

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.53>

<https://orcid.org/0000-0003-1531-0979>

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Daina  
UPSKUVIENĖ

# Aukso nanodalelių sintezė, apibūdinimas ir savybių tyrimas

**DAKTARO DISERTACIJA**

Gamtos mokslai,  
Chemija N 003

---

VILNIUS 2020

Disertacija rengta 2015 – 2019 metais Fizinių ir technologijos mokslų centre  
Katalizės skyriuje.

**Mokslinis vadovas –dr. Loreta Tamašauskaitė Tamašiūnaitė** (Fizinių  
ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija, N 003).

## TURINYS

SANTRUMPOS IR SUTARTINIAI ŽYMĖJIMAI .....	5
ĮVADAS.....	6
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	9
1.1. Au nanodalelės ir jų taikymas.....	9
1.2. Kuro elementų apžvalga.....	12
1.3. Tiesioginiai gliukozės kuro elementai.....	21
1.4. Gliukozės oksidacijos tyrimai.....	23
2. EKSPERIMENTŲ METODIKA.....	27
2.1. Medžiagos, reagentai ir tirpalai.....	27
2.2. AuNDs formavimas, taikant cheminės adsorbcijos ir mikrobangų sintezės metodus .....	27
2.3. AuNDs nusodinimas ant Co ir CoB dangų.....	28
2.4. Katalizatorių paviršiaus apibūdinimas .....	29
2.5. Elektrocheminiai matavimai.....	30
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....	33
3.1. AuNDs formavimas ir apibūdinimas.....	33
3.2. Gliukozės oksidacijos tyrimas ant AuNDs/C katalizatorių .....	36
3.3. AuNDs/C katalizatorių formavimas, naudojant halogenidų priedus.....	43
3.4. Gliukozės oksidacijos tyrimas ant AuNDs/C katalizatorių, suformuotų naudojant halogenidų priedus.....	45
3.5. AuNDs formavimas ant Co ir CoB dangų.....	49
3.6. Gliukozės oksidacijos tyrimas ant AuCo/Cu ir AuCoB/Cu katalizatorių.. ..	51
IŠVADOS .....	56
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	58
PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS .....	66
Straipsniai disertacijos tema.....	66
Konferencijos pranešimų tezės.....	66

KITOS PUBLIKACIJOS NE DISERTACIJOS TEMA.....	69
Straipsniai.....	69
DALYVAVIMAS PROJEKTINĖJE VEIKLOJE .....	69



## SANTRUMPOS IR SUTARTINIAI ŽYMĖJIMAI

Santrumpa ar sutartinis ženklas	Paiškinimas
Ag/AgCl	Sidabro chloridinis elektrodas užpildytas 3 M KCl sočiuoju tirpalu (angl. <i>Silver/Silver Chloride Electrode</i> )
AuNDs	Aukso nanodalelės
$A_M$	Masės aktyvumas (angl. <i>Mass activity</i> ) – srovės tankio vertės, normalizuotos pagal nusodintos medžiagos įkrovą katalizatoriuose ( $\text{mA } \mu\text{g}^{-1}$ )
$A_S$	Specifinis aktyvumas $A_s$ (angl. <i>Specific activity</i> ) - srovės tankio vertės, normalizuotos pagal elektrochemiškai aktyvų paviršiaus plotą ( $\text{mAcm}^{-2}$ )
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etilo alkoholis
CV	Ciklinė voltamperometrija (angl. <i>Cyclic Voltammetry</i> )
CVs	Ciklinės voltamperogramos
EAPP	Elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas
EDS	Rentgeno Spindulių Energijos Dispersinė Analizė (angl. <i>Energy Dispersive X-Ray Analysis</i> )
FESEM	Skenuojančioji elektroninė mikroskopija su lauko emisijos elektronų šaltiniu (angl. <i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i> )
GOR	Gliukozės oksidacijos reakcija (angl. <i>Glucose oxidation reaction</i> )
ICP–OES	Indukciškai susietos plazmos optinės emisijos spektroskopija (angl. <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i> )
$j$	Srovės tankio vertės ( $\text{mA cm}^{-2}$ )
KE	Kuro elementas (angl. <i>Fuel Cell</i> )
SVE	Standartinis vandenilio elektrodas (angl. <i>Standard Hydrogen Electrode</i> )
ŠESD	Šiltnamio efektą sukeliančios dujos
TGKE	Tiesioginis gliukozės kuro elementas (angl. <i>Direct Glucose Fuel Cell</i> )
$v$	Elektrodo potencialo skleidimo greitis ( $\text{mV s}^{-1}$ )

## ĮVADAS

Besivystant šiuolaikinei pramonei ir nanotechnologijoms didelis susidomėjimas yra skiriamas nano dydžio medžiagoms dėl jų molekulinę struktūrą, pasižyminčių skirtingomis fizinėmis ir cheminėmis savybėmis, nulemiančiomis jų praktinį pritaikymą. Šios savybės dažniausiai priklauso nuo nanodarinių sintezės būdų. Metalų nanodalelės, ypač Au nanodalelės (AuNDs) dėl savo optinių, elektroninių, fiziko-cheminių, paviršiaus plazmonų rezonanso savybių, nesudėtingos sintezės ir galimybės jas funkcionalizuoti yra taikomos įvairiose biomedicinos srityse, tokiose kaip įvairių jutiklių gamyba, tikslingas vaistų tiekimas, vaizdavimas, fototerminė ir fotodinaminė terapija. Be to, gerai žinoma, kad grynas Au ar Au nanodalelės yra katalitiškai aktyvios medžiagos ypač gliukozės oksidacijos reakcijai ir yra naudojamos tiesioginiuose gliukozės kuro elementuose ar įvairių biojutiklių gamybai. Au nanodalelių ar kitų metalų nanodalelių savybės iš esmės labai priklauso nuo šių nanodarinių sintezės būdų, todėl nanostruktūrų, pasižyminčių dideliu kataliziniu aktyvumu, gavimui intensyviai ieškoma perspektyvių, ekonomiškų ir efektyvių metalų nanodalelių sintezės metodų.

Šiame darbe Au nanodalelių formavimui buvo naudojami nesudėtingi ir ekonomiškai metodai, tokie kaip redukcija citratu iš aukso nanodalelių koloidinio tirpalo, cheminė adsorbcija, mikrobangų sintezė ir galvaninio pakeitimo metodas. Naudojant Au nanodalelių cheminės adsorbcijos ant anglies miltelių paviršiaus bei mikrobangų sintezės metodus buvo sėkmingai susintetinti Au nanodalelių-anglies nanokompozitai, kuriuose nusodintos Au nanodalelės buvo 7–17 nm dydžio, bei pasižymintys itin dideliu elektrokataliziniu aktyvumu gliukozės oksidacijos reakcijai šarminėje terpėje. Be to, abiem minėtais būdais suformuotų Au nanodalelių-anglies nanokompozitų elektrokatalizinis aktyvumas gliukozės oksidacijos reakcijai žymiai pranoko gryną Au nanodalelių elektrokatalizinį aktyvumą. Taip pat buvo pasiūlytas būdas modifikuoti Au nanodalelių cheminės adsorbcijos sintezę, panaudojant halogenidų (KCl, KBr, KI) priedus ir taip suformuoti katalizatorius su skirtingo dydžio ir formos Au nanodalelėmis. Buvo nustatyta, kad gliukozės oksidacija ant šių susintetintų katalizatorių vyksta esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms ir tai rodo padidintą šių katalizatorių aktyvumą gliukozės oksidacijos reakcijai.

Naudojant cheminio metalų nusodinimo ir galvaninio pakeitimo metodus buvo sukurtos katalitiškai aktyvios medžiagos tiesioginiams gliukozės kuro elementams – Au nanodalelėmis modifikuoti Co ir CoB katalizatoriai.

Darbo tikslas:

Au nanodalelių formavimas, jų apibūdinimas ir taikymas anodo medžiagomis tiesioginiame gliukozės kuro elemente.

Uždaviniai:

1. Au nanodalelių nusodinimas ant anglies miltelių, taikant cheminės adsorbcijos ir mikrobangų sintezės metodus.
2. Au nanodalelių nusodinimas ant Co ir CoB dangų, taikant galvaninio pakeitimo metodą.
3. Suformuotų Au nanodalelių paviršiaus morfologijos, struktūros ir sudėties apibūdinimas, naudojant lauko emisijos skenuojančią elektroninę mikroskopiją ir indukciškai susietos plazmos optinės emisijos spektroskopiją.
4. Au nanodalelių elektrokatalizinio aktyvumo įvertinimas gliukozės oksidacijos reakcijai, taikant ciklinės voltamperometrijos metodą.

Ginamieji teiginiai:

1. Taikant cheminės adsorbcijos ir mikrobangų sintezės metodus, galima susintetinti Au nanodalelių-anglies nanokompozitus, tinkamus panaudoti anodo medžiagomis tiesioginiuose gliukozės kuro elementuose.
2. Au nanodalelių sintezei panaudojant halogenidų priedus, galima nusodinti skirtingo dydžio ir formos Au nanodaleles ant anglies miltelių paviršiaus.
3. Taikant galvaninio pakeitimo metodą, galima nusodinti Au nanodaleles ant Co ir CoB dangų, nusodintų ant Cu paviršiaus cheminiu metalų nusodinimo metodu.
4. Susintetinti Au nanodalelių-anglies nanokompozitai bei Au nanodalelėmis modifikuotos Co ir CoB dangos pasižymi elektrokataliziniu aktyvumu gliukozės oksidacijos reakcijai.
5. Au nanodalelėmis modifikuotų Co ir CoB katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas gliukozės oksidacijai yra ženkliai didesnis, lyginant su grynais Co ir CoB katalizatoriais.
6. Sukurti Au nanodalelių-anglies nanokompozitai bei Au nanodalelėmis modifikuotos Co ir CoB dangos yra perspektyvios

medžiagos ir gali būti panaudotos anodo medžiagomis tiesioginiuose gliukozės kuro elementuose.

#### Darbo naujumas ir aktualumas

Šiame darbe Au nanodalelių sintezei ar Au nanodalelių formavimui ant Co ir CoB dangų buvo naudojami nesudėtingi ir ekonomiškai metodai, tokie kaip redukcija citratu iš Au nanodalelių koloidinio tirpalo, cheminė adsorbcija, mikrobangų sintezė ir galvaninio pakeitimo metodas, siekiant šias medžiagas panaudoti anodo medžiagomis tiesioginiuose gliukozės kuro elementuose. Pasiūlyti nauji, anksčiau nenaudoti katalizatoriai gliukozės oksidacijai, nusodinant Au nanodaleles ant Co ir CoB dangų. Parengtos Au nanodalelių-anglies nanokompozitų bei Au nanodalelėmis modifikuotų Co ir CoB dangų sintezės metodikos, leidžiančios suformuoti medžiagas, pasižyminčias elektrokataliziniu aktyvumu gliukozės oksidacijos reakcijai.

Sukurti katalizatoriai gali būti sėkmingai naudojami anodo medžiagomis tiesioginiuose gliukozės kuro elementuose. Gliukozės kuro elementai gali tapti decentralizuotos energijos ekonomikos pagrindu ir atvirais ekonominiais būdais spręsti vandens ir organinių atliekų taršą, kadangi biomasė ir atliekos yra galimi gliukozės kuro elementų šaltiniai. Šie šaltiniai yra atsinaujinantys ir gali palaikyti tvarią energijos ir aplinkos sistemą.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Au nanodalelės ir jų taikymas

Auksas (Au) yra unikalus ir išskirtinai patrauklus dėl fizikinių ir cheminių savybių rinkinio elementas tiek makroskopinėse, tiek mikroskopinėse būsenose [1]. Sumažinus pradinę medžiagą (Au) iki nanometro dydžio, gaunamos visiškai naujos aukso nanodalelių (AuNDs) savybės, kurios labai skiriasi nuo gryno Au savybių [2–4]. Tokios AuNDs funkcinės savybės rado platų galimų pritaikymo sričių spektrą, pradedant elektronika [5], energija [6] ir katalize [7–9], baigiant nano- ir bio- medicinos jutikliais [10–12], optoelektronika [13], maisto kontrole [14] ir kt.

Gerai žinomos metalų nanodalelių savybės labai priklauso nuo jų dydžio, formos, kristališkumo ir paviršiaus struktūros. Buvo sukurta įvairių jų formų, įskaitant strypus [15], nanovielas, [16, 17], nanokūbus [18,19], nanoprizmes [20], nanoplokšteles [21], nanogardeles [22] ir kt. Dėl poreikio kontroliuoti nanodalelių morfologiją, buvo sukurti pagrindiniai „iš viršaus į apačią“ (ang. top-down) ir „iš apačios į viršų“ (ang. bottom-up) Au nanodalelių sintezės metodai [3, 23–26]. Pirmuoju, t.y. „iš viršaus į apačią“ metodu pradinė medžiaga įvairiais būdais suskaidoma, kad susidarytų mažos tam tikro metalo nanodalelės. Tuo tarpu pagal antrąjį metodą, t.y. „iš apačios į viršų“ koloidinis tirpalas gaunamas redukuojant metalų druskas arba skaldant junginius tam, kad susidarytų mažo dydžio nanodalelės. Šiuo atveju nanostruktūrų augimui ir stabilumui užtikrinti naudojami įvairūs stabilizatoriai. Pastarojo metodo poreikis didėja, nes jis leidžia sintetinti aukšto stabilumo homogenines nanostruktūras su tobulomis kristalografinėmis ir paviršiaus struktūromis. Tarp efektyvių metalų nanodalelių sintezės ir apibūdinimo metodų buvo naudojami elektrocheminiai, kaitinimo mikrobangomis, mikroemulsijos, lazerinės abliacijos, žaliosios sintezės ar cheminės redukcijos metodai [22–26]. Todėl labai intensyviai yra vykdoma Au nanodalelių sintezė, panaudojant skirtingus metodus, jas funkcionalizuojant bei atliekant jų paviršiaus tyrimus.

Pastaruoju metu didžiausias dėmesys buvo skiriamas tauriųjų metalų nanodalelių, ypač aukso, sintezei, panaudojant cheminės redukcijos metodą [27–29], dėl išskirtinio poreikio jas naudoti kaip alkoholių ar cukrų oksidacijos katalizatorių. Šis metodas grindžiamas dviem pagrindiniais etapais, tokiais kaip reduktorių panaudojimas  $Au^{3+}$  bei  $Au^+$  jonams redukuoti iki  $Au^0$  ir stabilizatorių panaudojimas nanodalelių apsaugai nuo agregacijos, kontroliuojant jų augimo greitį, dydį ir formą.

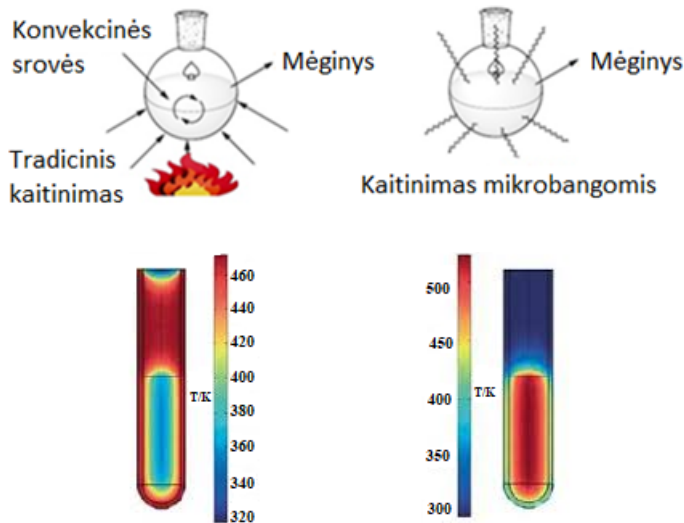
Daugelis redukuojančių medžiagų, tokių kaip borohidridai ir hidrazinas, citrinos, oksalo bei askorbo rūgštys, cukrūs (įskaitant gliukozę), polioliiai, vandenilio peroksidas ir sulfitai buvo išbandytos ir plačiai apžvelgtos literatūros šaltiniuose [26, 27, 30–32]. Tuo tarpu dažniausiai naudojamos stabilizuojančios medžiagos yra trinatrio citrato dihidratas, sieros arba fosforo ligandai, polimerai, aktyviosios paviršiaus medžiagos, ypač cetiltrimetilamonio bromidas (CTAB) ir kt. [25, 31, 32]. Kai kuriais atvejais, pavyzdžiui, trinatrio citrato dihidratas gali veikti ir kaip silpnas reduktorius, ir kaip stabilizatorius, kad stabilizuotų metalų nanodaleles [32]. Šiuo metu, siekiant gauti stabilias ir kontroliuojamo dydžio metalų nanodaleles dažniausiai yra naudojami cheminės sintezės būdai, kurie yra pagrįsti Turkevičiaus metodu dėl lengvo ir paprasto paruošimo proceso [33–36].

