. Pt/GR ir PtMo/GR katalizatorių chronopotenciogramos, užrašytos 0,05 M NaBH₄ + 1 M NaOH tirpale, kai $j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$, $t = 1800 \text{ s}$.

Taip pat stebima panaši tendencija - išmatuotas mažiausias elektrodo potencialo verčių skirtumas tarp potencialo atviros grandinės sąlygomis ir stacionarios elektrodo potencialo vertės yra PtMo(3:1)/GR katalizatoriaus atveju ir yra lygus 0,0017 V, kas rodo didesnę šio katalizatoriaus aktyvumą. PtMo(7:1)/GR, Pt/GR ir PtMo(43:1)/GR katalizatorių atveju šis potencialų skirtumas yra lygus atitinkamai 0,0421 V, 0,1263 V ir 0,1691 V.

3.1.3. Metanolio oksidacijos ant PtW/GR nanokompozitų tyrimas

Gautų katalizatorių efektyvumas metanolio oksidacijos reakcijai buvo tyrinėjamas, naudojant ciklinės voltamperometrijos metodą, kai metanolio oksidacija vyksta šarminėje terpėje. Paveiksle 23 pavaizduotos W/GR (a), Pt/GR (b), PtW(1,6:1)/GR (c), PtW(2,3:1)/GR (d) ir PtW(7,1:1)/GR (e) katalizatorių voltamperogramos, gautos atlikus matavimus 1 M CH₃OH + 1 M NaOH tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s⁻¹ greičiu. Supaprastinant paveikslo 23 f dalyje pateiktos anodinio skleidimo voltamperogramos ant tiriamų katalizatorių. Paveiksle 23 matoma, jog visuose CV grafikuose išryškėja dvi tipinės anodinės smailės, skleidžiant elektrodo potencialą į anodinę (smailė A) ir katodinę (smailė B) puses. Šios

anodinės smailės atspindi įvairių alkoholių (metanolio, etanolio) elektrooksidacijos procesą [105].



23 pav. W/GR (a), Pt/GR (b), PtW(1,6:1)/GR (c), PtW(2,3:1)/GR (d) ir PtW(7,1:1)/GR (e) CVs, užrašytos 1 M CH_3OH + 1 M NaOH tirpale, kai $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. (f) Anodinio skleidimo voltamperogramos (10 ciklai), užrašytos ant tų pačių katalizatorių.

Skleidžiant elektrodo potencialą į teigiamesnių verčių pusę, išryškėjusi anodinė smailė A gali būti siejama su metanolio oksidacija, o skleidžiant elektrodo potencialą į katodinę pusę, išryškėjusi anodinė smailė B gali būti siejama oksidacija adsorbuotų tarpinių produktų, susidariusių prieš tai vykusios metanolio oksidacijos ant tiriamų katalizatorių metu. Reikia pažymėti, kad Pt/GR ir PtW/GR katalizatorių atveju, grįžtamoji anodinė smailė B yra daug mažesnė nei tiesioginės metanolio oksidacijos smailė A.

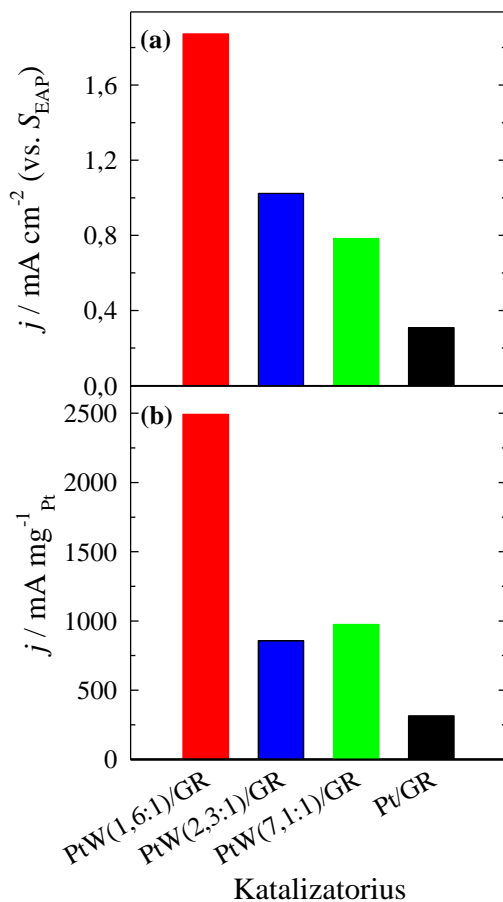
Nepertraukiamai ciklinant laike, matyti, kad išmatuotos srovės tankio vertės ant W/GR katalizatoriaus (paveikslas 23 a dalis) žymiai sumažėja (iškart po pirmo ciklo) nuo 20 mA cm^{-2} iki $7,8 \text{ mA cm}^{-2}$. Priešingai, metanolio oksidacijos srovės tankio vertės, išmatuotos ant Pt/GR (pav. 23b) ir PtW/GR (pav. 23c-e) katalizatorių, didėja su ciklų skaičiumi ir priklauso nuo Pt:W molinio santykio katalizatoriuose. Be to, metanolio oksidacija ant W/GR katalizatoriaus prasideda, esant teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms $\sim 0,057 \text{ V}$ ir yra $\sim 0,5 \text{ V}$ teigiamesnės lyginant su Pt/GR ar PtW/GR ($\sim -0,45 \text{ V}$) katalizatoriais (pav. 23f). Kadangi metanolio oksidacija prasideda, esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms, todėl šiai reakcijai vykti reikalingas daug mažesnis viršvoltažis ir tokiu būdu metanolio oksidacija ant Pt/GR ar PtW/GR katalizatorių vyksta daug lengviau. Todėl Pt/GR ar PtW/GR katalizatoriai, turintys skirtingus Pt:W molinius santykius, yra aktyvesni metanolio oksidacijos reakcijoje lyginant su W/GR katalizatoriumi.

Tiriamų katalizatorių stabilizuotos anodinio skleidimo voltamperogramos pateiktos pav. 23f dalyje parodo, jog didžiausias srovės tankis buvo išmatuotas ant PtW/GR katalizatoriaus, kuriame nusodintos Pt įkrova yra mažiausia ir lygi $24,7 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, o Pt:W molinis santykis yra 1,6:1. Išmatuotos srovės tankio vertės smailėje A ant PtW(1,6:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR ir PtW(7,1:1)/GR katalizatorių yra atitinkamai apie 2,1, 1,6 ir 1,4 kartus didesnės negu jos yra ant Pt/GR katalizatoriaus ir žymiai didesnės, t.y. apie 7,8, 6,0 ir 5,2 kartus, už metanolio oksidacijos srovės tankio vertes ant W/GR katalizatoriaus. Padidėjęs PtW/GR katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas gali būti siejamas su Pt elektroninės struktūros pokyčiais dėl W buvimo [106-108].

Anodinės smailės A srovės tankio verčių (j_A) santykis su anodinės smailės B srovės tankio vertėmis (j_B) – j_A/j_B yra dydis, nusakantis katalizatoriaus toleranciją apnuodijimui dėl susidariusių bei adsorbuotų ant elektrodo paviršiaus tarpinių metanolio oksidacijos darinių [109,110]. Šis santykis j_A/j_B yra lygus 8,7, 10,9, 9,8 ir 4,1 atitinkamai šioms PtW(1,6:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR, PtW(7,1:1)/GR ir Pt/GR katalizatoriams. Didesnis j_A/j_B santykis parodo daug efektyvesnę metanolio oksidaciją, skleidžiant elektrodo

potencialą į teigiamesnių verčių pusę ir susidarant nedideliems tarpinių produktų kiekiams [109,110]. Be to, visų PtW/GR katalizatorių j_A/j_B santykis yra apie 2 kartus didesnis negu Pt/GR katalizatoriaus, t.y. PtW/GR katalizatoriai yra efektyvesni metanolio oksidacijos reakcijai šarminėje terpėje.