Aukščiau minėti stabilizatoriai, suporuoti kartu su mažomis molekulemis ar jonais, tokiais kaip halogenidai (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), leidžia susintetinti skirtingų formų nanodaleles, turinčias naujų ir unikalių savybių, įskaitant tas, kurios būdingos anizotropinėms nanostruktūroms [37–40]. Gebėjimas susintetinti tam tikros formos nanokristalus bei valdyti jų augimą labai priklauso nuo naudojamų halogenidų jonų [38, 41, 42]. Pavyzdžiui, bromidas yra tinkamiausias halogenido jonas, skatinantis Au nanostrypelių susidarymą [42–45], o jodidas skatina nanoplokštelių ir įvairių panašių į nanoplokšteles formų susidarymą [25, 39, 42, 46]. Buvo ištirti ir kiti anijonai, tokie kaip chloridas, bei buvo įrodyta, kad vien chlorido jonas nesugeba sukurti tiksliai apibrėžtos anizotropinės struktūros [43, 44, 47].

Norint sukurti efektyvius katalizatorius labai svarbu panaudoti greitas, nesudėtingas bei santykinai nebrangias katalizatorių formavimo technologijas, kurios leistų sukurti norimų savybių katalizatorius su mažomis dalelėmis, tolygiai pasiskirsčiusiomis ant pagrindo. Literatūros duomenimis mikrobangų spinduliuotė yra plačiai taikoma ne tik organinėje sintezėje, atliekant stereoselektyvias chemines reakcijas, per trumpą laiką gaunant grynesnius junginius su didele išeiga, bet ir kitose mokslo srityse (bandinio mineralizacijai, mineralizacijos proceso pagreitinimui, ekstrakcijai ir t.t.) [48]. Panaudojus mikrobangų sintezės metodą, gaunama visapusiška nauda: mažiau teršiama aplinka, nes mažiau sunaudojama pradinių reagentų, gaunama didesnė išeiga bei medžiagos būna grynesnės, taip pat vykdoma betirpiklė sintezė bei sumažinamas toksinių tirpiklių naudojimas [49]. Panaudojant mikrobangų sintezės metodą gaunamas tiesioginis poveikis visame cheminės reakcijos mišinyje (tirpiklis, reagentai, katalizatoriai) dėl mikrobangų spinduliuotės energijos absorbcijos. Kadangi dažniausiai reakcijos indas padarytas iš mikrobangoms pralaidžios medžiagos

(borosilikatinio stiklo, kvarco ar teflono), tai, veikiant mikrobangų spinduliute, nesusidaro gradientinis temperatūros skirtumas [50]. 1 paveiksle pavaizduotas temperatūros pasiskirstymas, naudojant du skirtingus metodus: tradicinį konvekcinį būdą ir vykdant sintezę, kurios metu reakcijos mišinys yra šildomas, t.y kaitinamas, panaudojant mikrobangų energiją. Kaitinant mikrobangomis:

- tirpalas/reagentai adsorbuoja mikrobangų energiją;
- mėgintuvėlio sienelės praleidžia mikrobangas;
- vyksta tiesioginis mėginio kaitinimas.



1 pav. Temperatūros pasiskirstymas tradiciniu konvekciniu ir kaitinimo mikrobangomis būdais.

Šio metodo privalumai, sintetinant metalo nanostruktūras:

- metalo-nanostruktūrų tirpale “vieno-indo“ sintezė (angl. „one-pot synthesis“);
- procesas vyksta greitai;
- keičiant įvairius eksperimentinius parametrus (metalo druskų ar tirpiklio koncentracijas, reakcijos temperatūrą, reakcijos trukmę ir kt.) galima nusodinti tolygiai pasiskirsčiusias bei norimos formos metalų nanodaleles: apvalias, pailgas, vielos, strypelių ar vamzdelio formų ir t.t. [51, 52].

Mikrobangų sintezė yra taikoma įvairiose srityse:

- Metodo plėtroje ir optimizavime;
- Pastolių dekoravime;
- Statybos blokų sintezėje;
- Polimerų sintezėje;
- Metalų katalizėje;
- Kietosios fazės sintezėje.

Mikrobangų sintezės nauda:

- Nauji reakcijų būdai;
- Spartus greičio didinimas;
- Sumažinamas proceso laikas;
- Didelė išeiga;
- Gaunamas grynesnis produktas ir mažiau šalutinių produktų;
- Aukštas atkuriamumas;
- Programine įranga valdomas procesas.

Mikrobangų sintezė pastaruojų metu pakankamai plačiai taikoma Au, Au-M, Au-M oksidų katalizatorių, naudojamų įvairiuose kuro elementuose formavimui. Šiuo metodu gauti katalizatoriai pasižymi tolygesniu metalo nanodalelių išsidėstymu ant nusodinamo pagrindo.

Įvairios struktūros ir formos gryno Au ar Au nanodalelių katalizatoriai yra plačiai tyrinėjami kaip aktyvios medžiagos gliukozės oksidacijos reakcijai, siekiant juos panaudoti kuro elementuose ar biojutiklių gamybai. Au nanodalelių ar kitų metalų nanodalelių savybės iš esmės labai priklauso nuo šių nanodarinių sintezės būdų, todėl nanostruktūrų, pasižyminčių dideliu kataliziniu aktyvumu gavimui intensyviai ieškoma perspektyvių, ekonomiškų ir efektyvių metalų nanodalelių sintezės metodų.

## 1.2. Kuro elementų apžvalga

Galimybės plačiau naudoti energetinėms reikmėms vietinius išteklius – Lietuvoje išgaunamą naftą, durpes ir cheminių procesų energiją – yra itin ribotos, todėl atsinaujinančių energijos išteklių platesnis panaudojimas yra labai reikšmingas. Atsinaujinantieji energijos ištekliai – tai energijos ištekliai aptinkami gamtoje. Jų atsiradimas ir atsinaujinimas susijęs su saulės šviesa, vėju, upių tekėjimu, potvyniais ir atoslūgiais, geotermine energija, jūrų bangavimu - procesais, natūraliai vykstančiais gamtoje. Ši energija atsiranda



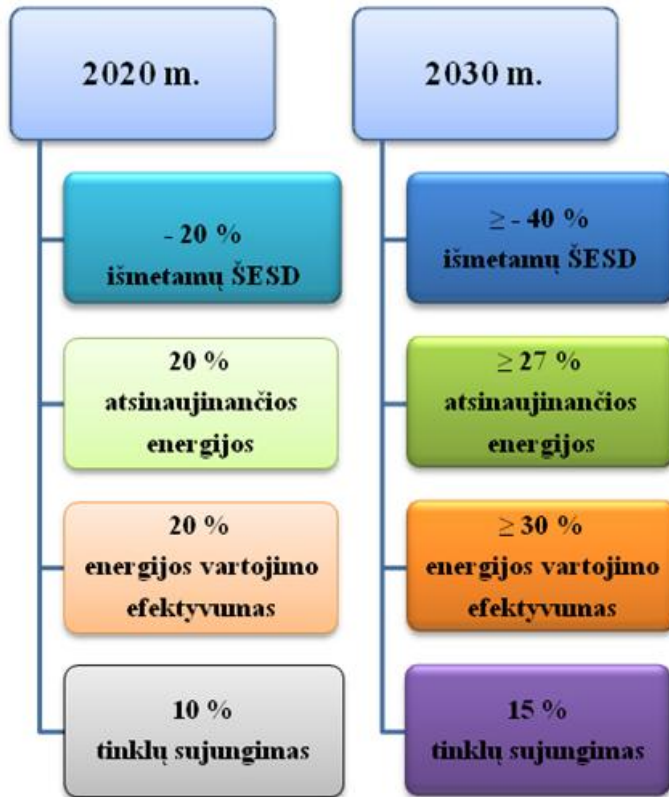
ir atsinaujina veikiama gamtos ar žmogaus sukurtų procesų, iš lengvai prieinamų bei aplinkai nekenksmingų šaltinių ir ją galima naudoti energijai gaminti. Lietuvoje nėra didelių iškastinio kuro išteklių (akmens anglies, gamtinių dujų, naftos), galinčių patenkinti šalies energetinius poreikius, šias iškasenas tenka importuoti. Dabartiniu metu tarp paklausiausių naudingų iškasenų yra gamtinės dujos, akmens anglis, nafta, durpės ir kt., t. y. iškastinis kuras, kuris yra naudojamas transporto bei elektros gamybos pramonėje. Kad susiformuotų iškastinis kuras reikia laukti daug tūkstančių metų, o nuolat naudojami iškastinio kuro resursai kuo toliau tuo labiau mažėja ir senka. Dėl mažėjančių iškastinio kuro atsargų bei didėjančios taršos vis sparčiau auga alternatyvių, efektyvių ir gamtą tausojančių elektros energijos šaltinių svarba - alternatyvi, atsinaujinanti energetika.

Vienas iš svarbiausių alternatyvios energetikos privalumų yra vandens ištekliai, nes jie yra nemokami. Kiti, ne mažiau svarbūs privalumai yra ekologiška energetika, pigi elektros energijos gamyba, energijos tiekimo patikimumas, užtikrinamas nepertraukiamas tam tikras elektros energijos gamybos kiekis, žemas emisijų ir triukšmo lygis, aukštas efektyvumas kintant apkrovai, modulinė struktūra, trumpas montavimo laikas, automatizuotas veikimas, greitas apkrovimo kitimas, paprastas aptarnavimas, galimybė naudoti įvairių kurą, įvairus šilumos ir elektros santykis, priklausomai nuo konstrukcijos ir tipo gaunama aukštos arba žemos temperatūros šiluma ir kt.

Šiuo metu alternatyvių, atsinaujinančių energijos šaltinių technologijos yra sparčiai kuriamos ir tobulinamos. Labiau išsivysčiusios pasaulio šalys kuria ir įgyvendina įvairius mechanizmus, skatinančius naujų technologijų kūrėjus, mokslininkus, gamintojus ir potencialius investuotojus įsitraukti į atsinaujinančios energetikos rinką. Lietuvoje biodegalų gamybą ir naudojimą skatina tarptautiniai įsipareigojimai, susiję su išmetamų, šiltnamio efektą sukeliančių dujų (ŠESD) emisijų mažinimu, žmogaus ir gamtinės aplinkos gerinimu bei transporte naudojamų biodegalų kiekio didinimu. Įtakos turi ir nuolat didėjanti dyzelino paklausa, palyginus su benzinu, bei nuolat kylanti naftos, taip pat ir mineralinių degalų kaina. Biokuro rinka pastaraisiais metais sparčiai augo didėjant šio kuro paklausai ne tik Lietuvos, bet ir užsienio rinkose.

Europos Sąjungos (ES) šalys susitarė dėl naujos 2030 m. klimato ir energetikos politikos strategijos (2 pav.) [53], kuri susijusi su išmetamų, šiltnamio efektą sukeliančių dujų kiekiu, atsinaujinančiąja energija, energijos vartojimo efektyvumu ir elektros energijos tinklų sujungimu. Šie rodikliai ir tikslai buvo apibrėžti siekiant padėti ES sukurti konkurencingesnę, saugesnę

ir stabilesnę energetikos sistemą bei pasiekti ilgalaikį išmetamų ŠESD kiekio mažinimo tikslą (iki 2050 m.).



2 pav. Europos Sąjungos šalių parengta 2020 - 2030 m. klimato ir energetikos politikos strategija [53].

Atsižvelgiant į tai ekologiškos energijos ir atsinaujinančių energijos šaltinių kūrimas yra būtinas žingsnis norint užtikrinti pasaulinės ekonomikos gerovę ir sumažinti šiltnamio efekto keliamą pavojų. Energetikos sektoriaus problemos yra susijusios ne tik su globalinio atšilimo efektu, bet ir su padidėjusiu oro užterštumu, rūgštiniais krituliais, ozono sluoksnio pokyčiais, miškų naikinimu, radioaktyvių dalelių emisija.

Elektros energijos suvartojimas ir gamybos poreikis pasaulyje nuolat auga. Saulės, vėjo ir vandens (nemokamų, palankių ir draugiškų aplinkai bei neišsenkančių energijos šaltinių) energijos panaudojimas elektros energijos gavybai iki šiol nėra pakankamas. Todėl pasaulio ekonomikos ir energetikos

forumų dokumentuose akcentuojama naujų, efektyvių ir tausojančių aplinką elektros energijos šaltinių - kuro elementų vaidmuo, svarba ir būtinumas. Ypač aktualūs elektronikos (mobilieji telefonai, nešiojamieji kompiuteriai, planšetės) ir transporto (nuo automobilio iki sudėtingos išmanios didmiesčio transporto valdymo sistemos) sektoriuose yra mobilūs elektros energijos šaltiniai.

Vieni iš švaresnių elektros energijos šaltinių yra kuro elementai (KE), pasižymintys itin plačiomis, skirtingomis ir unikaliomis panaudojimo galimybėmis. KE yra elektrocheminis įrenginys, kuriame tam tikro kuro oksidacijos reakcijos energija, vykstant elektrocheminėms reakcijoms, tiesiogiai paverčiama į elektros energiją. Jį sudaro elektrolitas arba jonams laidži membrana, koryti elektrodai (nikelis, grafitas, stroncis ir kt.), padengti katalizatoriaus sluoksniu (platinos grupės metalų, sidabro, metalų oksidų mišiniai ir kt.). Elektrocheminės reakcijos vyksta trijų fazių (korytas elektrodas-elektrolitas-reagentai) sąlyčio vietoje. Taip pat reikalingas reduktorius - kuras (vandenilis, metanolis, hidrazinas, etanolis, angliavandeniliai ir kt.) ir oksidatorius (dažniausiai grynas deguonis arba oras). Kuro elemento veikimo principas labai panašus į įprastinės baterijos, nes cheminė reakcija sukuria nuolatinę srovę. Pagrindinis skirtumas tas, kad kuro elementai neišsiekvoja ir jų nereikia įkrauti, nes KE priklauso antrinių galvaninių elementų grupei, kurie energiją kaupia. Jie gamina elektros energiją arba šilumą tol, kol jiems tiekiamas kuras ir oksidatorius, todėl veikimo trukmė palyginti ilga [54].

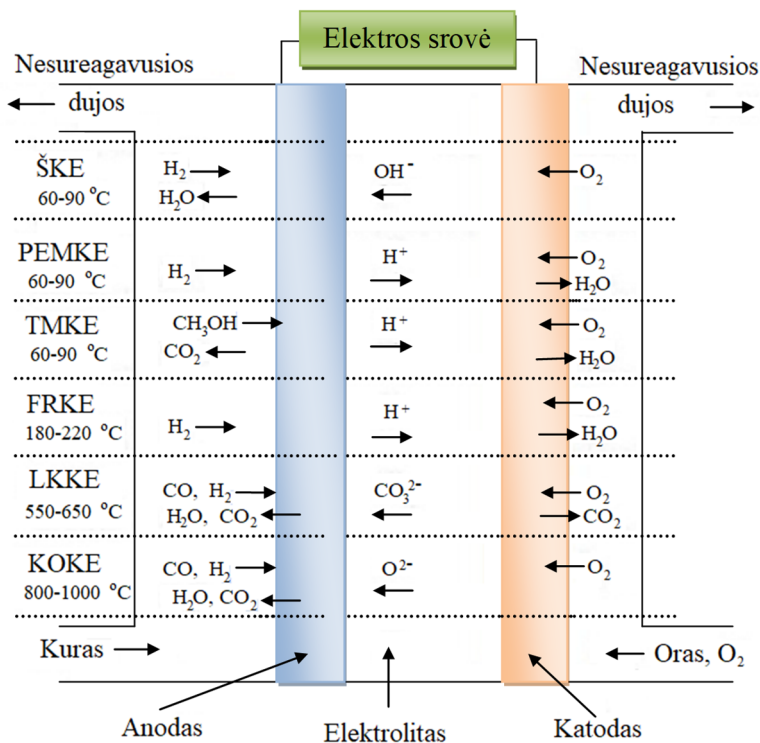
KE efektyvumas beveik du kartus (70 – 80 %) didesnis nei tradicinių generatorių (30 – 40 %) [54–58]. Kuro elementai yra labai efektyvūs ir neišskiria šiltnamio efektą sukeliančių dujų, tokių kaip anglies dioksidas, metanas ir azoto oksidas. Kuro elementai kol kas yra švaresniausias žinomas elektros energijos gavimo būdas, nes kaip šalutinis produktas susidaro vanduo garų pavidalu ir nedidelis anglies dioksido kiekis, kuris nepatenka į aplinką jeigu kaip kuras yra naudojamas grynas vandenilis. Susidaręs vanduo neteršia aplinkos, be to, jį galima panaudoti. Tai neteršiantys aplinkos ir tyliai veikiantys energijos šaltiniai, nes kuro elementai generuoja elektros energiją tyliu elektrocheminės reakcijos būdu.

Kuro elementai, kuriuose jungiasi vandenilis su deguonimi, o išsiskiria vanduo ir elektra yra laikomi vienintele ilgalaikė vidaus degimo variklių alternatyva, kadangi deguonį galima nemokamai pasiimti iš atmosferos, o iš anksto tenka pasirūpinti tik vandeniliu. Todėl didelės viltys siejamos su vandenilio energetika, kuomet vandenilį ir deguonį bus galima gauti skaidant vandenį elektra, kurią gamins atsinaujinantys energijos šaltiniai: vėjo ar saulės

jėgainės. Kuro elementai yra laikomi draugiškais aplinkai, nes jų veikimo metu į aplinką išsiskiria tik vanduo, skysčio ar garų pavidalu, bet neišskiriami teršalai.

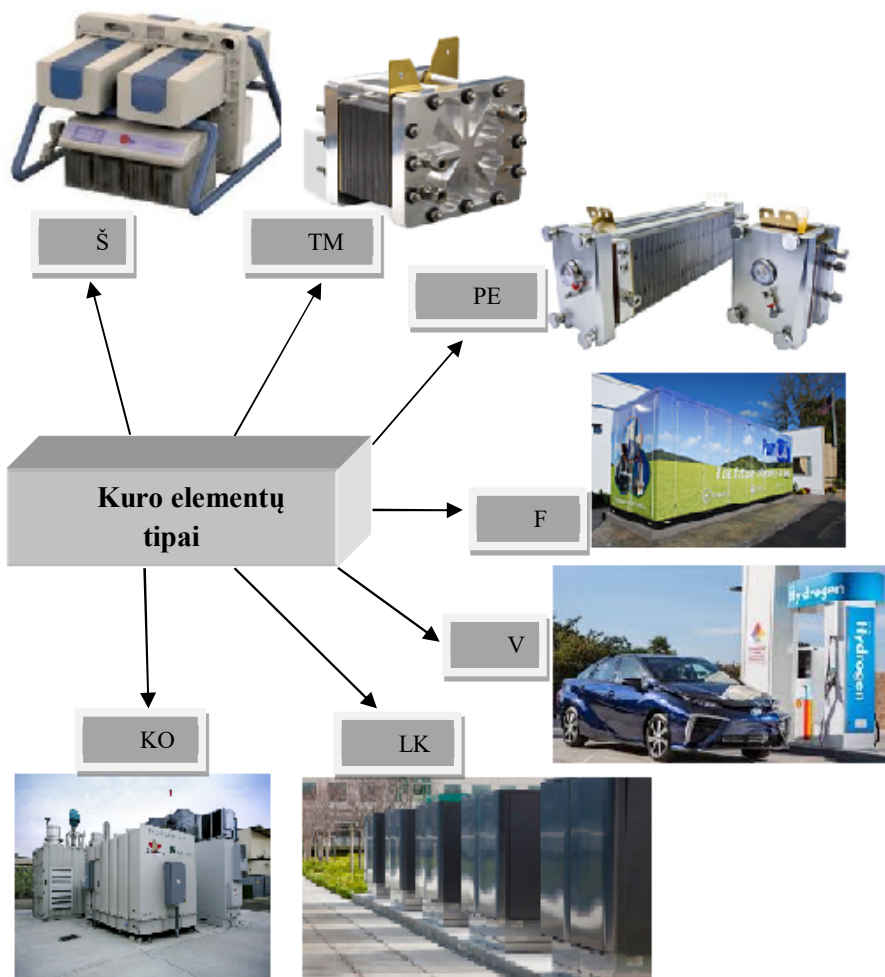
Kaip minėta anksčiau, kuro elementuose vandenilis reaguoja su deguonimi, bet be liepsnos ir labai lėtai. Šį principą 1839 m. atrado vokiečių chemikas Ch. F. Schonbeinas. Po metų Velso mokslininkas, fizikas ir teisininkas W. Grove, remdamasis jo idėja, sukūrė pirmąjį kuro elementą [55]. Nors W. Grove apibrėžė elektrocheminius kuro elementų veikimo principus, realybėje tinkančios medžiagos ir technologijos KE buvo pritaikytos tik 1967–1972 m. NASA naudojo kuro elementus kosminėje „Apollo“ programoje, kuri buvo skirta mėnulio tyrimams. „NASA“ šarminis kuro elementas naudoja vandenilį ir deguonį, jungdamas šiuos du elementus elektrocheminėje reakcijoje. Reakcijos šalutiniai produktai yra naudingi kosminiam skrydžiui: elektros energija - erdvėlaiviams, geriamojo vandens ir aušinimo sistemoms bei šiluma astronautams šildyti. Kuro elementai buvo naudojami ilgalaikėms kosmoso misijoms. Antrojo pasaulinio karo metu buvo sukurti britų laivyno povandeninių laivų kuro elementai. Tuo pačiu laikotarpiu pasaulio šalys taip pat susirūpino oro taršos problema ir ieškojo būdų kaip gauti švaresnę elektros energiją [55, 56].

Kuro elementai dažniausiai yra klasifikuojami pagal naudojamo elektrolito tipą. Pastarieji yra skirstomi į polimerinio elektrolito kuro elementus (PEMKE), šarminio elektrolito (ŠKE), fosforo rūgšties (FRKE), lydyto karbonato (LKKE) ir kietojo oksido kuro elementus (KOKE). Priklausomai nuo darbinės temperatūros, kuro elementai skirstomi į žemos (iki 100 °C), vidutinės (10 – 250 °C) ir aukštos (nuo 550 °C) temperatūros elementus. KE temperatūra priklauso nuo naudojamo elektrolito: iki 250 °C – rūgščių arba šarmų elektrolitai, nuo 550 °C – druskų lydalai. Nežiūrint skirtingų kuro elementų parametrų, jų visų vienodas veikimo principas – ant anodo vyksta naudojamo kuro (vandenilio, etanolio, metanolio, natrio borohidrido ir kt.) elektrocheminė oksidacija, o ant katodo vyksta deguonies (oro) redukcija. Šios reakcijos gali vykti tik tuomet, jei yra užtikrinamas elektroninis laidumas išorinėje grandinėje ir joninis laidumas tarp elektrodų. Tam tarp abiejų elektrodų yra būtinas elektrolitas, garantuojantis joninių krūvininkų pernešimą nuo vieno elektrodo iki kito (skystas – šarminiuose ir fosforo rūgšties (ŠKE ir FRKE), polimerinis – polimerinių elektrolitų (PEMKE), lydalas – lydytų karbonatų (LKKE), kietafazis – kietųjų oksidų (KOKE) kuro elementuose). Kiekvieno kuro elemento atveju, reakcijos, vykstančios ant anodo ir katodo yra skirtingos (3 pav.) [58].

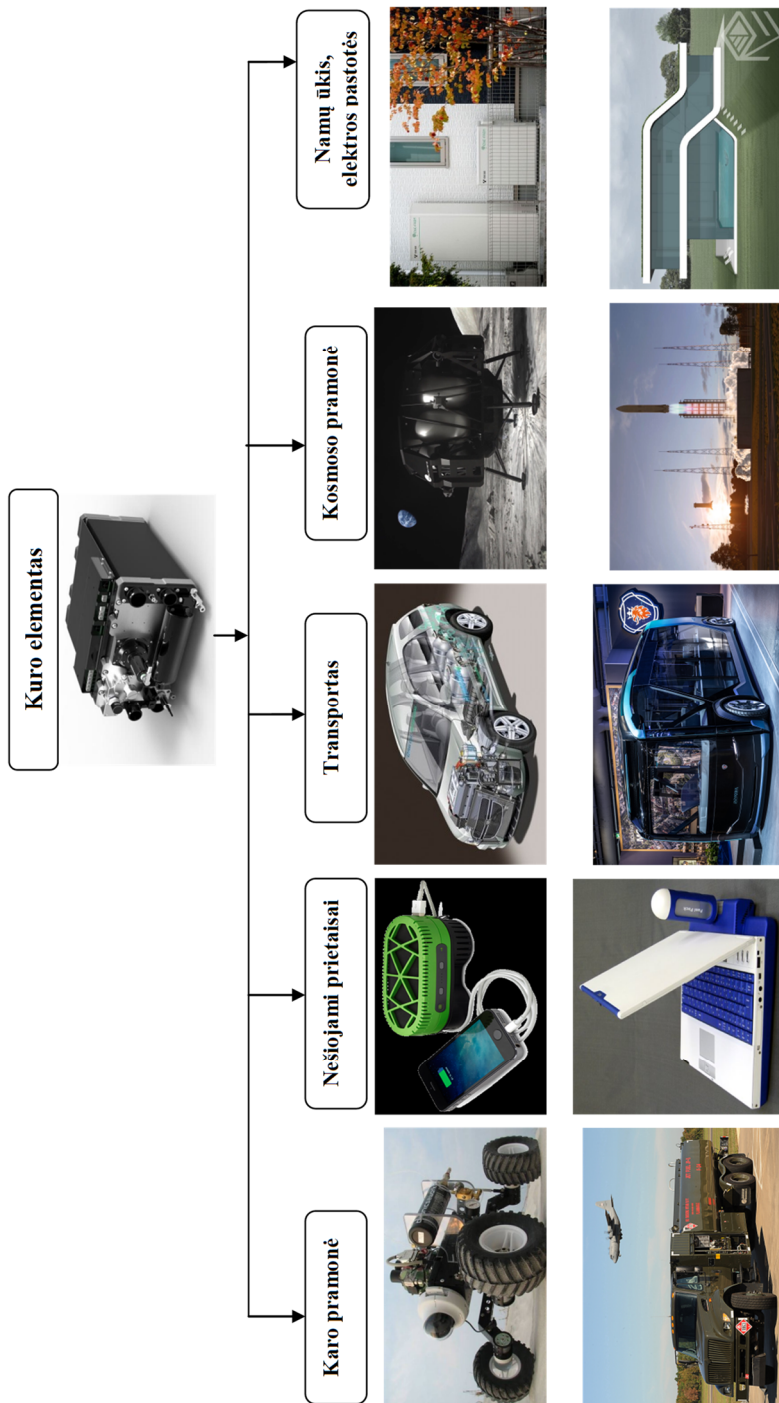


3 pav. Skirtingų kuro elementų veikimo principas [58].

Pastaraisiais dešimtmečiais KE tyrimai yra viena iš sparčiausiai besivystančių mokslinių tyrimų krypčių, o pasiekti moksliniai bei technologiniai sprendimai jau leidžia naudoti kuro elementų prototipus įvairiose srityse. Jau yra sukurta nemažai bandomųjų automobilių, varomų kuro elementų generuojama elektra (pvz., Nissan, Toyota, Daimler-Chrysler, General Motors, ir kt.), sukurtas prietaisas „PowerTrek“, skirtas teikti įrenginiams energiją be rozetės, prieš keletą metų į dangų pakilo pirmasis kuro elementais varomas lėktuvas, Londono gatvėse jau rieda bandomieji ekologiški „Intelligent Energy“ bendrovės sukurti vandenilio kuro elementais ir ličio polimerų baterijomis varomi taksi automobiliai, sukurtos autonominės elektros pastotės gyvenamiesiems namams (Siemens, Ballard). Taip pat kuro elementai plačiai taikomi transporto, pramonės ir buities sektoriuose. Įvairių tipų kuro elementai ir jų panaudojimo sritys yra pavaizduotos 4 ir 5 pav. [59].

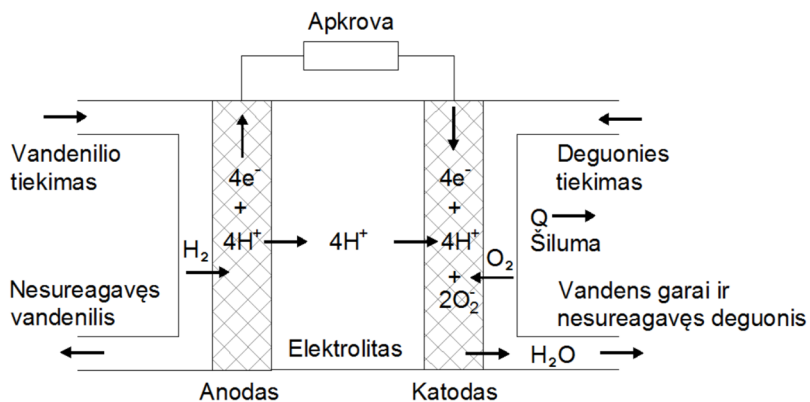


4 pav. Įvairių tipų kuro elementai [59].



5 pav. Kuro elementų panaudojimo sritys [59].

Populiariausi ir geriausiai ištirti yra vandenilio–deguonies kuro elementai. Juose vandenilis yra naudojamas kaip kuras, o deguonis (oras) yra oksidatorius. Elektrolitu naudojamas kietakūnis organinis polimeras – protonų mainų membrana, sumažinantis korozijos ir valdymo problemas. Protonų mainų membrana yra plona ir elastinga plėvelė, susidedanti iš polimerinių pluoštų ir praleidžianti vandenilio jonus. Ji iš abiejų pusių yra padengta aktyviu katalizatoriumi, dažniausiai platinos arba platinos/rutenio dalelėmis. Vandenilis tiekiamas į anodą, kuris sulaiko vandenilio atomus, išskiria elektronus ir vandenilio jonus (protonus). Tuo pat metu protonai difunduoja per membraną prie katodo, kur vandenilio atomai persitvarko ir reaguoja su deguonimi, sudarydami vandenį. Vykstant šiai reakcijai išsiskiria energija, kurios didžioji dalis paverčiama elektros energija ir tik labai maža dalis virsta šiluma (6 pav.).



6 pav. Vandenilio-deguonies kuro elemento veikimo schema.

Vandenilio-deguonies kuro elemento eksperimentinius tyrimus Lietuvoje vienas pirmųjų atliko fizikas, fizikos ir fizikinės chemijos pradininkas Lietuvoje, profesorius V. Čepinskis [60]. Vandenilio–deguonies kuro elementai yra neteršiantys aplinkos, tyliai veikiantys energijos šaltiniai, deja jie yra brangūs. Taip pat nėra išspręstos su jų naudojimu susijusios problemos: vandenilio gamyba - nes tam reikia pigios energijos ir vandenilio saugojimas – nes tai yra lengvos, degios, žemą virimo temperatūrą turinčios dujos. Jas suskystinti yra sunku ir jos užima didelį tūrį.