Taip pat buvo įvertintas Pt/GR ir PtW/GR katalizatorių specifinis ir masės aktyvumas, perskaičiuojant išmatuotas metanolio oksidacijos srovės tankio vertes smailėje A pagal elektrochemiškai aktyvų Pt paviršiaus plotą (24 pav. a) ir nusodintos Pt įkrovą (24 pav. b) kiekvienam katalizatoriui atskirai.

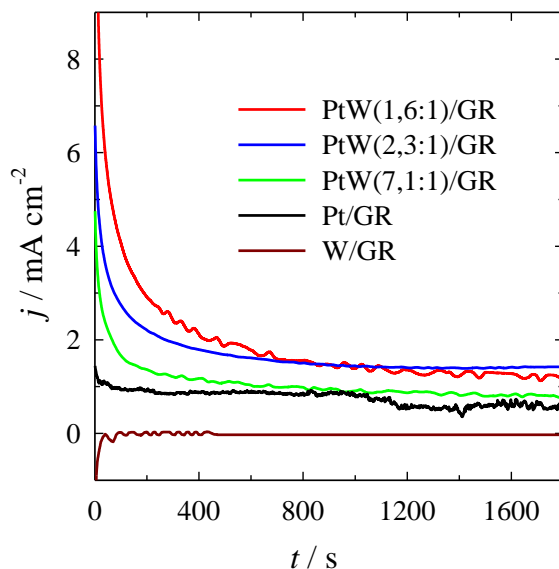


24 pav. Pt/GR, PtW(1,6:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR ir PtW(7:1)/GR katalizatorių srovės tankio vertės, normalizuotos pagal S_{EAP} (a) ir Pt įkrovą (b) kiekvienam katalizatoriui atskirai. Matavimai atlikti 1 M CH_3OH + 1 M NaOH tirpale, kai $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

24 paveiksle pateikti duomenys rodo, jog visi PtW/GR katalizatoriai su skirtingais Pt:W moliniais santykiais buvo efektyvesni už Pt/GR katalizatorių,

lyginant specifinį ir masės aktyvumą. Laikant, jog Pt/GR katalizatorius turi apie 2,3, 1,6 ir 1,4 karto didesnę aktyvų paviršiaus plotą negu PtW(1,6:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR ir PtW(7,1:1)/GR katalizatoriai, gauta, jog normalizavus metanolio oksidacijos srovės tankio vertes smailėje A pagal S_{EAP} , jos yra apie 4,6, 2,6 ir 2,0 karto didesnės negu Pt/GR katalizatoriaus (paveikslas 24 a dalis). Taip pat PtW(1,6:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR ir PtW(7,1:1)/GR katalizatorių masės aktyvumas yra apie 6,1, 2,1 ir 2,4 kartus didesnis negu Pt/GR katalizatoriaus (24 paveikslas b dalis).

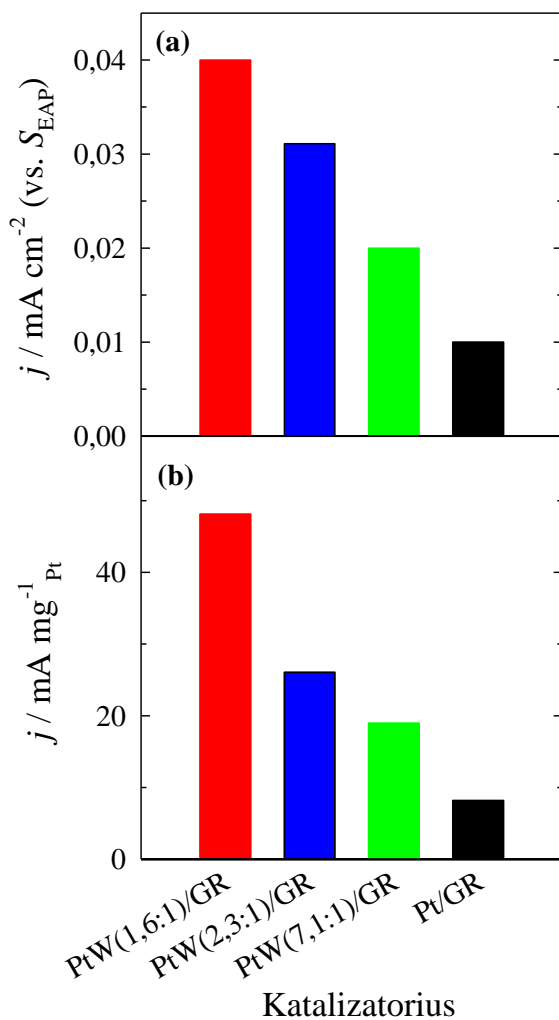
Susintetintų katalizatorių stabilumas metanolio oksidacijos reakcijoje buvo tirtas chronoamperometrijos metodu. 25 paveiksle pateiktos Pt/GR, W/GR ir PtW/GR katalizatorių chronoamperogramos, išmatuotos 1 M CH_3OH + 1 M NaOH tirpale, esant pastoviai elektrodo potencialo vertei -0,2 V ir trukmei – 1800 s. Pateiktose chronoamperogramose stebimas srovės tankio verčių mažėjimas metanolio oksidacijos metu. Srovės tankio verčių mažėjimą laike galima paaiškinti tuo, jog vykstant metanolio oksidacijos reakcijai susidaro tarpiniai produktai (kaip CO_{ads} , CHO_{ads} ir t.t.) [111], kurie apnuodija katalizatorių.



25 pav. W/GR, Pt/GR, PtW(1,6:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR ir PtW(7,1:1)/GR katalizatorių chronoamperogramos, užrašytos 1 M CH_3OH + 1 M NaOH tirpale, kai $E = -0,2$ V, $t = 1800$ s.

Išmatuotos srovės tankio vertės, nusistovėjusios per 1800 s, poliarizuojant elektroda, esant -0,2 V, yra ženkliai didesnės ant tiriamų PtW/GR katalizatorių nei jos yra ant Pt/GR ir W/GR katalizatorių.

Eksperimento pabaigoje ($t = 1800$ s) išmatuotos metanolio oksidacijos srovės tankio vertės yra apie 2,0, 2,4 ir 1,3 karto didesnės ant PtW/GR katalizatorių, kuriuose Pt:W molinis santykis yra atitinkamai 1,6:1, 2,3:1 ir 7,1:1, nei jos yra išmatuotos ant Pt/GR katalizatoriaus. Tai rodo didesnę PtW/GR katalizatorių elektrokatalizinę aktyvumą ir stabilumą metanolio oksidacijos reakcijai (25 paveikslas). 26 paveiksle pateiktos normalizuotos metanolio oksidacijos srovės tankio vertės normalizuotos pagal S_{EAP} (a) ir Pt įkrovą (b) gautos atlikus chronoamperometrinius matavimus.

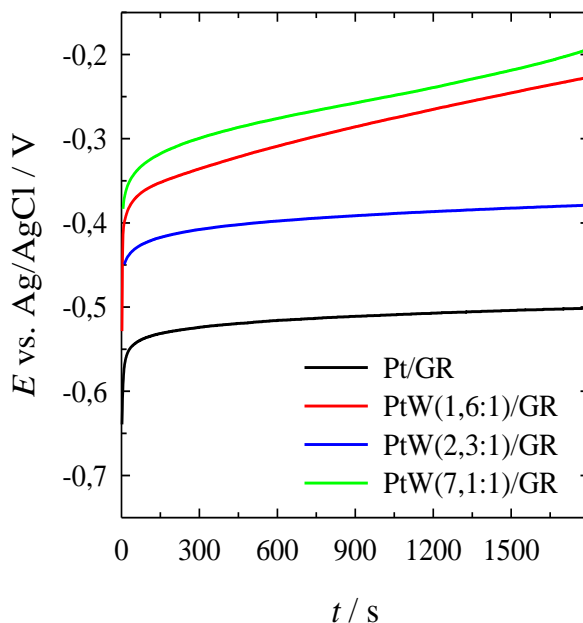


26 pav. Stulpelinėse diagramose pateiktos specifinio aktyvumo (a) ir masės aktyvumo (b) vertės, užrašytos ant Pt/GR ir PtW/GR katalizatorių 1 M $\text{CH}_3\text{OH} + 1$ M NaOH tirpale, kai $E = -0,2$ V $t = 1800$ s.

Taip pat PtW/GR katalizatorių specifinis aktyvumas buvo apie 2,0-4,6 karto didesnis, o masės aktyvumas buvo apie 2,1-6,1 karto didesnis negu

Pt/GR katalizatoriaus (26 pav.). Reikia pažymėti, kad tiek specifinis, tiek masės aktyvumas priklauso nuo Pt:W molinio santykio katalizatoriuose. Didžiausios išmatuotos tiek specifinio, tiek masės aktyvumo vertės buvo ant katalizatoriaus, kuriame Pt:W molinis santykis yra 1,6:1. Šis katalizatorius pasižymi apie 4,5 ir 5,9 karto didesniu atitinkamai specifiniu ir masės aktyvumu, lyginant su Pt/GR katalizatoriumi. PtW(1,6:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR ir PtW(7,1:1)/GR katalizatoriai, pasižymi didesniu elektrokataliniu aktyvumu ir geresniu stabilumu metanolio oksidacijos reakcijai negu Pt/GR ar W/GR katalizatoriai.

27 pav. pateiktos išmatuotos chronopotenciogramos ant Pt/GR ir PtW/GR katalizatorių 1 M CH₃OH + 1 M NaOH tirpale, esant pastoviai srovės tankio vertei 2 mA cm⁻².



27 pav. Pt/GR ir PtW/GR katalizatorių chronopotenciogramos, užrašytos 1 M CH₃OH + 1 M NaOH tirpale, kai $j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$, $t = 1800 \text{ s}$.

PtW(2,3:1)/GR katalizatoriaus atveju skirtumas tarp nusistovėjusio elektrodo potencialo, kai $t = 1800 \text{ s}$, ir pradinio elektrodo potencialo yra mažiausias ir lygus 0,07 V, kai tuo tarpu, potencialų skirtumo vertės PtW(7,1:1)/GR, Pt/GR ir PtW(1,6:1)/GR katalizatorių atveju atitinkamai yra 0,19 V, 0,138 V ir 0,302 V (27 pav.). Matyti, kad PtW/GR katalizatoriai pasižymi didesniu stabilumu nei Pt/GR katalizatorius.

3.2. PtCoM/grafeno (M = Mn, Ru, Mo) nanokompozitų formavimas ir savybių tyrimas

3.2.1. PtCoMn/GR, PtCoRu/GR ir PtCoMo/GR nanokompozitų sintezė ir apibūdinimas

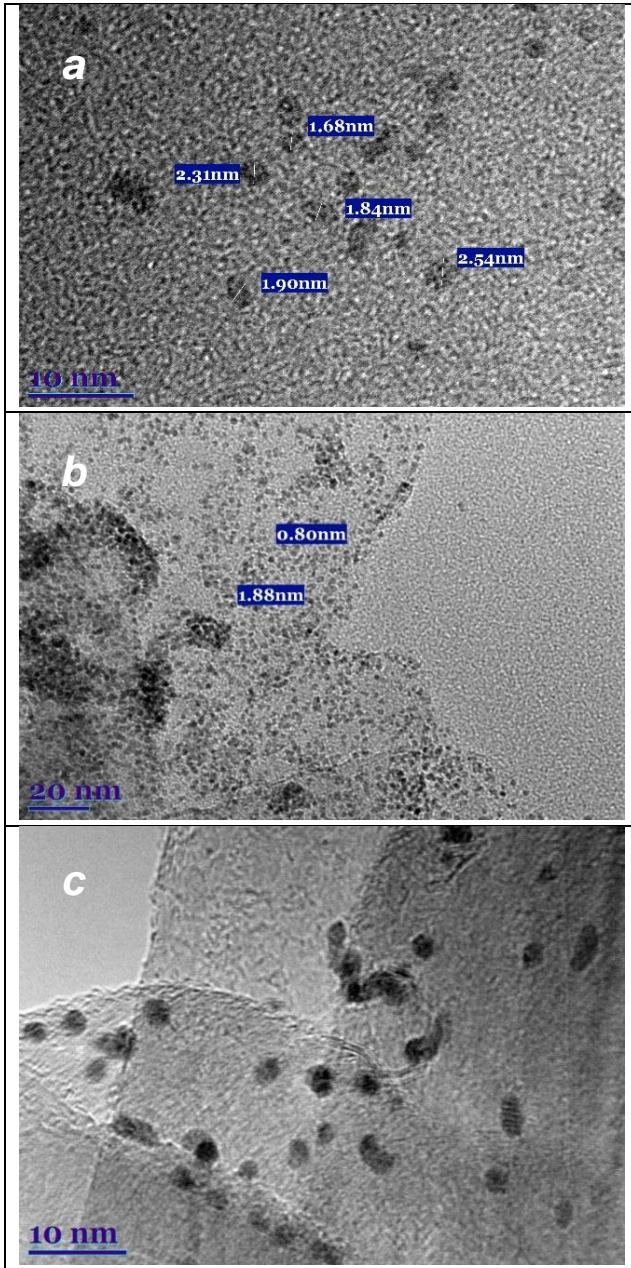
Taip pat šiame darbe buvo susintetinti trinariai nanokompozitai - PtCoM/GR (M = Ru, Co, Mn). Šių trinarių nanokompozitų sintezei buvo naudojami reakcijos mišiniai, kuriuose H_2PtCl_6 ir $CoCl_2$ koncentracijos buvo vienodos, o skyrėsi tik $RuCl_3$, Na_2MoO_4 ir $MnCl_2$ koncentracijos (žr. psl. 27). Sintezė buvo vykdoma 170 °C temperatūroje 30 min. Nustatyta susintetintų trinarių nanokompozitų sudėtis pateikta 5 lentelėje.

5 lentelė. Susintetintų PtCoMn/GR, PtCoRu/GR ir PtCoMo/Ru katalizatorių sudėtis, nustatyta ICP-OES metodu, ir nustatytas elektrochemiškai aktyvus Pt paviršiaus plotas katalizatoriuose.

Katalizatorius	Pt:Co:M molinis santykis	Pt įkrova, $\mu g\ cm^{-2}$	S_{EAP} , cm^2	S_{EAP} , $m^2\ g^{-1}$
PtCoMn/GR	1:3:1	103,8	11,6	160,0
PtCoRu/GR	1:2:2	183,2	3,9	31,9
PtCoMo/GR	7:2:1	83,8	3,8	64,5
Pt/GR	1:0:0	73,0	5,2	102,5

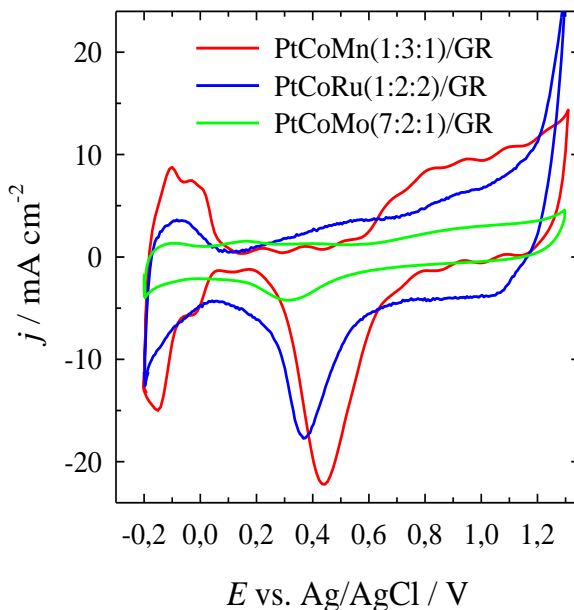
Kaip matyti iš pateiktų rezultatų 5 lentelėje, buvo susintetinti PtCoMn/GR ir PtCoRu/GR katalizatoriai, kuriuose Pt:Co:Mn ir Pt:Co:Ru moliniai santykiai yra lygūs atitinkamai 1:3:1 ir 1:2:2. PtCoMo/GR katalizatoriaus atveju, Pt:Co:Mo molinis santykis buvo 7:2:1. 28 paveiksle pateiktos PtCoMn/GR (a), PtCoRu/GR (b) ir PtCoMo/GR (c) katalizatorių TEM nuotraukos. Kaip matyti, nusodintos Pt nanodalelės katalizatoriuose yra 1-3 nm dydžio (28 pav.) bei tolygiai pasiskirsčiusios ant grafeno miltelių pagrindo. Nustatyta Pt įkrova PtCoMn/GR, PtCoRu/GR ir PtCoMo/GR katalizatoriuose yra atitinkamai 103,8, 183,2 ir 83,8 $\mu g\ cm^{-2}$.