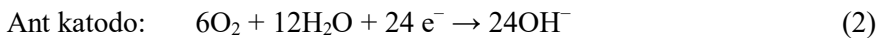
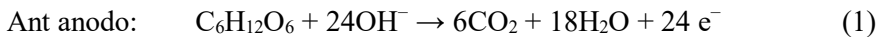


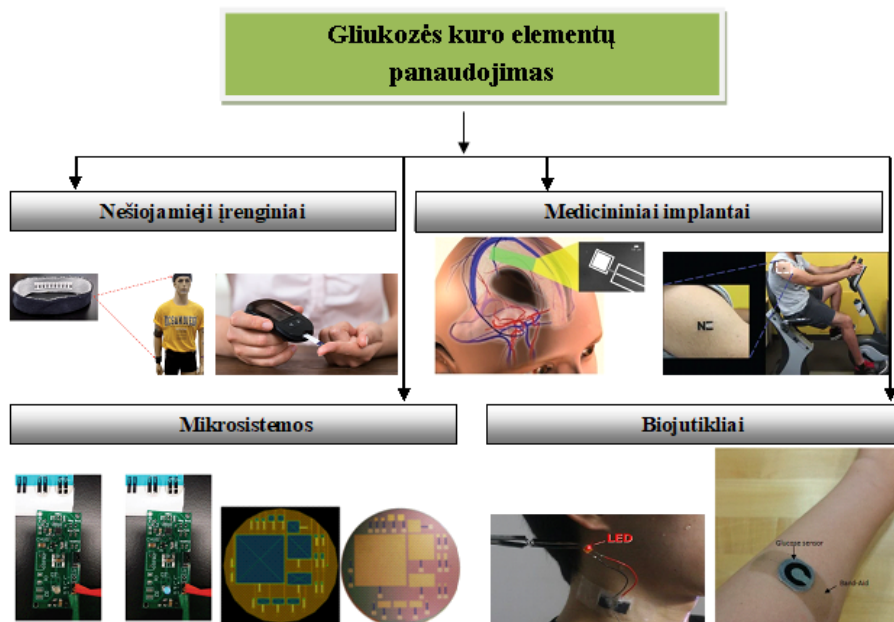
### 1.3. Tiesioginiai gliukozės kuro elementai

Tarp atsinaujinančių energijos šaltinių, tiesioginiai gliukozės kuro elementai (TGKE) buvo plačiai nagrinėjami dėl jiems būdingo didelio efektyvumo, ekologiško ir tylaus veikimo, stabilumo, didelio patvarumo ir paprastos struktūros. Pastaraisiais dešimtmečiais buvo dedamos didžiulės pastangos, siekiant ištirti gliukozės, kaip kuro panaudojimą [61–74]. Viena iš dviejų, svarbiausių gliukozės funkcijų gyvuose organizmuose – aprūpinti juos energija. Gliukozė susidaro fotosintezės metu iš CO<sub>2</sub> ir H<sub>2</sub>O, panaudojant Saulės energiją, kuri lyg „užkonservuojama“ šioje medžiagoje. Gliukozei oksiduojantis (tai vyksta laipsniškai) išsiskiria energija, kuri yra suvartojama gyvybiniuose procesuose. Galutiniai oksidacijos produktai yra CO<sub>2</sub> ir H<sub>2</sub>O. Gliukozė yra idealus atsinaujinantis kuras, nes yra pigi, gausiai randama gamtoje, nedegi, bekvapė, netoksiška, nekenkianti aplinkai, nepavojinga, lengvai tvarkoma. Gliukozės stabilumas yra vienas iš jos pranašumų. Šios savybės daro gliukozę patraukliu kuru naudoti įvairioms reikmėms, ypač biokuro elementams, kaip naujos kartos energijos šaltiniams [75–80], biojutikliams [81–89], biologiniams implantams ir širdies stimulatoriams [78], naujoms fotoninėms medžiagoms [90], maisto pramonei [91] ir kt. (6 pav.). Gliukozės kuro elementai gali tapti decentralizuotos energijos ekonomikos pagrindu ir atvirais ekonominiais būdais spręsti vandens ir organinių atliekų taršą, kadangi biomasė ir atliekos yra galimi gliukozės kuro elementų šaltiniai. Šie šaltiniai yra atsinaujinantys ir gali palaikyti tvarią energijos ir aplinkos sistemą.

Didėjant energijos poreikiui, energijos kaupimo ir konversijos technologija tampa vis svarbesnė. Tiesioginių gliukozės kuro elementų pritaikymas pateiktas 7 pav.

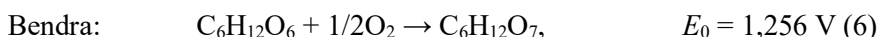
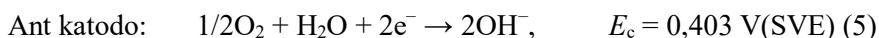
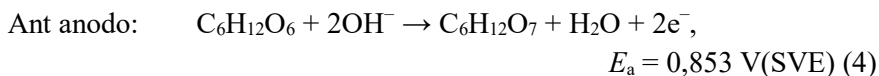
Tiesioginio gliukozės kuro elemento veikimas grindžiamas reakcijomis, vykstančiomis ant anodo ir katodo, pvz. gliukozės oksidacija ant anodo (1 lygtis) ir deguonies (oro) redukcija ant katodo (2 lygtis) [79]:



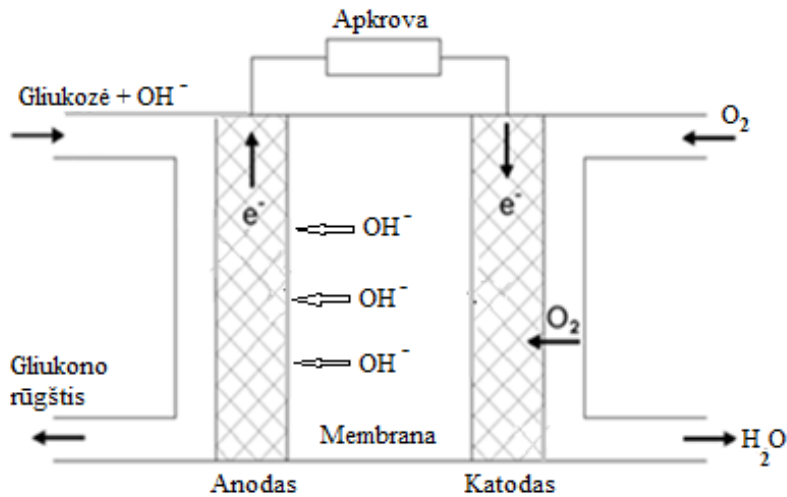


7 pav. Tiesioginių gliukozės kuro elementų pritaikymas.

Teoriškai, gliukozė gali būti pilnai oksiduota iki anglies dioksido ir vandens, kiekvienai gliukozės molekulei atiduodant 24 elektronus pagal 2 ir 3 lygtis [79, 92]. Šiuo metu tik biologinėje sistemoje galima pasiekti visišką gliukozės oksidaciją, generuojančią dvidešimt keturis elektronus. Tačiau reakcijos pabaiga yra reta ir mažai tikėtina. Dvidešimt keturių elektronų pernešimas vienoje gliukozės molekulėje dar nebuvo realizuotas. Iki šio laiko buvo pasiekta tik dalinė gliukozės oksidacija, be to, pradinis žingsnis yra C–H jungties nutraukimas, gaminant gliukono rūgštį. Realiomis sąlygomis gliukozės oksidacija daugiausia vyksta proceso metu atiduodant du elektronus (4 lygtis) [66, 79]. Tauriųjų metalų pagrindu pagamintame katalizatoriuje, gliukozė elektrochemiškai oksiduojama iki gliukonolaktono ir gliukono rūgšties. Taigi, praktikoje vykstančios, atitinkamos gliukozės kuro elementų reakcijos yra šios (4, 5, 6 lygtys) [67, 69, 79]:



8 paveiksle pateikta gliukozės kuro elemento veikimo schema.



8 pav. Gliukozės kuro elemento veikimo schema.

Per pastaruosius kelis dešimtmečius atlikti sacharidų elektrooksidacijos tyrimai rodo, kad platinos ir aukso pagrindu pagaminti tauriųjų metalų katalizatoriai gali oksiduoti monosacharidus, tokius kaip gliukozė, manozė ir fruktozė [65, 77, 81, 93–96]. Buvo įrodyta, kad įvairios katalizinės medžiagos, tokios kaip taurieji metalai, dėl jų ilgalaikio stabilumo ir biologinio suderinamumo yra labai veiksmingi kuro elementų anodiniai katalizatoriai. Pastaruoju metu pasirodė pranešimų, susijusių su tauriųjų metalų katalizatorių, tokių kaip Pt, Au, Ru, Ag, Pd panaudojimu nebiologiniuose gliukozės kuro elementuose. Tarp jų, Au atrodo kaip gana perspektyvus tauris metalas dėl jam būdingos savybės paversti skirtingo tipo aldoses (pvz., gliukozę, laktozę, maltozę, ksilozę, arabinozę) į jas atitinkančias aldono rūgštis (pvz., gliukono rūgštį) [63, 65, 67, 79].

#### 1.4. Gliukozės oksidacijos tyrimai

Koloidinį auksą arba aukso nanodaleles pirmieji pradėjo naudoti romėnai, ypač stiklo dažymo srityje [97]. Be to, Au nanodalelės daugelį metų sulaukia nemažo dėmesio chemijos, biologijos ir medicinos srityse dėl jų oksido neturinčio paviršiaus, biokonjugacinių savybių, gero biologinio suderinamumo ir unikalinių optinių savybių [98]. Au yra vienas iš geriausiai

ištirtų elementų nanotechnologijose, nes yra lengvai paruošiamas, stabilus, jo katalizinis aktyvumas priklauso nuo dalelių dydžio ir formos. Be to, Au nanodalelės buvo plačiai naudojamos įvairiose srityse, tokiose kaip katalizė [99–101], elektronika [102], nanobiotechnologijos [103], biomedicina [98, 104, 105] ir jutikliai [98, 106, 107].

Au nanodalelių katalizinės savybės gliukozės oksidacijos reakcijai turėtų būti aiškiai suprantamos ne tik dėl susidomėjimo kurti gliukozės jutiklius, skirtus diabeto stebėjimui ir naudojimui maisto pramonėje, bet ir biologinių tiesioginių gliukozės kuro elementų (TGKE) plėtrai [108–113].

Elektrokatalitinė gliukozės oksidacija buvo plačiai ištirta [114–129]. Nustatyta, kad auksas turi labai geras analitines charakteristikas tiesioginei gliukozės oksidacijai. Jis yra tinkamas metalas gliukozės oksidacijai, nes jo oksidacijos potencialas šarminiuose ir neutraliuose tirpaluose yra labiau neigiamas palyginti su kitais metalais [114, 116]. Katalitiškai aktyvių centrų susidarymas, adsorbuojantis  $\text{OH}^-$  jonams ant Au paviršiaus ( $\text{Au-OH}_{\text{ads}}$ ) yra svarbiausias gliukozės oksidacijos reakcijos (GOR) žingsnis. Kita vertus,  $\text{Au-OH}_{\text{ads}}$  susidarymas elektrodo potencialų srityje prieš aukso oksido susidarymą yra svarbi Au elektrodų savybė, atliekanti pagrindinį vaidmenį, didinant katalitinį Au aktyvumą šarminiuose tirpaluose [114, 130, 131]. Nustatyta, kad nanoporinis auksas pasižymėjo daug didesniu elektrokatalitiniu aktyvumu GOR neutraliuose ir šarminiuose tirpaluose, palyginus su grynu auksu, tiek dėl šiurkščios paviršiaus morfologijos, tiek dėl galimybės absorbuoti  $\text{OH}^-$  jonus [130]. Geras Au nanodalelių-anglies ir Au nanodalelių-grafeno ar redukuoto grafeno nanokompozitų elektrokatalitinis aktyvumas buvo siejamas su anglies, grafeno ar redukuoto grafeno oksido ir Au nanodalelių sinergetine sąveika [124, 128, 130]. Didelio tankio ir tolygiai pasiskirsčiusios Au nanodalelės, nusodintos ant anglies ar grafeno paviršiaus, sužadina žymiai daugiau aktyvių centrų katalitinės redokso reakcijos metu.

Tačiau platina (Pt) vis dar yra plačiausiai ir sėkmingiausiai naudojama kaip gliukozės elektrooksidacijos katalizatorius. Pt ir Pt pagrindu sukurti katalizatoriai pasižymi dideliu aktyvumu, tačiau turi mažą selektyvumą gliukozės oksidacijos reakcijai. Be to, paminėti katalizatoriai yra gana brangūs, o tai riboja jų platų ir daugiafunkcinį pritaikymą įvairiose pramonės srityse. Dar vienas šių katalizatorių trūkumas yra anglies monoksido (CO) ir kitų tarpinių medžiagų susidarymas, vykstant gliukozės oksidacijai, nes jos apnuodija tradicinius Pt ir Pt pagrindu pagamintus katalizatorius, naudojamus gliukozės oksidacijos procese.

Dėl šių priežasčių buvo plačiai svarstomi alternatyvūs metalai GOR. GOR buvo intensyviai tyrinėjama ant Au [64, 71, 72, 132–144], Ag [145] ir Pd [146,

147]. Au yra ypač įdomus, kadangi jis pasižymi gana dideliu kataliziniu aktyvumu gliukozės oksidacijos reakcijai neutralioje terpėje, taip pat dėl mažesnės kainos, palyginti su Pt ar Pt pagrindu pagamintais katalizatoriais. Be to, auksas yra stabilus ir yra minimaliai apnuodijamas gliukozės oksidacijos metu. Kita vertus, susidomėjimas Au yra ne tik dėl to, kad jis gali būti naudojamas kaip katalizatorius gliukozės oksidacijos metu neutralioje terpėje, bet ir šarminėje terpėje taip pat. Buvo pastebėta, kad gliukozės elektrooksidacijos greitis ant aukso yra žymiai didesnis šarminėje aplinkoje, nei rūgštinėje ar neutralioje ir atsiranda esant labiau neigiamesniems elektrodo potencialams, palyginti su kitais metalais [134–136, 148]. Todėl gliukozės elektrooksidacijos mechanizmas buvo intensyviai ir išsamiai tiriamas, naudojant skirtingus tyrimo metodus, tirpalo pH vertes ir koncentracijas [83, 89, 122, 123, 130–144]. Gliukozės oksidacijos procesas yra gana sudėtingas, atsižvelgiant į daugybę šalutinių produktų, kurie gali susidaryti GOR metu. Tai labai priklauso nuo daugybės įvairių veiksnių, įskaitant katalizatoriaus prigimtį, paviršiaus struktūrą, energiją, dalelių dydį, tinkamą potencialą ir kt. [147, 148].

Nepaisant minėtų tauriųjų metalų katalizatorių pranašumų, įskaitant ir Au, efektyvesnių, ekonomiškesnių ir patvaresnių alternatyvų poreikis paskatino atlikti tolimesnius tyrimus. Norint įveikti sunkumus, susijusius su didele katalizatoriaus kaina, buvo dedamos didžiulės pastangos siekiant sukurti nebrangius ir efektyvius katalizatorius, skirtus gliukozės elektrooksidacijai ar jos kiekio nustatymui. Buvo įrodyta, kad pereinamieji metalai, tokie kaip Cu [149], Mn [150], Co [151, 152] ir Ni [86, 88, 153, 154] gali būti naudojami kaip pigesnės medžiagos, norint pakeisti tauriuosius metalus, kadangi jie pasižymi dideliu elektrokatalitiniu aktyvumu ir jautrumu gliukozės oksidacijai šarminėje terpėje. Jų savybės buvo nuodugniai apžvelgtos literatūros šaltinyje [82]. Tarp jų, Co yra vertinamas dėl jo ekologiškos prigimties, draugiškumo aplinkai, palyginti mažos kainos, feromagnetinių, elektrocheminių ir elektrokatalitinių savybių, dėl kurių Co turi didelį potencialą jo taikymui katalizatorių, elektrocheminių jutiklių bei įkraunamų ličio jonų baterijų gamybai. Co yra pagrindinis elektroninius įrenginius maitinančių ir elektromobilius varančių ličio jonų akumuliatorių komponentas. Nusodinant ant metalinio Co keletą dvikomponenčių ar daugiakomponenčių sistemų, turinčių tik nebrangius pereinamuosius metalus, tokius kaip bimetalinis MCo (M = Cu, Fe, Ni, Mn) [155], Co-Cu lydinys [156], Ni-Co [74], Ni/Cr/Co [157] ir NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@polianilinas [158] katalizatoriai pasižymėjo žymiai didesniu katalitiniu aktyvumu GOR, palyginti su gryniaisiais metalais. Pereinamųjų

metalų sujungimas leido pasiekti norimą efektą mažinant katalizatorių kainą, palyginti su tauriųjų metalų katalizatoriais.

Vis dėlto, didelė efektyvių katalizatorių, pasižyminčių puikiomis charakteristikomis, kurie galėtų prilygti tauriųjų metalų savybėms paklausa verčia tyrėjus prisiminti tas sistemas, kurių sudėtyje yra tauriųjų elementų. Iš vienos pusės, buvo įrodyta, kad pereinamųjų metalų modifikavimas nedideliais tauriųjų metalų kiekiais yra naudinga strategija, nes tai atitinka ekonomiškų katalizatorių reikalavimus, iš kitos pusės, dėl sinergetinio metalų poveikio tai skatina oksidacijos reakcijos greitį. Naujausi elektrocheminiai tyrimai rodo, kad tauriųjų metalų pagrindu sukurti dvinariai elektrokatalizatoriai, tokie kaip Pt-Ni [159], Pt-Cu [160, 161] ir Au-Co [162, 163] neabejotinai padidina katalizatorių elektrokatalitinį aktyvumą ir stabilumą, lyginant su monometaliniais katalizatoriais, mažina katalizatorių kainą ir todėl jie yra ypač pageidaujami.