Elektrochemiškai aktyvus Pt paviršiaus plotas trinariuose katalizatoriuose buvo nustatytas iš PtCoMn/GR, PtCoRu/GR ir PtCoMo/GR katalizatorių ciklinių voltamperogramų, užrašytų deaeruatame 0,5 M H_2SO_4 tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s^{-1} greičiu ir apskaičiuojant krūvį, susijusį su vandenilio adsorbcija ant Pt paviršiaus (220 $\mu C\ cm^{-2}$).



28 pav. PtCoMn(1:3:1)/GR (a), PtCoRu(1:2:2)/GR (b) ir PtCoMo/GR (c) katalizatorių TEM nuotraukos.

10 paveiksle pateiktos CVs, užrašytos ant PtCoMn(1:3:1)/GR (a), PtCoRu(1:2:2)/GR (a) ir PtCoMo(7:2:1)/GR (b) katalizatorių, o apibendrinti rezultatai pateikti 5 lentelėje.



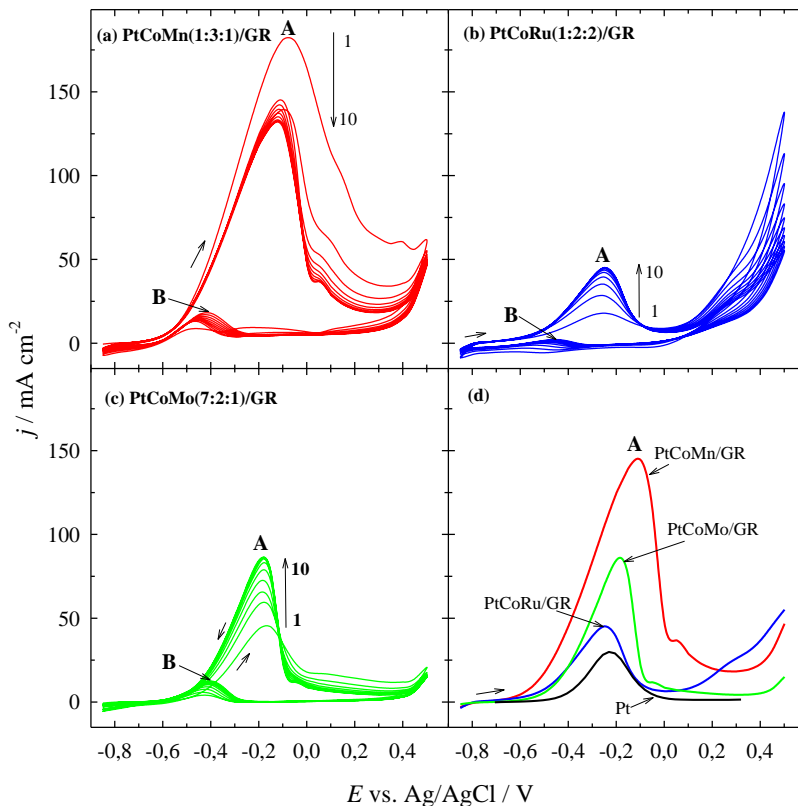
29 pav. PtCoMn(1:3:1)/GR, PtCoRu(1:2:2)/GR ir PtCoMo(7:2:1)/GR katalizatorių CVs, užrašytos 0,5 M H₂SO₄ tirpale, kai $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Didžiausia Pt S_{EAP} vertė buvo nustatyta PtCoMn/GR katalizatoriuje - 11,6 cm² ir kuri yra apie 2,2, 2,9 ir 3,1 karto didesnė, lyginant atitinkamai su Pt/GR, PtCoRu/GR ir PtCoMo/GR katalizatorių elektrochemiškai aktyviu Pt paviršiaus ploto vertėmis (5 lentelė).

3.2.2. Metanolio oksidacijos ant PtCoMn/GR, PtCoRu/GR ir PtCoMo/GR nanokompozitų tyrimas

PtCoMn/GR, PtCoRu/GR ir PtCoMo/GR katalizatorių aktyvumas buvo įvertintas metanolio oksidacijos reakcijai. 30 paveiksle pateikiamos CVs, užrašytos ant PtCoMn(1:3:1)/GR (a), PtCoRu(1:2:2)/GR (b) ir PtCoMo(7:2:1)/GR (c) 1 M CH₃OH + 1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s⁻¹ greičiu. Išmatuotose CVs ant PtCoMn(1:3:1)/GR, PtCoRu(1:2:2)/GR ir PtCoMo(7:2:1)/GR katalizatorių išryškėja anodinė smailė A, siejama su tiesiogine metanolio oksidacija, ir skleidžiant elektrodo potencialą į neigiamesnių verčių pusę, stebima nedidelė smailė B, siejama su adsorbuotų tarpinių produktų, susidariusių prieš tai

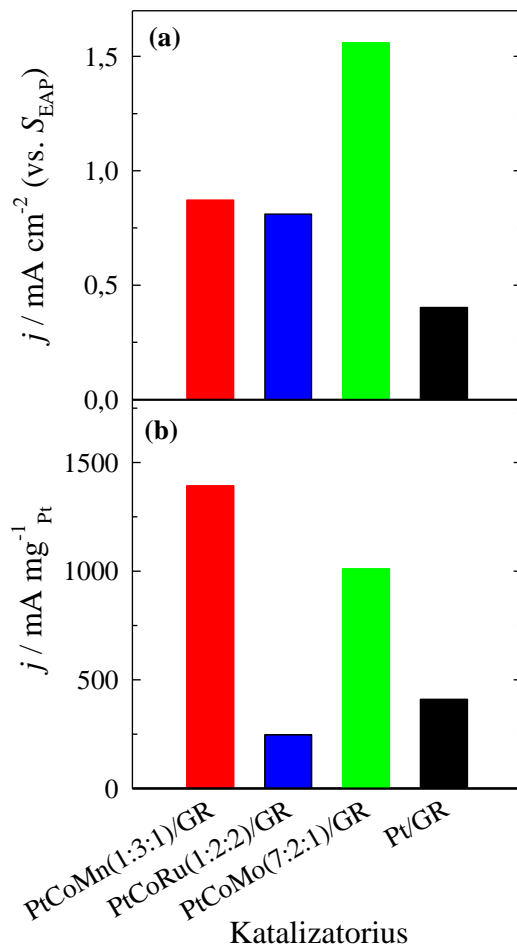
vykusios metanolio oksidacijos metu, oksidacija (30 pav. a-c). 30 pav. f pateiktos palyginamosios anodinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos ant Pt/GR, PtCoMn(1:3:1)/GR, PtCoRu(1:2:2)/GR ir PtCoMo(7:2:1)/GR katalizatorių.



30 pav. PtCoMn(1:3:1)/GR (a), PtCoRu(1:2:2)/GR (b) ir PtCoMo(7:2:1)/GR (c) katalizatorių CVs, užrašytos 1 M CH₃OH + 1 M NaOH tirpale, kai $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

PtCoMn(1:3:1)/GR katalizatoriaus atveju, nepertraukiamai ciklinant laike, išmatuotos metanolio oksidacijos srovės tankio vertės mažėja, tačiau vėliau stabilizuojasi, kas rodo, kad katalizatorius išlieka stabilus laike, nedegraduoją. Priešingai, metanolio oksidacijos srovės tankio vertės, išmatuotos ant Pt/GR (pav. 23b), PtCoRu(1:2:2)/GR ir PtCoMo(7:2:1)/GR katalizatorių (30 pav. b, c) didėja su ciklų skaičiumi ir vėliau stabilizuojasi. Kaip matyti, didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu MOR pasižymi PtCoMn(1:3:1)/GR katalizatorius (30 pav. d). Taip pat išmatuotos metanolio

oksidacijos srovės tankio vertės ant trinarių PtCoMn(1:3:1)/GR, PtCoRu(1:2:2)/GR ir PtCoMo(7:2:1)/GR katalizatorių yra 4,8, 1,5 ir 2,8 karto didesnės lyginant su Pt/GR katalizatoriumi (30 pav. d). Pt/GR ir trinarių katalizatorių specifinio (a) ir masės (b) aktyvumo vertės MOR pateiktos 31 pav.

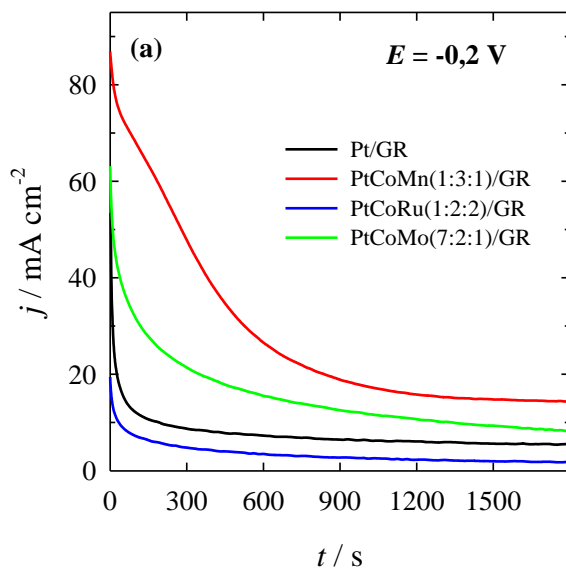


31 pav. Pt/GR ir PtCoMn/GR, PtCoRu/GR ir PtCoMo/GR katalizatorių srovės tankio vertės, normalizuotos pagal S_{EAP} (a) ir Pt įkrovą (b) kiekvienam katalizatoriui atskirai. Matavimai atlikti 1 M CH_3OH + 1 M NaOH tirpale, kai $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Matyti, kad didžiausiu specifiniu aktyvumu MOR pasižymi PtCoMo(7:2:1)/GR katalizatorius. Išmatuotos specifinio aktyvumo srovės tankio vertės yra apie 1,8, 1,9 ir 3,9 karto didesnės ant PtCoMo(7:2:1)/GR

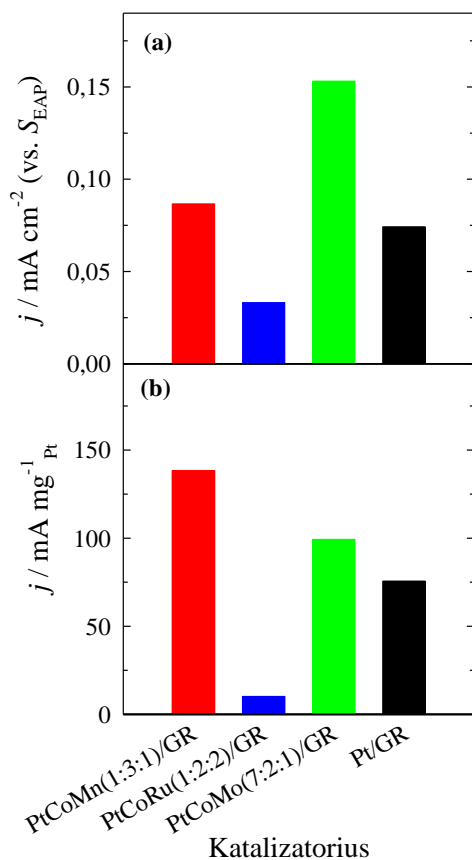
katalizatorius nei jos yra atitinkamai ant PtCoMn(1:3:1)/GR, PtCoRu(1:2:2)/GR ir Pt/GR katalizatorių. Be to, didžiausiu masės aktyvumu MOR pasižymėjo PtCoMn(1:3:1)/GR ir PtCoMo(7:2:1)/GR katalizatoriai.

PtCoMn(1:3:1)/GR, PtCoRu(1:2:2)/GR ir PtCoMo(7:2:1)/GR katalizatorių stabilumas buvo įvertinamas, taikant chronoamperometrijos metodą, t.y. buvo užrašomos chronoamperogramos 1 M CH₃OH + 1 M NaOH tirpale, esant pastoviai elektrodo potencialo vertei -0,2 V. Gauti rezultatai pateikti 32 pav. Pateiktose chronoamperogramose stebimas srovės tankio verčių mažėjimas metanolio oksidacijos metu. Išmatuotos srovės tankio vertės, nusistovėjusios per 1800 s, poliarizuojant elektroda, esant -0,2 V, yra didžiausios ant PtCoMn(1:3:1)/GR katalizatoriaus. Eksperimento pabaigoje ($t = 1800$ s) išmatuotos metanolio oksidacijos srovės tankio vertės yra apie 7,8, 1,7 ir 2,6 karto didesnės ant PtCoMn(1:3:1)/GR katalizatoriaus nei jos yra išmatuotos ant PtCoRu(1:2:2)/GR, PtCoMo(7:2:1)/GR ir Pt/GR katalizatorių (32 pav.). Tai rodo didesnę PtCoMn(1:3:1)/GR katalizatoriaus elektrokatalizinę aktyvumą ir stabilumą metanolio oksidacijos reakcijai (32 pav.).



32 pav. (a) Chronoamperogramos, užrašytos ant Pt/GR, PtCoMn(1:3:1)/GR, PtCoRu(1:2:2)/GR ir PtCoMo(7:2:1)/GR 1 M CH₃OH + 1 M NaOH tirpale, kai $E = -0.2$ V, $t = 1800$ s.

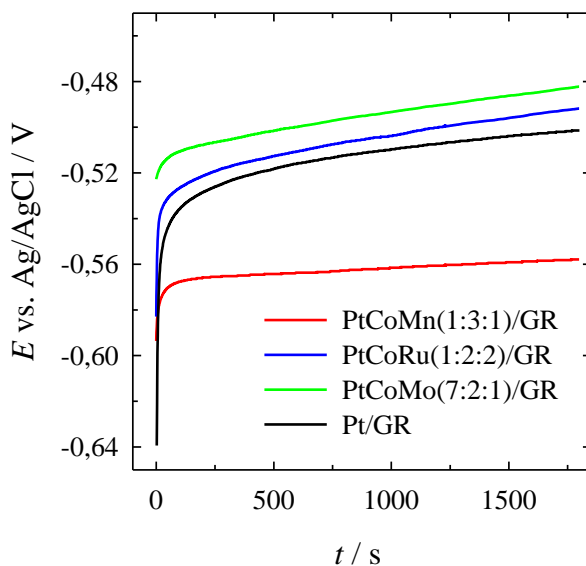
33 paveiksle pateiktos metanolio oksidacijos srovės tankio vertės, normalizuotos pagal S_{EAP} (a) ir Pt įkrovą (b). Didžiausiu specifiniu aktyvumu MOR pasižymėjo PtCoMo(7:2:1)/GR katalizatorius, o didžiausiu masės aktyvumu MOR pasižymėjo PtCoMn(1:3:1)/GR katalizatorius (33 pav.).