## 2. EKSPERIMENTŲ METODIKA

### 2.1. Medžiagos, reagentai ir tirpalai

Darbe buvo naudotos šios medžiagos:

- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (trinatrio citrato dihidratas, 99,9%, Sigma-Aldrich);
- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (D-(+)-gliukozė, 99,5%, Sigma-Aldrich);
- $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (99,99 %,  $\geq 49,0$  % Au, Sigma-Aldrich);
- Grafito milteliai (99,9995%, Sigma-Aldrich);
- Nafion tirpalas (5 wt.%, D521, 1100 EW, Ion Power Inc);
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (96 %, Chempur);
- $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (99,5 %, Sigma-Aldrich);
- $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONH} \cdot \text{BH}_3$  (morfolino boranas, 97%, Sigma-Aldrich);
- Cu folija (0,5 mm storio ir 99,7 % grynumo, Sigma-Aldrich)
- HCl (35 – 38 %, Reachem Slovakia S.r.o.);
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96 %, Chempur);
- KCl (99 %, Sigma-Aldrich);
- KBr (99 %, Sigma-Aldrich);
- KI (99 %, Sigma-Aldrich);
- NaOH (99 %, Chempur).

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

### 2.2. AuNDs formavimas, taikant cheminės adsorbcijos ir mikrobangų sintezės metodus

AuNDs buvo susintetintos citrato redukcijos metodu.  $\text{HAuCl}_4$  ir trinatrio citratas ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) buvo naudojami, atitinkamai, kaip aukso pirmtakas (prekursorius) ir reduktorius. 2 ml 0,01 M  $\text{HAuCl}_4$  tirpalo buvo įpilta į 17 ml distiliuoto vandens ir kaitinta. Po to 1 ml 0,1 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  tirpalo buvo įpilta į pagaminto aukso pirmtako tirpalą, esant  $90^\circ\text{C}$  temperatūrai. Tirpalas buvo maišomas ant magnetinės maišyklės toje pačioje temperatūroje tol, kol tirpalo spalva pasikeitė iš šviesiai mėlynos per rožinę iki vyšnių raudonos. Papildomai tirpalas buvo kaitinamas 15 min. Po kaitinimo tirpalas buvo atšaldomas iki kambario temperatūros. Gautas, citratu stabilizuotas koloidinis

AuNDs tirpalas buvo naudojamas AuNDs padengimui ant stikliškosios anglies elektrodo (GC). Paruoštas katalizatorius buvo pavadintas AuNDs.

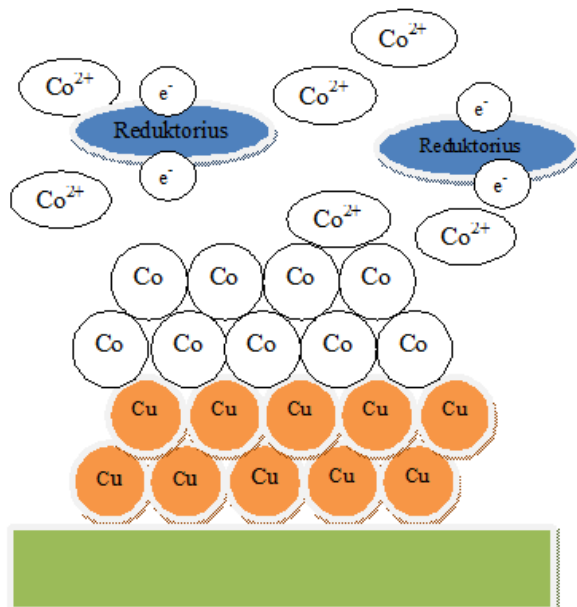
AuNDs-anglies (AuNDs/C) katalizatoriai buvo paruošti, taikant cheminės adsorbcijos ir mikrobangų sintezės metodus. Pirmuoju atveju, į paruoštą, citratu stabilizuotą AuNDs koloidinį kambario temperatūros tirpalą (20 ml) buvo įpilta 100 mg anglies miltelių. Mišinys maišomas 1 valandą ant magnetinės maišyklės. Gautos nuosėdos buvo filtruojamos, plaunamos distiliuotu vandeniu ir 2 valandas džiovinamos vakuuminėje krosnyje 80 °C temperatūroje. Paruoštas katalizatorius buvo pavadintas AuNDs/C<sub>ads</sub>. Taip pat AuNDs buvo sintetinus įdedant į paruoštą, citratu stabilizuotą AuNDs koloidinį tirpalą, atitinkamai, po 0,5 ml 0,01 M KCl, KBr ir KI priedus. Gauti katalizatoriai buvo pavadinti AuNDs<sub>KCl</sub>/C<sub>ads</sub>, AuNDs<sub>KBr</sub>/C<sub>ads</sub> ir AuNDs<sub>KI</sub>/C<sub>ads</sub>.

Antruoju atveju, reakcijos mišinys (20 ml), kuriame buvo 100 mg anglies miltelių, 2 ml 0,01 M HAuCl<sub>4</sub> ir 1 ml 0,1 M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> buvo supiltas į mėgintuvėlį, gerai išmaišytas ir įdėtas į mikrobangų reaktorių Monowave 300 (Anton Paar). AuNDs buvo nusodinamos ant anglies miltelių paviršiaus 7 minutes, esant 90 °C temperatūrai. Temperatūros kėlimo greitis 10 °C min<sup>-1</sup>. Po paruošimo, susintetintas katalizatorius buvo praplaunamas distiliuotu vandeniu, po to filtruojamas ir džiovinamas vakuuminėje krosnyje 80 °C temperatūroje 2 val. Paruoštas katalizatorius buvo pavadintas AuNDs/C<sub>MW</sub>.

### 2.3. AuNDs nusodinimas ant Co ir CoB dangų

Iš pradžių Co ir CoB dangos buvo nusodintos cheminiu būdu ant vario paviršiaus, nenaudojant klasikinio aktyvavimo brangiaisiais metalais (9 pav.) [164]. Vario plokštelė (1 x 1 cm), ant kurios buvo dengiama Co danga, prieš dengimą buvo valoma Vienos kalkėmis (Kremer Pigmente GmbH & Co. KG) ir dekapiruojama 10% HCl tirpale, po to gerai nuplaunama dejonizuotu vandeniu, džiovinama ir sverinama. Co ir CoB dangos buvo nusodintos, reduktoriaumi naudojant morfolino boraną, o kobaltavimas atliktas 30 °C temperatūros tirpale. Gryno Co danga buvo nusodinta iš tirpalo, kurio sudėtis: 0,05 M CoSO<sub>4</sub>, 0,05 M morfolino boranas ir 0,2 M glicinas. Dengimo trukmė 30 min. CoB dangos nusodintos iš tokios pačios koncentracijos tirpalo, tik nenaudojant ligando-glicino. Dengimo laikas 100 min.





9 pav. Co dangų nusodinimo ant vario paviršiaus schema.

Kai buvo kobaltuojama be glicino, tai kartu su Co dangoje buvo nustatyta ir B (apie 10-13 at.%). Kai kobaltavimo tirpale yra  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  glicino, elementinio boro praktiškai neaptinkama. Dangų storis buvo nustatytas gravimetriškai ir yra apie 1 mikrometrą.

AuNDs buvo nusodintos and paruoštų Co/Cu ir CoB/Cu dangų galvaninio pakeitimo būdu, įmerkiant Co/Cu ar CoB/Cu dangas į 1 mM  $\text{HAuCl}_4$  + 0,1 M HCl (pH 1.8)  $30^\circ\text{C}$  temperatūros tirpalą 30 s. Katalizatoriaus geometrinis plotas ( $S$ ) yra  $2 \text{ cm}^2$ . Modifikavus Au nanodalelėmis, dangos buvo kruopščiai nuplautos dejonizuotu vandeniu ir džiovinamos kambario temperatūroje ore.

#### 2.4. Katalizatorių paviršiaus apibūdinimas

Gautų katalizatorių paviršiaus morfologija, struktūra ir sudėtis buvo tirta skenuojančiu elektroniniu mikroskopu Helios NanoLab 650 (FEI, Olandija, 2011 m.) su Rentgeno spindulių (EDX) spektrometru INCA Energy 350 X-Max 20 (Oxford Instruments) su X-Max Rentgeno kvantų detektoriumi.

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

## 2.5. Elektrocheminiai matavimai

Gliukozės elektrooksidacijos matavimai buvo atliekami, naudojant potenciostatą „Zenium Workstation“ (ZAHNER-Elektrik GmbH & Co.KG) ir standartinę termostatuojamą trijų elektrodų deaeracijai pritaikytą elektrocheminę celę, kurios darbinis tūris – apie 50 ml. Darbiniai elektrodai buvo naudojami susintetinti AuNDs, AuNDs/C<sub>ads</sub>, AuNDs/C<sub>MW</sub>, AuNDs<sub>KCl</sub>/C<sub>ads</sub>, AuNDs<sub>KBr</sub>/C<sub>ads</sub>, AuNDs<sub>KI</sub>/C<sub>ads</sub> katalizatoriai, padengti ant GC elektrodų, kurių geometrinis plotas 0,07 cm<sup>2</sup>. Taip pat darbiniai elektrodai buvo naudojami gryno Au elektrodas ( $S = 0,636 \text{ cm}^2$ ), Co/Cu, CoB/Cu, AuCo/Cu ir AuCoB/Cu katalizatoriai, kurių geometrinis plotas buvo 2 cm<sup>2</sup>. Pt viela buvo naudojama kaip pagalbinis elektrodas, o Ag/AgCl/Cl (3 M KCl) elektrodas buvo naudojamas kaip palyginamasis elektrodas.

AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC, AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC, AuNDs<sub>KCl</sub>/C<sub>ads</sub>/GC, AuNDs<sub>KBr</sub>/C<sub>ads</sub>/GC ir AuNDs<sub>KI</sub>/C<sub>ads</sub>/GC katalizatoriai buvo gauti tokiu būdu: iš pradžių 10 mg paruoštų katalizatorių buvo maišomi iki homogeninės suspensijos ultragarsu 1 val., tirpale, kuriame buvo 25 µl 5 m. % Nafion ir 75 µl distiliuoto H<sub>2</sub>O. Tada 5 µl paruošto suspensijos mišinio buvo užlašinama ant nupoliruoto stikliškojo anglies elektrodo paviršiaus ir džiovinama vakuuminėje krosnyje 80 °C temperatūroje 2 val. AuNDs/GC katalizatoriaus atveju 5 µl citratu stabilizuoto AuNDs koloidinio tirpalo buvo užlašinama ant stikliškojo anglies elektrodo ir džiovinama vakuuminėje krosnyje 80 °C temperatūroje 2 val.

Prieš kiekvieną matavimą, AuNDs/GC, AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC, AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC, AuNDs<sub>KCl</sub>/C<sub>ads</sub>/GC, AuNDs<sub>KBr</sub>/C<sub>ads</sub>/GC ir AuNDs<sub>KI</sub>/C<sub>ads</sub>/GC katalizatoriai buvo aktyvuojami ir stabilizuojami deaeruatame 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 100 mV s<sup>-1</sup> greičiu potencialų intervale nuo 0,1 iki 1,6 V, kol buvo stebimos stabilios ciklinės voltamperogramos (CVs). Visos elektrodo potencialo vertės darbe pateikiamos standartinio vandenilio elektrodo atžvilgiu (SVE). Elektrochemiškai aktyvūs AuNDs paviršiaus plotai (EAPP) katalizatoriuose buvo nustatyti iš Au oksido monosluoksnio redukcijos ant Au elektrodo paviršiaus 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 ar 100 mV s<sup>-1</sup> greičiu elektrodo potencialo verčių intervale nuo 0,1 iki 1,6 V. EAPP buvo apskaičiuotas pagal 7 lygtį [165]:

$$EAPP (\text{cm}^2) = Q (\mu\text{C})/400 (\mu\text{C cm}^{-2}) \quad (7)$$

kur  $Q$  yra Au oksido redukcijos krūvis, išmatuotas ant tiriamų katalizatorių,  $\mu\text{C}$ ;  $400 \mu\text{C cm}^{-2}$  yra Au oksido monosluoksnio susidarymo arba jo redukcijos krūvis (vienas deguonies atomas vienam aukso atomui) [165]. EAPP vertės, išreikštos  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  buvo apskaičiuotos pagal 8 lygtį:

$$\text{EAPP} (\text{m}^2 \text{g}^{-1}) = Q/m \times 400 \quad (8)$$

kur  $m$  žymi Au įkrovos kiekį katalizatoriuje (g).

Gliukozės oksidacijos elektrocheminiai tyrimai buvo atlikti, užrašant CVs ant tiriamų katalizatorių 0,1 M NaOH + 0,1 M gliukozės 25 °C temperatūros tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s<sup>-1</sup> greičiu. CVs užrašytos elektrodo potencialo verčių intervale nuo -0,7 iki 0,7 V. Palyginimui buvo užrašomos CVs foniniame 0,1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s<sup>-1</sup> greičiu toje pačioje elektrodo potencialo verčių srityje. Srovės tankio vertės ( $j$ ) buvo apskaičiuojamos, srovės vertes dalinant iš geometrinio bandinio paviršiaus ploto. Siekiant įvertinti AuNDs ir AuCo/Cu bei AuCoB/Cu katalizatorių aktyvumą gliukozės oksidacijai, išmatuotos srovės tankio vertės buvo perskaičiuotos pagal nusodinto Au įkrovas kiekvienam katalizatoriui atskirai. Šis specifinis dydis yra vadinamas katalizatoriaus masės aktyvumu ( $A_m$ ) (angl. Mass activity), kuris nusako, kiek srovės tankio vienetų tenka nusodinto metalo kiekiui ( $\text{mA } \mu\text{g}^{-1}_M$ ) [166]. Jis buvo apskaičiuotas pagal 9 lygtį:

$$A_m = j / W \quad (9)$$

kur  $j$  – išmatuotas srovės tankis ( $\text{mA cm}^{-2}$ ),  $W$  – M (Au, Co) įkrova ( $\mu\text{g cm}^{-2}$ ).

Taip pat svarbus dydis, nusakantis katalizatorių aktyvumą yra taip vadinamas katalizatoriaus specifinis aktyvumas  $A_s$  (angl. Specific activity), kuris buvo apskaičiuotas, išmatuotas gliukozės oksidacijos srovės vertes, padalinant iš nustatyto elektrochemiškai aktyvaus Au paviršiaus ploto katalizatoriuose pagal lygtį (10) [166]:

$$A_s = I / S_{\text{EAPP}} \quad (10)$$

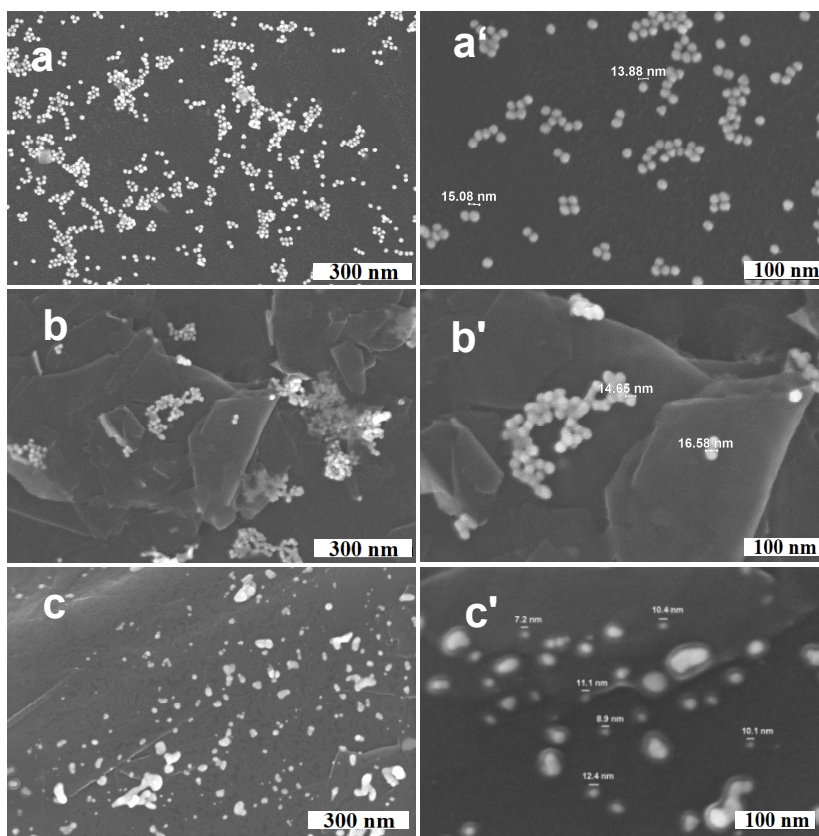
kur  $I$  – išmatuota srovė (mA),  $S_{\text{EAPP}}$  ( $\text{cm}^2$ ) – elektrochemiškai aktyvus Au paviršiaus plotas, apskaičiuojamas pagal krūvį, tenkantį Au oksido monosluoksnio redukcijai ant elektrodo [166].