33 pav. PtCoMn/GR, PtCoRu/GR ir PtCoMo/GR katalizatorių specifinio (a, b) ir masės aktyvumo (c, d) stulpelinės diagramos 1 M CH₃OH + 1 M NaOH tirpale, kai $E = -0,2 \text{ V}$, $t = 1800 \text{ s}$.

Išmatuotos specifinio aktyvumo vertės yra 1,8, 2,1 ir 4,6 karto didesnės ant PtCoMo(7:2:1)/GR katalizatoriaus lyginant su vertėmis, išmatuotomis atitinkamai ant PtCoMn(1:3:1)/GR, Pt/GR ir PtCoRu(1:2:2)/GR katalizatorių (33 pav. a). Be to, masės aktyvumo vertės yra 1,4, 1,8 ir 13,7 karto didesnės ant PtCoMn(1:3:1)/GR katalizatoriaus nei jos yra atitinkamai ant PtCoMo(7:2:1)/GR, Pt/GR ir PtCoRu(1:2:2)/GR katalizatorių (33 pav. b).

Taip pat buvo užrašomos chronopotenciogramos ant tiriamų trinarių katalizatorių 1 M CH₃OH + 1 M NaOH tirpale, esant pastoviai srovės tankio vertei 2 mA cm^{-2} ir trukmei 1800 s.



34 pav. PtCoMn(1:3:1)/GR, PtCoRu(1:2:2)/GR ir PtCoMo(7:2:1)/GR katalizatorių chronopotenciogramos, užrašytos 1 M CH₃OH + 1 M NaOH tirpale, kai $j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$, $t = 1800 \text{ s}$.

PtCoMn(1:3:1)/GR katalizatoriaus atveju skirtumas tarp nusistovėjusio elektrodo potencialo, kai $t = 1800 \text{ s}$, ir pradinio elektrodo potencialo yra mažiausias ir lygus 0,0357 V, kai tuo tarpu, potencialų skirtumo vertės PtCoMo(7:2:1)/GR, PtCoRu(1:2:2)/GR ir Pt/GR katalizatorių atveju atitinkamai yra 0,0406 V, 0,0911 V ir -0,138 V (34 pav.). Matyti, kad PtCoMn(1:3:1)/GR, PtCoMo(7:2:1)/GR ir PtCoRu(1:2:2)/GR katalizatoriai pasižymi didesniu stabilumu nei Pt/GR katalizatorius.

IŠVADOS

1. Taikant mikrobangų sintezės metodą, buvo susintetinti PtW/GR katalizatoriai, kuriuose Pt:W molinis santykis yra 1,6:1, 2,3:1 ir 7,1:1, PtMo/GR katalizatoriai, kuriuose Pt:Mo molinis santykis yra 43:1, 7:1 ir 3:1, PtCoMn/GR katalizatorius, kuriame Pt:Co:Mn molinis santykis yra 1:3:1, PtCoRu/GR, kuriame Pt:Co:Ru molinis santykis yra 1:2:2 ir PtCoMo/GR, kuriame Pt:Co:Mo molinis santykis yra 7:2:1. PtW, PtMo, PtCoMn, PtCoRu ir PtCoMo nanodalelės 1-3 nm dydžio buvo nusodintos ant grafeno miltelių pagrindo.
2. Susintetinti PtW/GR katalizatoriai, kuriuose Pt:W molinis santykis yra 1,6:1, 2,3:1 ir 7,1:1, ir PtMo/GR katalizatoriai, kuriuose Pt:Mo molinis santykis yra 43:1, 7:1 ir 3:1, pasižymi didesniu elektrokataliziniu aktyvumu natrio borohidrido oksidacijos reakcijai, lyginant su W/GR ir Mo/GR katalizatoriais. Išmatuotos natrio borohidrido oksidacijos srovės tankio vertės yra 1,2-1,5 karto didesnės ant PtW/GR katalizatorių lyginant su Pt/GR katalizatoriumi ir žymiai didesnės, t.y. apie 81,2-101,1 karto už natrio borohidrido oksidacijos srovės tankio vertes ant W/GR katalizatoriaus. PtMo/GR katalizatorių atveju, išmatuotos natrio borohidrido oksidacijos srovės tankio vertės yra 22,7-31,9 kartų didesnės nei jos yra ant Mo/GR katalizatoriaus. Didžiausiu masės aktyvumu natrio borohidrido oksidacijos reakcijai pasižymėjo PtW/GR ir PtMo/GR katalizatoriai kuriuose Pt:W ir Pt:Mo molinis santykis yra atitinkamai 1,6:1 ir 3:1.
3. Didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu metanolio oksidacijai pasižymėjo PtW/GR katalizatorius, kuriame Pt:W molinis santykis yra lygus 1,6:1. Išmatuotos metanolio oksidacijos srovės tankio vertės ant PtW(1,6:1)/GR, PtW(2,3:1)/GR ir PtW(7,1:1)/GR katalizatorių yra atitinkamai apie 2,1, 1,6 ir 1,4 kartus didesnės negu jos yra ant Pt/GR katalizatoriaus ir žymiai didesnės, t.y. apie 7,8, 6,0 ir 5,2 kartus, už metanolio oksidacijos srovės tankio vertes ant W/GR katalizatoriaus.
4. Nustatyta, kad didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu metanolio oksidacijos reakcijai pasižymėjo PtCoMn/GR katalizatorius, kuriame Pt:Co:Mn molinis santykis yra lygus 1:3:1 lyginant su PtCoRu(1:2:2)/GR, PtCoMo(7:2:1) ir Pt/GR katalizatoriais.
5. Susintetinti PtW/GR, PtMo/GR, PtCoMn/GR, PtCoRu/GR ir PtCoMo/GR katalizatoriai yra perspektyvios medžiagos ir gali būti naudojamos žemos temperatūros kuro elementuose.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. J. Wang, H. Wang, Y. Fan, *Engineering-London* 4 (2018) 352.
2. J.F. Peters, M. Baumann, B. Zimmermann, J. Braun, M. Weil, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 67 (2017) 491.
3. J. Marcinkoski, J. Spendelow, A. Wilson, D. Papageorgopoulos, DOE PEMFC costs (2015).
https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/15015_fuel_cell_system_cost_2015.pdf (žiūrėta 2019-09-23).
4. C. Rayment, S. Shervin. *Introduction to Fuel Cell*, University of Notre Dame, USA (2003) 156.
5. J. Larminie, A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd. (2003) 433.
6. *Fuel Cell Handbook*, 7th ed., EG&G Technical Services, Inc., Morgan Town, West Virginia (2004) 427.
7. M. Winter, R. J. Brodd. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245.
8. *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, Ed. S. Basu, Springer, Anamaya Publishers, New Delhi, India (2007).
9. E. Antolini, E. R. Gonzalez, *J. Power Sources* 195 (2010) 3431.
10. J. Ma, N.A. Choudhury, Y. Sahai, *Adv Mater Res* 14 (2010) 183.
11. S.C. Amendola, P. Onnerud, M.T. Kelly, P.J. Petillo, S.L. Sharp-Goldman, M. Binder, *J. Power Sources* 84 (1999) 130.
12. Z.P. Li, B.H. Liu, K. Arai, S. Suda, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A868.
13. Z.P. Li, B.H. Liu, K. Arai, K. Asaba, S. Suda, *J. Power Sources* 126 (2004) 28.
14. E. Fakioglu, Y. Yurum, T.N. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 1371.
15. B. H. Liu, Z.P. Li, S. Suda, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A398.
16. B. H. Liu, Z.P. Li, S. Suda, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3097.
17. E. Gyenge, M.H. Atwan, D.O. Northwood, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A150.
18. H. Celikkan, M. Sahin, M.L. Aksu, T.N. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 588.
19. D.S.P. Cardoso, D.M.F. Santos, B. Sljuki, C.A.C. Sequeira, D. Maccio, A. Saccone, *J. Power Sources* 307 (2016) 251.
20. H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, *J. Power Sources* 155 (2006) 95.

21. O. Zerbinati, *J. Chem. Edu.* 79 (2002) 829.
22. V. Grozovski, V. Climent, E. Herrero, J.M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.* 662 (2011) 43.
23. L. Gong, Z. Yang, K. Li, W. Xing, C. Liu, J. Ge, *J. Energy Chem.* 27 (2018) 1618.
24. J. Liu, H. Wang, C. Wu, Q. Zhao, X. Wang, L. Yi, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 6729.
25. M.E. Indig, R. N. J. Snyder, *Electrochem. Soc.* 109 (1962) 1104.
26. E. L. Gyenge, M. H. Atwan, D. O. Northwood, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A150.
27. K. Deshmukh, K.S.V. Santhanam, *J. Power Sources* 159 (2006) 1084.
28. A. Verma, S. Basu, *J. Power Sources* 145 (2005) 282.
29. J. I. Martins, M. C. Nunes, *J. Power Sources* 175 (2008) 244.
30. R. Jamard, A. Latour, J. Salomon, Ph. Capron, A. Martinet-Beaumont, *J. Power Sources* 176 (2008) 287.
31. B. M. Concha, M. Chatenet, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 6119.
32. B. M. Concha, M. Chatenet, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 6130.
33. G. Rostamikia, M. J. Janik, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1175.
34. A. Tegou, S. Papadimitriou, I. Mintsouli, S. Armyanov, E. Valova, G. Kokkinidis, S. Sotiropoulos, *Catal. Today* 170 (2011) 126.
35. D. Šimkūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, S. Lichushina, *Chemija* 24(4) (2013) 260.
36. P. Y. Olu, B. Gilles, N. Job, M. Chatenet, *Electrochem. Commun.* 43 (2014) 47.
37. V. Briega-Martos, E. Herrero, J.M. Feliu, *Electrochem. Commun.* 51 (2015) 144.
38. P.Y. Olu, F. Deschamps, G. Caldarella, M. Chatenet, N. Job, *J. Power Sources* 297 (2015) 492.
39. H. Qin, K. Chen, C. Zhu, J. Liu, J. Wang, Y. He, H. Chi, H. Ni, Z. Ji, *J. Power Sources* 299 (2015) 241.
40. M.V. Mirkin, A.J. Bard, *Anal. Chem.* 63 (1991) 532.
41. M.V. Mirkin, H. Yang, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2212.
42. K. Wang, J. Lu, L. Zhuang, *J. Electroanal. Chem.* 585 (2005) 191.
43. H. Cheng, K. Scott, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3429.
44. M. Chatenet, F. Micoud, I. Roche, E. Chainet, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5459.
45. M. H. Atwan, C. L. B. Macdonald, D. O. Northwood, E. L. Gyenge, *J. Power Sources* 158 (2006) 36.
46. P. Krishan, T. H. Yang, S. G. Advani, A. K. Prasad, *J. Power Sources*

- 182 (2008) 106.
47. F. A. Coowar, G. Vitins, G. O. Mepsted, S. C. Waring, J. A. Horsfall, *J. Power Sources* 175 (2008) 317.
 48. J. Wei, X. Wang, Y. Wang, Q. Chen, F. Pei, Y. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 3360.
 49. B. H. Liu, J. Q. Yang, Z. P. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 9436.
 50. C. Ponce de León, A. Kulak, S. Williams, I. Merino-Jiménez, F. C. Walsh, *Catal. Today* 170 (2011) 148.
 51. D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6775.
 52. 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.
 53. J. H. Morris, H. J. Gysing, D. Reed, *Chem. Rev.* 85 (1985) 51.
 54. C. Ponce de Leon, F. C. Walsh, D. Pletcher, D. J. Browning, J. B. Lakeman, *J. Power Sources* 155 (2006) 172.
 55. C. Celik, San F. G. Boyaci, H. I. Sarac, *J. Power Sources* 185 (2008) 197.
 56. C. Celik, San F. G. Boyaci, H. I. Sarac, *J. Power Sources* 195 (2010) 599.
 57. X. Geng, H. Zheng, W. Ye, Y. Ma, H. Zhong, *J. Power Sources* 185 (2008) 627.
 58. R. X. Feng, H. Dong, Y. D. Wang, X. P. Ai, Y. L. Cao, H. X. Yang, *Electrochem. Comm.* 7 (2005) 449.
 59. J. P. Elder, *Electrochim. Acta* 7 (1962) 417.
 60. M. V. Ivanov, M. V. Tsionskii, *Russ. J. Electrochem.* 25 (1989) 451.
 61. U. B. Demirci, *J. Power Sources* 172 (2007) 676.
 62. J. P. Helder, A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 1852.
 63. B.H. Liu, Z.P. Li, K. Arai, S.Suda, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3719.
 64. C. Celik, F. Gul, B. Sanb, H. I. Saraca, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 8678.
 65. M.C.S. Escaño, E. Gyenge, R.L. Arevalo, H. Kasai, *J. Phys.Chem. C* 115 (2011) 19883.
 66. N. Duteanu, G. Vlachogiannopoulos, M. Shivhare, E. Yu, K. Scott, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 1085.
 67. B.M. Concha, M. Chatenet, E.A. Ticianelli, F.H. Lima, R.D. Lima, *ECS Phys. Chem. C* 115 (2011) 11525.
 68. E. Muller, *Z. Phys. Chem. Stochiom. Und. Verw.* 100 (1922) 346 .
 69. S. Sun, G. Zhang, N. Gauquelin, N. Chen, J. Zhou, S. Yang, W. Chen, X. Meng, D. Geng, M.N. Banis, R. Li, S. Ye, S. Knights, G.A. Botton, T.-K. Sham, X. Sun, *Sci. Rep.* 3 (1) (2013) 1.

70. T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. Van Veen, *J. Electroanal. Chem.* 382 (1-2) (1995) 65.
71. G.M. Brisard, E. Zenati, H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Langmuir* 13 (8) (1997) 2390.
72. L. Dubau, J. Nelayah, S. Moldovan, O. Ersen, P. Bordet, J. Drnec, T. Asset, R. Chattot, F. Maillard, *ACS Catal.* 6 (7) (2016) 4673–4684.
73. L. Dubau, F. Hahn, C. Coutanceau, J.M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 554–555 (2003) 407.
74. O.V. Cherstiouk, A.N. Gavrilov, L.M. Plyasova, I.Y. Molina, G.A. Tsirlina, E.R. Savinova, *J. Solid State Electr.* 12 (2007) 497.
75. Y. Chu, N. Zhang, J. Yang, H. Wang, Z. Dai, L. Wang, J. Gao, X. Tan, *J. Mater. Sci.* 53 (2017) 2087.
76. X. Chen, H. Wang, Y. Wang, Q. Bai, Y. Gao, Z. Zhang, *Catalysts* 5 (2015) 1003.
77. F. Lei, Z. Li, L. Zhang, Y. Wang, S. Xu, S. Lin, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F913.
78. Z. Wang, H. Fan, H. Liang, J. Ma, S. Li, Y. Song, R. Wang, *Electrochim. Acta* 230 (2017) 245.
79. S. Zhao, H. Yin, L. Du, G. Yin, Z. Tang, S. Liu, *J. Mater. Chem.* 2 (11) (2014) 3719.
80. Q. Lv, Y. Xiao, M. Yin, J.J. Ge, W. Xing, C.P. Liu, *Electrochim. Acta* 139 (2014) 61.
81. M. Li, H. Zheng, G. Han, Y. Xiao, Y. Li, *Catal. Commun.* 92 (2017) 95.
82. F.X. Chen, J.K. Ren, Q. He, J. Liu, R. Song, *J. Colloid Interf. Sci.* 497 (2017) 276.
83. N. Muthuswamy, J.L.G. de la Fuente, D.T. Tran, J. Walmsley, M. Tsyppkin, S. Raaen, S. Sunde, M. Rønning, D. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 16631.
84. J. Xie, Q. Zhang, L. Gu, S. Xu, P. Wang, J. Liu, Y. Ding, Y.F. Yao, C. Nan, M. Zhao, Y. You, Z. Zou, *Nano Energy* 21 (2016) 247.
85. Y. Du, C. Wang, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 927.
86. N. Kakati, S.H. Lee, J. Maiti, Y.S. Yoon, *Surf. Sci.* 606 (2012) 1633.
87. H.-X. Liu, N. Tian, M.P. Brandon, Z.-Y. Zhou, J.-L. Lin, C. Hardacre, W.-F. Lin, S.-G. Sun, *ACS Catal.* 2 (2012) 708.
88. E.A. Batista, H. Hoster, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.* 554–555 (2003) 265.
89. E.A. Batista, G.R.P. Malpass, A.J. Motheo, T. Iwasita, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 843.
90. K. Kunimatsu, *Ber. Der Bunsenges. Phys. Chem.* 94 (2010) 1025.