Visi paruošti tirpalai prieš elektrocheminius matavimus 15 minučių buvo deaeruojami argono dujomis (Ar). Gauti rezultatai buvo apdorojami naudojant Excel, Origin ir SigmaPlot programines įrangas.

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. AuNDs formavimas ir apibūdinimas

Susintetintų AuNDs paviršiaus morfologija, forma ir dydis buvo tirti ir apibūdinti skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. 10 paveiksle pavaizduotos SEM nuotraukos AuNDs, nusodintų iš citratu stabilizuoto AuNDs koloidinio tirpalo (a, a') bei AuNDs/C katalizatorių, suformuotų, taikant AuNDs cheminę adsorbciją iš paruošto citratu stabilizuoto AuNDs koloidinio tirpalo ant anglies miltelių (b, b') ir mikrobangų sintezę (c, c').



10 pav. AuNDs (a, a'), AuNDs/C<sub>ads</sub> (b, b') ir AuNDs/C<sub>MW</sub> (c, c') katalizatorių SEM vaizdai, esant skirtingam didinimui.

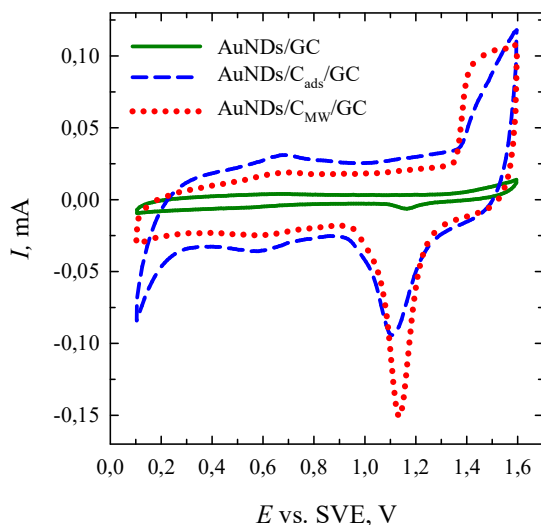
AuNDs, gautų iš citratu stabilizuoto Au nanodalelių koloidinio tirpalo, SEM nuotraukos (10 a, a' pav.) rodo, kad nusodintos AuNDs buvo apvalios

formos ir homogeniškai pasiskirsčiusios. Nustatyta, kad AuNDs dydis yra maždaug 14–15 nm (10 a, a' pav.). Kai AuND/C<sub>ads</sub> katalizatorius buvo paruoštas cheminiu būdu, adsorbuojant AuNDs ant anglies miltelių paviršiaus iš citratu stabilizuoto AuNDs koloidinio tirpalo (10 b, b' pav.), AuNDs buvo maždaug 15–17 nm dydžio.

Tuo tarpu, kai AuNDs/C<sub>MW</sub> katalizatorius buvo paruoštas, naudojant mikrobangų sintezės metodą (10 c, c' pav.), nusodintos AuNDs buvo apytikriai 7–12 nm dydžio. Naudojant mikrobangų sintezės metodą, susintetintuose AuNDs/C<sub>MW</sub> katalizatoriuose nusodintos AuNDs yra mažesnės, palyginus su AuND/C<sub>ads</sub> katalizatoriais, kurie buvo paruošti cheminiu būdu adsorbuojant iš citratu stabilizuoto AuNDs koloidinio tirpalo. Reikėtų pažymėti, kad mikrobangų sintezės metodo naudojimas, kuris yra ekologiškas ir taupantis energiją, leidžia ne tik sutrumpinti reakcijos trukmę minutėmis (o ne valandomis), bet ir gauti mažesnes AuNDs dėl greitesnės kristalizacijos ir branduolio kinetikos. Nors susintetintuose AuNDs/C katalizatoriuose, naudojant mikrobangų sintezės metodą, buvo nusodintos mažesnės AuNDs, pastebima nežymi AuNDs aglomeracija (10 c, c' pav.).

Susintetintų katalizatorių sudėties tyrimai buvo atlikti, taikant ICP-OES. Nustatyta, kad nusodintų AuNDs įkrova AuNDs/GC, AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC ir AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC katalizatoriuose, kurie buvo naudojami elektrocheminiams tyrimams, atitinkamai, yra 23, 67 ir 65  $\mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ . AuNDs/GC, AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC ir AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC katalizatorių elektrochemiškai aktyvūs paviršiaus plotai (EAPP) buvo apskaičiuoti iš ciklinių voltamperogramų, užrašytų deaeruoatame 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale, esant elektrodo potencialo skleidimo greičiui 100 mV s<sup>-1</sup> (11 pav.).

Užrašytos AuNDs/GC, AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC ir AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC katalizatorių CVs rodo įprastas Au oksido susidarymo ir jo redukcijos savybes. Elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas katalizatoriuose buvo apskaičiuotas pagal krūvį, tenkantį Au oksido monosluoksnio redukcijai ant elektrodo paviršiaus (400  $\mu\text{C cm}^{-2}$  monosluoksniui) [165]. Apibendrinti duomenys pateikti 1 lentelėje.



11 pav. AuNDs/GC (*ištisinė linija*), AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC (*brūkšninė linija*) ir AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC (*taškinė linija*) katalizatorių ciklinės voltamperogramos, užrašytos 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25 °C temperatūros tirpale, kai  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

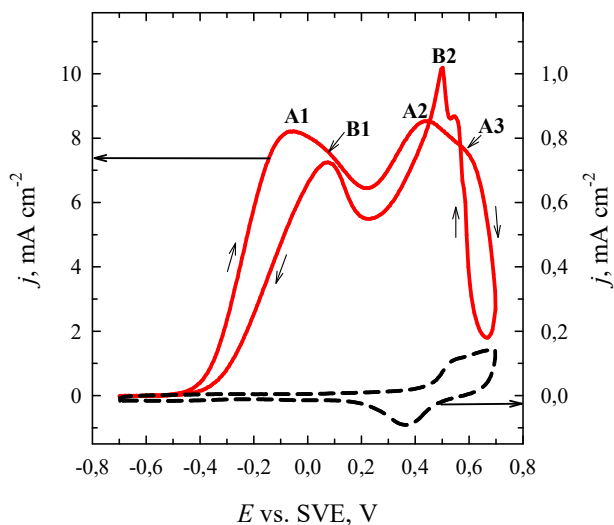
1 Lentelė. Paruoštų AuNDs ir AuNDs/C katalizatorių elektrochemiškai aktyvūs paviršiaus plotai, nustatyti pagal CV-as, užrašytas 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25 °C temperatūros tirpale, kai  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . Nusodinto Au įkrova katalizatoriuose nustatyta, taikant ICP–OES metodą.

Katalizatorius	EAPP, cm <sup>2</sup>	EAPP, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Au įkrova, μg cm <sup>-2</sup>
AuNDs/GC	0,03	1,9	23
AuNDs/C <sub>ads</sub> /GC	0,34	7,2	67
AuNDs/C <sub>MW</sub> /GC	0,42	9,2	65

AuNDs/GC, AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC ir AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC katalizatorių EAPP yra, atitinkamai, 0,03, 0,34 ir 0,42 cm<sup>2</sup>, o specifinis aktyvumas – atitinkamai, 1,9, 7,2 ir 9,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Gauti rezultatai rodo, kad AuNDs, nusodintų ant anglies miltelių paviršiaus cheminės adsorbcijos iš citratu stabilizuoto AuNDs koloidinio tirpalo ir naudojant mikrobangų sintezės metodą EAPP (cm<sup>2</sup>) yra maždaug 11 ir 14 kartų didesnis nei AuNDs, nusodintų iš citratu stabilizuoto Au NDs koloidinio tirpalo ant GC elektrodo.

### 3.2. Gliukozės oksidacijos tyrimas ant AuNDs/C katalizatorių

Gliukozės oksidacijos tyrimai buvo atliekami ant susintetintų AuNDs, AuNDs/C<sub>ads</sub> ir AuNDs/C<sub>MW</sub> katalizatorių, padengtų ant stikliškosios anglies elektrodų. Palyginimui buvo tirta ir gliukozės oksidacija ant gryno Au elektrodo. 12 paveiksle pateikiamos tipinės gryno (masyvaus) Au elektrodo CVs, užrašytos 0,1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale (brūkšninė linija) ir tame pačiame tirpale, esant 0,1 M gliukozės (ištinė linija), elektrodo potencialo verčių intervale nuo -0,7 iki 0,7 V, skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s<sup>-1</sup> greičiu.



12 pav. Gryno (masyvaus) Au katalizatoriaus ciklinės voltamperogramos, užrašytos 0,1 M gliukozės + 0,1 M NaOH (*ištisinė linija*) ir 0,1 M NaOH (*brūkšninė linija*) 25 °C temperatūros tirpaluose, kai  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Anodinė smailė A, atitinkanti Au oksido sluoksnio susidarymą 0,1 M NaOH tirpale yra stebima elektrodo potencialų verčių srityje nuo 0,45 iki 0,7 V (12 pav., brūkšninė linija). Skleidžiant elektrodo potencialą į katodinę pusę, CV stebima katodinė smailė B elektrodo potencialų verčių srityje nuo 0,2 iki 0,45 V, siejama su susidariusio Au oksido redukcija ant elektrodo paviršiaus. Abi smailės siejamos su tolydžiai vykstančiomis redokso reakcijomis pagal nurodytą seką:  $\text{Au} \leftrightarrow \text{AuOH} \leftrightarrow \text{Au}_2\text{O}_3$  [89]. Tuo tarpu labiau neigiamų elektrodo potencialo verčių srityje yra siejama su ankstyva Au paviršiaus oksidacija pagal 11 lygtį [141, 142, 167]:





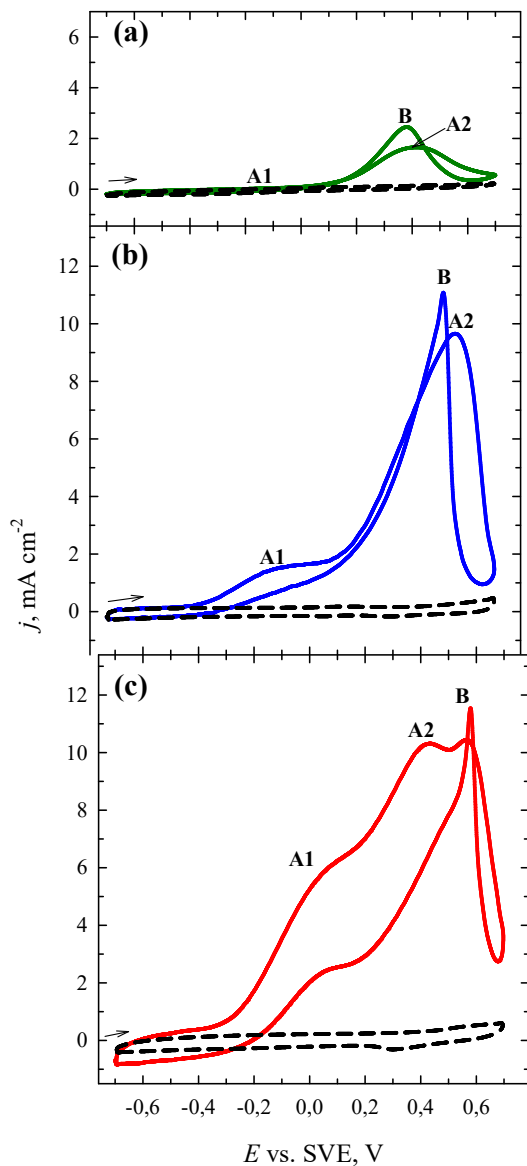
Yra manoma, kad adsorbuotas  $\text{AuOH}_{\text{ads}}$ , susidaręs chemiškai adsorbuojant  $\text{OH}^-$  anijoną, vaidina lemiamą vaidmenį oksiduojant gliukozę, ypač šarminėje terpėje, kur cheminės adsorbcijos procesas yra ryškesnis [83, 84]. Reikia pažymėti, kad oksidacijos smailių intensyvumas ant Au elektrodo labai priklauso nuo konkrečių kristalografinių plokštumų buvimo aukso paviršiuje [122, 123, 138, 139]. Į sistemą pridėjus gliukozės, pasikeičia CVs kreivės forma ir akivaizdžiai padidėja srovės tankis (12 pav., ištisinė linija). Gauti polikristalinio Au elektrodo voltametriniai duomenys, tirpale esant 0,1 M gliukozei, palyginti su tais, kurie pateikti nuorodose [115, 116, 127, 128, 131–135] parodo, kad ciklinėje voltamperogramoje nevyksta radikalūs virsmai, be to, ji yra panašios formos ir sutampa su anksčiau stebėta (12 pav., ištisinė linija). Trys būdingos oksidacijos smailės, pažymėtos kaip A1, A2 ir A3, yra stebimos CV teigiamų potencialų srityje (anodinės smailės), o dar dvi, pažymėtos B1 ir B2, yra stebimos, skleidžiant elektrodo potencialą į neigiamesnių verčių pusę (12 pav., ištisinė linija). Bendrai, yra dvi gerai matomos anodinės smailės A1 ir A2, viena esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vėrtėms, esančioms maždaug -0,1 V ir kita, esant teigiamesnėms elektrodo potencialo vėrtėms, esančioms maždaug 0,4 V. Šių smailių interpretacija literatūros šaltiniuose yra nevienareikšmiška. Dalyje straipsnių jos priskiriamos, atitinkamai, adsorbuotos gliukozės oksidacijai į gliukonolaktoną [122, 123, 140-142] ir tolimesniam gliukonolaktono oksidavimui į gliukonatą [125, 126, 138-140, 143, 144]. Pastaruoju metu gliukozės oksidacijos mechanizmas remiasi aiškinimu, kad, pirmiausia, gliukozės molekulė elektrochemiškai adsorbuojasi ant elektrodo paviršiaus pagal dehidrogenizacijos reakciją. Vėliau ši dehidrogenizuota gliukozės molekulė gali transformuotis į gliukonatą pagal tiesioginės oksidacijos reakciją. Alternatyviai gali vykti ir gliukozės arba dehidrogenizuotos gliukozės oksidacija į gliukonolaktoną, kuris reaguodamas su hidroksido jonu transformuojasi į gliukonatą [93, 168].

Trečiojoje, mažiau išreikštoje anodinėje smailėje A3 stebimas ženklus srovės tankio verčių mažėjimas, susijęs su aukso oksido sluoksnio susidarymu, kuris įtakoja  $\text{AuOH}$  sumažėjimą, ko pasekoje mažėja ir gliukozės oksidacijos srovės tankis. Mūsų atveju, gera koreliacija stebima esant gliukozės oksidacijos pradžios potencialui apie -0,4 V ir tai įtakoja  $\text{AuOH}_{\text{ads}}$  susidarymą šarminėje terpėje. Todėl pagrįstai galima manyti, kad  $\text{AuOH}_{\text{ads}}$  buvimas skatina adsorbuotos gliukozės oksidacijos procesą. Skleidžiant

elektrodo potencialą į katodinę pusę, stebimos ryškios smailės B2 ir B1, esant elektrodo potencialo vertėms, atitinkamai, 0,50 V ir 0,05 V. Jos gali būti priskiriamos, atitinkamai, tarpinių produktų, susidariusių gliukozės oksidacijos metu, oksidacijai ir gliukozės oksidacijai ant atnaujinto aukso paviršiaus, po aukso oksido sluoksnio redukcijos (12 pav.) [122, 123, 125, 126, 138, 139]. Išmatuotos srovės tankio vertės anodinėse smailėse A1 ir A2 yra beveik tokio paties dydžio ir pabrėžia faktą, kad aukso paviršius yra beveik vienodai aktyvus gliukozės ir gliukonolaktono oksidacijai, nes oksidacijos proceso vyksmui yra pakankamas kiekis aktyvių  $\text{AuOH}_{\text{ads}}$ .