91. L.I. Sanlı, V. Bayram, B. Yarar, S. Ghobadi, S.A. Gürsel, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 3414.
92. S.K. Yao, L.G. Feng, X. Zhao, C.P. Liu, W. Xing, *J. Power Sources* 217 (2012) 280.
93. T. Machino, W. Takeuchi, H. Kano, M. Hiramatsu, M. Hori, *Appl. Phys. Express* 2 (2009) 5001.
94. N. Tian, Z.Y. Zhou, S.G. Sun, Y. Ding, Z.L. Wang, *Science* 316 (2007) 732.
95. H. Lee, T.J. Kim, C. Li, I.D. Choi, Y.T. Kim, Z. Coker, T.-Y. Choi, D. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 14416.
96. P. Kundu, C. Nethravathi, P.A. Deshpande, M. Rajamathi, G. Madras, N. Ravishankar, *Chem. Mater.* 23 (2011) 2772.
97. S. Sun, G. Zhang, N. Gauquelin, N. Chen, J. Zhou, S. Yang, W. Chen, X. Meng, D. Geng, M.N. Banis, R. Li, S. Ye, S. Knights, G.A. Botton, T.-K. Sham, X. Sun, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1775.
98. H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, W.B.A. Sharp, *J. Electroanal. Chem.* 43 (1973) 9.
99. N. M. Julkapli, S. Bagheri, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 948.
100. E. Gyenge, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 965.
101. D.M.F. Santos, C.A.C. Sequeira, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 3980.
102. J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M.A. Barteau, J.G. Chen, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 10240.
103. J. Greeley, M. Mavrikakis, *Nat. Mater.* 3 (2004) 810.
104. J. Greeley, M. Mavrikakis, *Catal. Today* 111 (2006) 52.
105. Y. Zhang, Y. Liu, W. Xiyang, et al., *Appl. Surf. Sci.* 407 (2017) 64.
106. W. Chen, X. Wei, Y. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 6995.
107. C. L. Lin, C. C. Wang, *Appl. Energy* 164 (2016) 1043.
108. Z. Cui, L. Feng, C.Liu, et al., *J. Power Sources* 196 (2011) 2621.
109. Y. Zhao, L. Zhan, J. Tian, et al., *Electrochim. Acta* 56 (2011) 1967.
110. Y. H. Qin, H. H. Yang, X. S. Zhang, et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 7667.
111. M. Jing, L. Jiang, B. Yi, et al., *J. Electroanal. Chem.* 688 (2013) 172.
112. V.S. Bagotzky, Y. B. Vassiliev, O. A. Khazova, *J. Electroanal. Chem* 81 (1977) 229.

PUBLIKACIJOS DISERTACIJOS TEMA

Straipsniai

Leidiniuose, įtrauktuose į Clarivate Analytics Web of Science sąrašą

1. T. Kilmonis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, J. Vaičiūnienė, M. Skapas, E. Norkus. “*Microwave-assisted synthesis of platinum-tungsten/graphene catalysts*”. Chemija 27 (2016) 143-149.
2. T. Kilmonis, A. Nacys, D. Šimkūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, E. Norkus. “*Investigation of methanol electro-oxidation on graphene supported platinum-tungsten catalyst*”. Chemija 30(3) (2019) 146-153.
3. T. Kilmonis, A. Nacys, A. Balčiūnaitė, V. Kepenienė, J. Jablonskienė, J. Vaičiūnienė, M. Skapas, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*One-pot microwave-assisted synthesis of graphene supported PtCoM (M = Mn, Ru, Mo) catalysts for low temperature fuel cells*”. J. Electrochem. Soc. (2019) (įteiktas spaudai).

Kituose tarptautiniuose leidiniuose

1. T. Kilmonis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, J. Vaičiūnienė, E. Norkus. “*Investigation of the graphene supported platinum-tungsten catalysts prepared by microwave synthesis as electrocatalysts for borohydride oxidation*”. ECS Transactions 68(3) (2015) 45-53.

Konferencijos pranešimų tezės

1. T. Kilmonis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, J. Vaičiūnienė, E. Norkus. “*Investigation of the graphene supported platinum-tungsten catalysts prepared by microwave synthesis as electrocatalysts for borohydride oxidation*”. ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV: Glasgow, Scotland (2015) C-0632.
2. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, G. Kisielius, T. Kilmonis, A. Balčiūnaitė, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, A. Matusevičiūtė, E. Norkus. “*Preparation of graphene supported PtCoMo by electroless deposition*”. 66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry: Taipei, Taiwan (2015) ise151207.

3. T. Kilmonis, K. Semėnaitė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Graphene supported PtM (Mo, W) catalysts for borohydride oxidation*”. International Conference of Lithuanian Society of Chemistry “Chemistry & Chemical Technology 2016”: Vilnius, Lithuania (2016) p. 104.
4. A. Nacys, T. Kilmonis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Microwave-assisted synthesis of platinum-cobalt-molybdenum/graphene*”. International Conference of Lithuanian Society of Chemistry “Chemistry & Chemical Technology 2016”: Vilnius, Lithuania (2016) p. 63.
5. T. Kilmonis, K. Semėnaitė, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Platinum-molybdenum/graphene as catalysts for sodium borohydride oxidation*”. Gordon Research Conference “The Next Generation of Durable, High-Performance Components and Fuel Cells, Including Modeling, Diagnostics, and Materials Development Advancements”: Easton, USA (2016).
6. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, V. Kepenienė, A. Nacys, T. Kilmonis, D. Žuraskaitė, V. Pakštas, E. Norkus. “*Non-noble metal alloys prepared by microwave synthesis for oxygen reduction*”. 19th International Conference: Materials, Methods & Technologies: Elenite, Bulgaria (2017) 6.
7. E. Norkus, D. Ramaška, A. Balčiūnaitė, Z. Sukackienė, T. Kilmonis, J. Vaičiūnienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė. “*Cobalt-boron-molybdenum deposited on nickel foam for enhanced hydrogen generation*”. 2nd International Conference on Chemical and Biochemical Engineering (ICCBE2): Canary Islands, Spain (2017) 1033.
8. T. Kilmonis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Synthesis of graphene based platinum-tungsten nanoparticles for methanol and ethanol oxidation*”. 4th International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering (ICCESEN 2017) 135.
9. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, T. Kilmonis, A. Balčiūnaitė, J. Jablonskienė, J. Vaičiūnienė, E. Norkus. “*Microwave-assisted synthesis of graphene supported PtCoM (M = Mn, Ru, Mo) catalysts for low temperature fuel cells*”. In: *Proceedings of 256th ACS National Meeting & Exposition*: 19-23 August, Boston, MA, USA (2018), ID 2951423, ENFL-528 (žodinis pranešimas).

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) vykdytojas.

PADĖKA

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

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

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

Dėkoju dr. Martynui Skapui už pagalbą, atliekant TEM tyrimus.

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

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