13 paveiksle pavaizduota stabilizuotos AuNDs/GC (a), AuNDs/ $C_{\text{ads}}$ /GC (b) ir AuNDs/ $C_{\text{MW}}$ /GC (c) katalizatorių ciklinės voltamperogramos (10-ti ciklai), užrašytos 0,1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale (brūkšninė linija) ir tame pačiame tirpale, esant 0,1 M gliukozės (ištisinė linija), skleidžiant elektrodo potencialą 50 mV s<sup>-1</sup> greičiu. Ciklinėse voltamperogramose stebimos aiškiai išreikštos anodinės smailės. Naudojant AuNDs/ $C_{\text{ads}}$ /GC ir AuNDs/ $C_{\text{MW}}$ /GC katalizatorius, registruojamos dvi aiškiai matomos anodinės smailės: viena, kurios elektrodo potencialo vertės yra neigiamesnės, žymima kaip smailė A1 ir kita, kurios elektrodo potencialo vertės yra teigiamesnės, žymima kaip smailė A2 (13 b, c pav.). Pažymėtina, kad AuNDs/GC katalizatoriaus atveju stebima tik viena anodinė smailė A2, esant teigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms (13 a pav.).

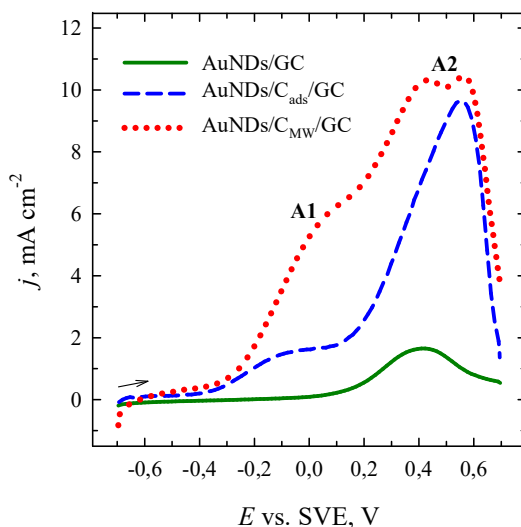
Remiantis kitų autorių jau pateiktais duomenimis [62, 102, 103], anodinės smailės A1 ir A2 gali būti susijusios, atitinkamai, su gliukozės oksidacija elektrocheminės adsorbcijos būdu ir tolimesne jos oksidacija susidarant gliukonatui arba su alternatyvia gliukozės arba dehidrogenizuotos gliukozės oksidacija į gliukonolaktoną, kuris reaguodamas su hidroksido jonu transformuojasi į gliukonatą (13 b, c pav.).



13 pav. AuNDs/GC (a), AuNDs/ $C_{\text{ads}}$ /GC (b) ir AuNDs/ $C_{\text{MW}}$ /GC (c) katalizatorių ciklinės voltamperogramos (10-ti ciklai), užrašytos 0,1 M gliukozės + 0,1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Brūkšninės linijos žymi tų pačių katalizatorių CVs, užrašytas foniniame 0,1 M NaOH tirpale.

Kaip matyti iš 13 paveiksle pateiktų duomenų, visais atvejais gliukozės oksidacijos srovės tankio vertės anodinėje smailėje A2 yra didesnės, palyginti su srovės tankio vertėmis, užfiksuotomis smailės A1 metu. Katalitiškai aktyvių jungčių Au-OH<sub>ads</sub> susidarymas yra svarbiausias GOR žingsnis [169] ir vaidina pagrindinį vaidmenį padidinant Au katalitinį aktyvumą šarminėje terpėje. Esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms, prieš anodinės smailės A1 sritį Au-OH<sub>ads</sub> jungčių susidarymo galimybė gliukozės oksidacijos reakcijos metu yra ribota, todėl pirmoji anodinė smailė A1, esanti teigiamesnių elektrodo potencialo verčių srityje gali būti siejama su pirmuoju gliukozės oksidacijos žingsniu, dėl didesnės galimybės Au-OH<sub>ads</sub> jungčių susidarymo paviršiuje, kaip aprašyta nuorodoje [113]. Todėl pirmoji anodinė smailė A1, išmatuota ant AuNDs/GC (a), AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC (b) ir AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC (c) katalizatorių, esanti 0 V, yra susijusi su gliukozės adsorbcija ant AuNDs paviršiaus (13 pav.). Be to, ši smailė yra didžiausia ant AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC katalizatoriaus (5,33 mA cm<sup>-2</sup>) ir yra, atitinkamai, tris kartus didesnė nei ant AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC (1,62 mA cm<sup>-2</sup>) bei 57 kartus didesnė nei ant AuNDs/GC (0,094 mA cm<sup>-2</sup>) katalizatorių (13 pav.). Antrojoje anodinėje smailėje A2, esančioje tarp 0,40 ir 0,56 V adsorbuota gliukozė yra oksiduojama iki gliukonolaktono [143, 144], sukuriant 9,65 mA cm<sup>-2</sup> srovę ant AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC katalizatoriaus. Tuo tarpu AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC katalizatoriaus atveju, ji buvo 10,44 mA cm<sup>-2</sup>, o AuNDs/GC katalizatoriaus atveju srovė buvo 1,65 mA cm<sup>-2</sup>. Be to, skleidžiant elektrodo potencialą į neigiamesnių verčių sritį, matomos ryškios anodinės smailės B, esant 0,375 V, 0,513 V ir 0,582 V, priklausančios, atitinkamai, AuNDs/GC, AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC ir AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC katalizatoriams, gali būti priskiriamos tolimesnei gliukozės oksidacijai (13 pav.) [144].

14 paveiksle pateiktos anodinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos ant visų tiriamų katalizatorių. Kaip akivaizdu, išmatuotos srovės tankio vertės anodinėje smailėje A1, esant elektrodo potencialo vertei 0 V yra 17 ir 57 kartus didesnės ant AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC ir AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC katalizatorių, palyginti su AuNDs/GC katalizatoriumi. Srovės tankio vertės, išmatuotos ant AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC ir AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC katalizatorių, esant potencialo vertei 0,4 V (smailė A2) yra, atitinkamai, apytiksliai 4,3 ir 6,2 karto didesnės nei ant AuNDs/GC katalizatoriaus. Be to, AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC katalizatorius, susintetintas mikrobangų sintezės metodu rodo didžiausią elektrokatalitinį aktyvumą gliukozės oksidacijos reakcijai, palyginti su AuNDs/GC katalizatoriumi ir AuND/C<sub>ads</sub>/GC katalizatoriumi, susintetintu adsorbcijos būdu iš citratu stabilizuoto AuNDs koloidinio tirpalo.



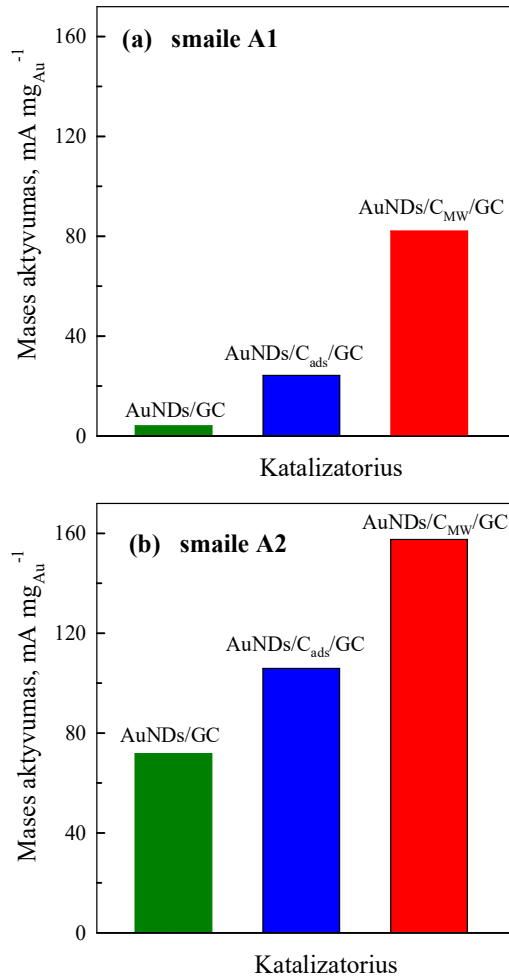
14 pav. AuNDs/GC (*ištisinė linija*), AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC (*brūkšninė linija*) ir AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC (*taškinė linija*) katalizatorių anodinio skleidimo voltamperogramos (10-ti ciklai), užrašytos 0,1 M gliukozės + 0,1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Reikėtų pažymėti, kad gliukozės oksidacija ant AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC ir AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC katalizatorių vyksta daugiau neigiamų potencialų verčių skalėje, palyginti su gryno AuNDs/GC katalizatoriumi. Šie rezultatai rodo, kad AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC ir AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC katalizatoriai pasižymi didesniu elektrokatalitiniu aktyvumu gliukozės oksidacijai nei AuNDs/GC katalizatorius. Be to, didesnis AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC ir AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC katalizatorių aktyvumas GOR yra susijęs su anglies ir AuNDs sinergetine sąveika ir galimybe adsorbuotis OH<sup>-</sup> jonams.

Praktiniu požiūriu labai svarbu palyginti gautas tirtų katalizatorių masės aktyvumo ( $A_m$ ) vertes gliukozės oksidacijos reakcijos metu. Norint apskaičiuoti AuNDs ir AuNDs/C katalizatorių  $A_m$  vertes, gliukozės oksidacijos srovės tankio vertės abiejose anodinėse smailėse A1 ir A2 buvo normalizuotos pagal nusodinto Au įkrovą kiekvienam katalizatoriui atskirai (15 pav.).

Aiškiai matyti, kad didžiausią abiejų anodinių smailių A1 ir A2 masės aktyvumą rodo AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC katalizatorius, po jo eina AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC ir AuNDs/GC katalizatoriai (15 pav.). Pažymėtina, kad abu AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC ir AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC katalizatoriai žymiai pranoko AuNDs katalizatorių. Be to, masės aktyvumas esant anodinei smaili A1 (15 a pav.) yra, atitinkamai, apie

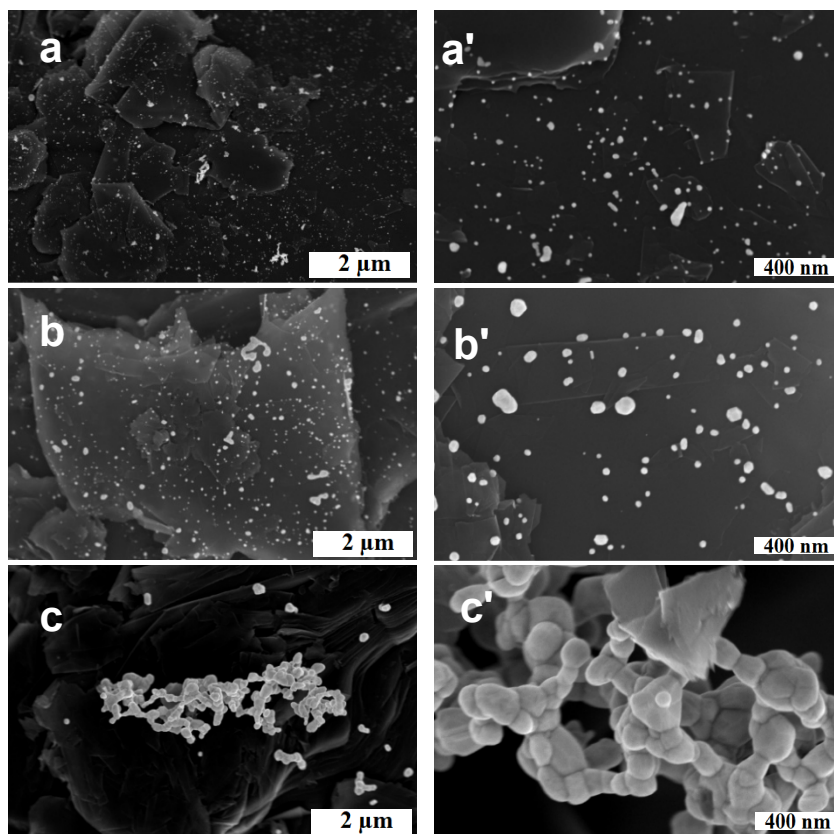
5,9 ir 20,1 karto didesnis ant AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC ir AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC katalizatorių, nei jis yra ant AuNDs/GC katalizatoriaus. Tuo tarpu, masės aktyvumai esant anodinei smailei A2 (15 b pav.) yra 1,5 ir 2,2 karto didesni ant AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC ir AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC katalizatorių, palyginti su AuNDs/GC katalizatoriaus rodikliais. Šie rezultatai rodo didesnę AuNDs/C katalizatorių elektrokatalitinį aktyvumą.



15 pav. AuNDs/GC, AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC ir AuNDs/C<sub>MW</sub>/GC katalizatorių masės aktyvumo stulpelinės diagramos srovės tankio verčių smailėse A1 (a) ir A2 (b), užrašytos 0,1 M gliukozės + 0,1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 3.3. AuNDs/C katalizatorių formavimas, naudojant halogenidų priedus

AuNDs buvo formuojamos cheminės adsorbcijos ant anglies paviršiaus metodu, į paruoštą, citratu stabilizuotą AuNDs koloidinį tirpalą pridėjus halogenidų priedus: KCl, KBr ir KI. AuNDs paviršiaus morfologija, forma ir dydis buvo tirti ir apibūdinti skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. 16 paveiksle pavaizduotos AuNDs<sub>KCl</sub>/C<sub>ads</sub>/GC (a, a'), AuNDs<sub>KBr</sub>/C<sub>ads</sub>/GC (b, b') ir AuNDs<sub>KI</sub>/C<sub>ads</sub>/GC (c, c') SEM nuotraukos, padarytos naudojant skirtingą didinimą.

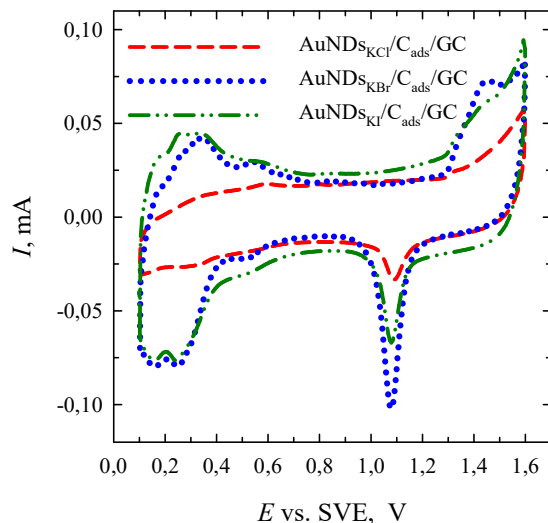


16 pav. AuNDs<sub>KCl</sub>/C<sub>ads</sub>/GC (a, a'), AuNDs<sub>KBr</sub>/C<sub>ads</sub>/GC (b, b') ir AuNDs<sub>KI</sub>/C<sub>ads</sub>/GC (c, c') katalizatorių SEM vaizdai, esant skirtingam didinimui.

AuNDs, gautų iš citratu stabilizuoto AuNDs koloidinio tirpalo su KCl priedu, SEM nuotraukos rodo, kad nusodintos AuNDs yra apvalios formos ir

homogeniškai pasiskirsčiusios, o AuNDs dydis yra apie 19 nm (16 a, a' pav.). Kai AuNDs katalizatorius buvo paruoštas, adsorbuojant iš citratu stabilizuoto AuNDs koloidinio tirpalo su KBr priedu, nusodintos AuNDs taip pat yra apvalios formos ir homogeniškai pasiskirsčiusios, o jų dydis yra apie 36 nm (16 b, b' pav.). Tuo tarpu, kai AuNDs katalizatorius buvo paruoštas, naudojant KI priedą, nusodintos AuNDs buvo didžiausios, apie 70 nm dydžio ir vienareikšmiškai sudarė erdvinę struktūrą (16 c, c' pav.). Taip pat, naudojant KI priedą pastebima žymi AuNDs aglomeracija (16 c, c' pav.), nežiūrint į tai, kad šioje sintezėje reduktoriumi naudojamas  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  veikia ir kaip Au nanodalelių stabilizatorius, kuris aglomeracijos procesą turėtų stabdyti.

Paruoštų katalizatorių ICP-OES analizės rezultatai rodo, kad  $\text{AuNDs}_{\text{KCl}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$ ,  $\text{AuNDs}_{\text{KBr}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$  ir  $\text{AuNDs}_{\text{KI}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$  katalizatoriai buvo paruošti su Au įkrovomis, atitinkamai, 177, 176 ir 181  $\mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ .  $\text{AuNDs}_{\text{KCl}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$ ,  $\text{AuNDs}_{\text{KBr}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$  ir  $\text{AuNDs}_{\text{KI}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$  katalizatorių elektrochemiškai aktyvūs paviršiaus plotai buvo apskaičiuoti iš CVs, užrašytų deaeruoatame 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale, esant elektrodo potencialo skleidimo greičiui  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (17 pav.).



17 pav.  $\text{AuNDs}_{\text{KCl}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$  (brūkšninė linija),  $\text{AuNDs}_{\text{KBr}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$  (taškinė linija) ir  $\text{AuNDs}_{\text{KI}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$  (brūkšninė taškinė linija) katalizatorių ciklinės voltamperogramos, užrašytos 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  25 °C temperatūros tirpale, kai  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .



Užrašytos AuND<sub>sKCl</sub>/C<sub>ads</sub>/GC, AuND<sub>sKBr</sub>/C<sub>ads</sub>/GC ir AuND<sub>sKI</sub>/C<sub>ads</sub>/GC katalizatorių ciklinės voltamperogramos rodo įprastas Au oksido susidarymo ir jo redukcijos savybes. Apibendrinti duomenys pateikti 2 lentelėje.

2 Lentelė. Paruoštų AuND<sub>s</sub>/C katalizatorių elektrochemiškai aktyvūs paviršiaus plotai, nustatyti pagal CVs, užrašytas 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25 °C temperatūros tirpale, kai  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Nusodinto Au įkrova katalizatoriuose nustatyta, taikant ICP–OES metodą.

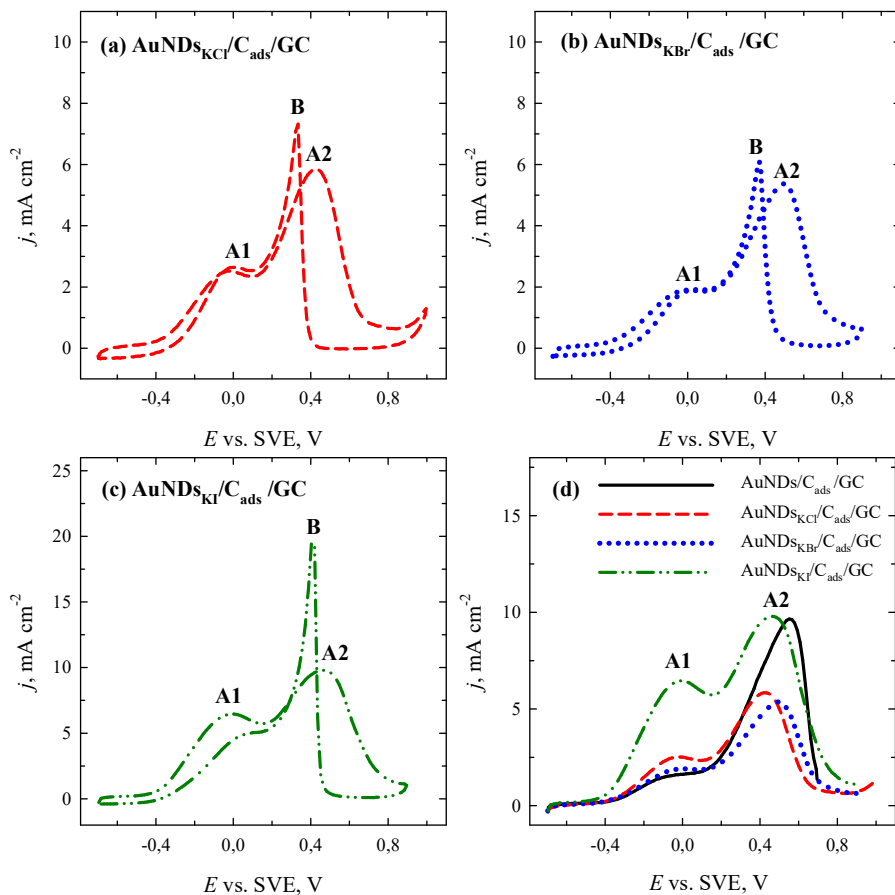
Katalizatorius	EAPP, cm <sup>2</sup>	EAPP, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Au įkrova, μg cm <sup>-2</sup>
AuND <sub>sKCl</sub> /C <sub>ads</sub> /GC	0,092	0,75	177
AuND <sub>sKBr</sub> /C <sub>ads</sub> /GC	0,400	3,25	176
AuND <sub>sKI</sub> /C <sub>ads</sub> /GC	0,205	1,62	181

AuND<sub>sKCl</sub>/C<sub>ads</sub>/GC, AuND<sub>sKBr</sub>/C<sub>ads</sub>/GC ir AuND<sub>sKI</sub>/C<sub>ads</sub>/GC katalizatorių elektrochemiškai aktyvus paviršiaus plotas yra, atitinkamai, 0,092, 0,400 ir 0,205 cm<sup>2</sup>.

#### 3.4. Gliukozės oksidacijos tyrimas ant AuND<sub>s</sub>/C katalizatorių, suformuotų naudojant halogenidų priedus

18 a-c paveiksluose pateiktos ciklinės voltamperogramos, užrašytos ant tiriamų katalizatorių 0,1 M NaOH + 0,1 M gliukozės tirpale, esant skleidimo greičiui 50 mV s<sup>-1</sup>. Kaip akivaizdu, CVs išryškėja būdingos gliukozės oksidacijos anodinės smailės ant AuND<sub>sKCl</sub>/C<sub>ads</sub>/GC, AuND<sub>sKBr</sub>/C<sub>ads</sub>/GC ir AuND<sub>sKI</sub>/C<sub>ads</sub>/GC katalizatorių. Palyginamosios anodinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos ant tų pačių katalizatorių ir AuND<sub>s</sub>/C<sub>ads</sub>/GC katalizatoriaus, pavaizduotos 18 d pav. Reikėtų pažymėti, kad gliukozės oksidacija ant AuND<sub>sKCl</sub>/C<sub>ads</sub>/GC, AuND<sub>sKBr</sub>/C<sub>ads</sub>/GC ir AuND<sub>sKI</sub>/C<sub>ads</sub>/GC katalizatorių vyksta esant daugiau neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms, palyginti su gliukozės oksidacija ant AuND<sub>s</sub>/C<sub>ads</sub>/GC katalizatoriaus (18 d pav.). Be to, AuND<sub>sKI</sub>/C<sub>ads</sub>/GC katalizatorius rodo didžiausią elektrokatalitinį aktyvumą GOR, palyginti su AuND<sub>s</sub>/C<sub>ads</sub>/GC, AuND<sub>sKCl</sub>/C<sub>ads</sub>/GC ir AuND<sub>sKBr</sub>/C<sub>ads</sub>/GC katalizatoriais, ypač smailės A1 potencialų ribose (18 d pav.). Išmatuotos srovės tankio vertės anodinėje smailėje A1, esant potencialo vertei 0 V, yra 4,5, 2,5, ir 3,5 karto didesnės ant AuND<sub>sKI</sub>/C<sub>ads</sub>/GC katalizatoriaus lyginant su AuND<sub>s</sub>/C<sub>ads</sub>/GC, AuND<sub>sKCl</sub>/C<sub>ads</sub>/GC ir AuND<sub>sKBr</sub>/C<sub>ads</sub>/GC katalizatoriais (18 d pav.). Srovės

tankio vertė, išmatuota ant AuNDs<sub>KCl</sub>/C<sub>ads</sub>/GC katalizatoriaus, esant elektrodo potencialo vertei 0,4 V (smailė A2) yra, atitinkamai, apie 1,7 ir 1,8 karto didesnė, nei ant AuNDs<sub>KCl</sub>/C<sub>ads</sub>/GC ir AuNDs<sub>KBr</sub>/C<sub>ads</sub>/GC katalizatorių.



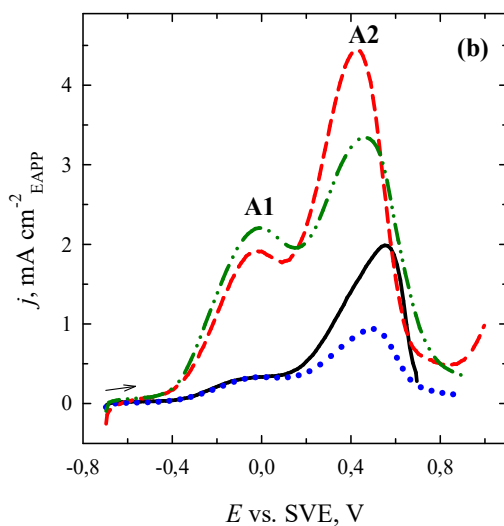
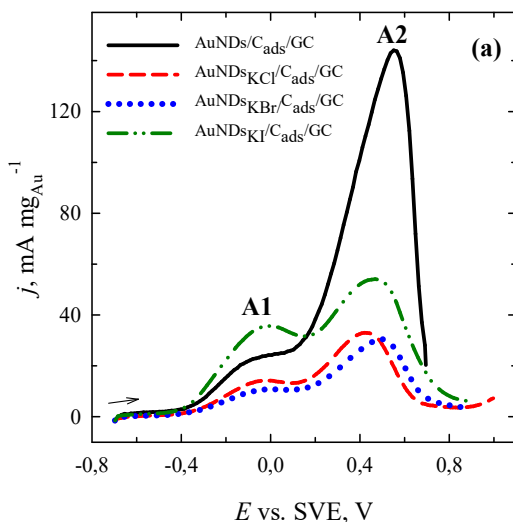
18 pav. AuNDs<sub>KCl</sub>/C<sub>ads</sub>/GC (*brūkšninė linija*) (a), AuNDs<sub>KBr</sub>/C<sub>ads</sub>/GC (*taškinė linija*) (b) ir AuNDs<sub>KCl</sub>/C<sub>ads</sub>/GC (*brūkšninė taškinė linija*) (c) ciklinės voltamperogramos (10-ti ciklai), užrašytos 0,1 M NaOH + 0,1 M gliukozės tirpale, esant skleidimo greičiui 50 mV s<sup>-1</sup>. (d) Anodinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos ant tų pačių katalizatorių bei AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC katalizatoriaus.

Toks AuNDs<sub>KCl</sub>/C<sub>ads</sub>/GC katalizatoriaus aktyvumas minėtoje potencialų srityje (< 0,2 V) atitinka potencialų diapazoną, kuriame vyksta OH<sup>-</sup> jonų cheminė adsorbcija ant Au paviršiaus 0,1 M NaOH tirpale (12 pav., brūkšninė linija). Kaip yra gerai žinoma, (OH)<sub>ads</sub> susidarymas ant Au paviršiaus turi

lemiamą reikšmę elektrocheminei gliukozės oksidacijai, nes  $\text{AuOH}_{\text{ads}}$  veikia kaip aktyvūs centrai gliukozės oksidacijai. Nuo šių aktyvių centrų skaičiaus ženkliai priklauso gliukozės oksidacijos intensyvumas. Matomai, KI naudojimas formuojant  $\text{AuND}_{\text{SKl}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$  katalizatorių, leidžia suformuoti Au paviršių, turintį didesnę aktyvių centrų skaičių ir tokiu būdu skatinti pirmąją gliukozės oksidacijos stadiją, t.y. gliukozės molekulės elektrocheminę adsorbciją ant elektrodo paviršiaus. Taip pat šis paviršius išlieka aktyvesnis ir tolimesnei gliukozės oksidacijai, vykstančiai smailės A2 potencialų srityje. Čia gliukozės oksidacijos procesas, dehidratuotos gliukozės molekulės oksidacija į gliukonata, matomai, vyksta esant neigiamiesiems potencialams lyginant su procesu, kuris vyksta ant  $\text{AuND}_{\text{S}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$  katalizatoriaus, suformuoto nenaudojant halogenidų priedų.

Kita vertus, gautos didesnės gliukozės oksidacijos srovės tankio vertės ant  $\text{AuND}_{\text{SKl}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$  katalizatoriaus gali būti siejamos ir su katalizatoriaus nanodalelių dydžiu bei jų forma. Akivaizdu, kad susidariusi erdvinė  $\text{AuND}_{\text{SKl}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$  katalizatoriaus struktūra (16 c, c' pav.) ne tik palengvina gliukozės patekimą ant paviršiaus bei krūvio pernešimą, bet taip pat generuoja didelį skaičių aktyvių centrų gliukozės oksidacijai.

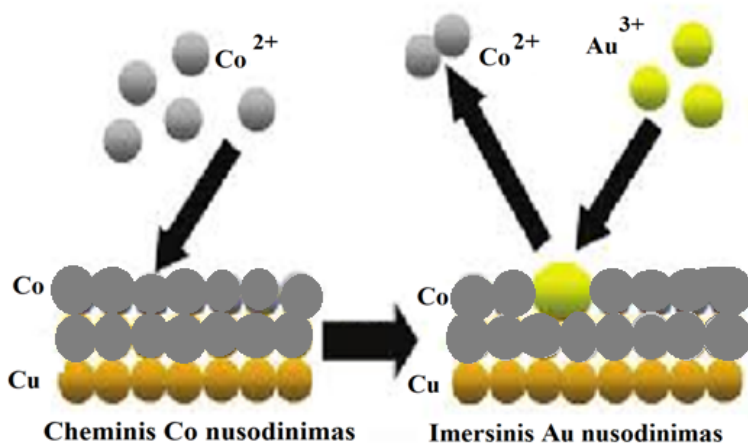
19 paveiksle pateiktos  $\text{AuND}_{\text{S}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$ ,  $\text{AuND}_{\text{SKl}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$ ,  $\text{AuND}_{\text{SKBr}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$  ir  $\text{AuND}_{\text{SKl}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$  katalizatorių srovės tankio vertės, užrašytos 0,1 M NaOH + 0,1 M gliukozės tirpale ir normalizuotos pagal nusodinto Au kiekį (a) ir elektrochemiškai aktyvų paviršiaus plotą (b) kiekvienam katalizatoriui atskirai, esant skleidimo greičiui  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Kaip matyti,  $\text{AuND}_{\text{SKl}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$  katalizatoriaus pranašumas lyginant su kitais tirtais katalizatoriais smailės A1 potencialų srityje yra stebimas ir normalizavus srovės tankio vertes pagal nusodinto Au kiekį kiekvienam katalizatoriui atskirai (19 a pav.). Tačiau reikėtų paminėti, kad  $\text{AuND}_{\text{SKCl}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$  ir  $\text{AuND}_{\text{SKl}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$  katalizatorių, suformuotų naudojant KCl ir KI priedus, specifinis aktyvumas GOR yra ženkliai didesnis lyginant su  $\text{AuND}_{\text{S}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$  ir  $\text{AuND}_{\text{SKBr}}/\text{C}_{\text{ads}}/\text{GC}$  katalizatoriais, suformuotais nenaudojant halogenidų priedų ir naudojant KBr priedą (19 b pav.).



19 pav. Anodinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos ant AuNDs/C<sub>ads</sub>/GC (ištinė linija), AuNDs<sub>KCl</sub>/C<sub>ads</sub>/GC (brūkšninė linija), AuNDs<sub>KBr</sub>/C<sub>ads</sub>/GC (taškinė linija) ir AuNDs<sub>KI</sub>/C<sub>ads</sub>/GC (brūkšninė taškinė linija) katalizatorių 0,1 M NaOH + 0,1 M gliukozės tirpale, esant skleidimo greičiui 50 mV s<sup>-1</sup> ir normalizuotos pagal nusodinto Au kiekį (a) ir elektrochemiškai aktyvų paviršiaus plotą (b) kiekvienam katalizatoriui atskirai.

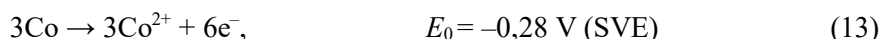
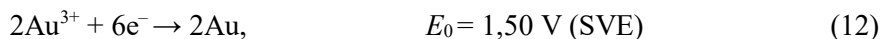
### 3.5. AuNDs formavimas ant Co ir CoB dangų

Šiame tyrime mes tyrėme Au nanodalelių, nusodintų ant Co ir CoB dangų, katalizinį aktyvumą gliukozės oksidacijos reakcijai. Katalizatorių formavimo metodika buvo tokia pati kaip aprašyta [164]. AuNDs nusodinimui kaip pasluoksnis buvo naudojamos Co dangos, cheminiu būdu nusodintos ant Cu paviršiaus, reduktoriumi naudojant morfolino boraną. Nustatyta, kad naudojant kobaltavimo tirpalą su ligandu - glicinu arba be jo, galima nusodinti praktiškai grynas Co arba CoB dangas ir jas modifikuoti aukso nanodalelėmis imersiniu Au nusodinimo metodu. Imersinis Au nusodinimas – tai paprasčiausia galvaninio pakeitimo reakcija. 20 paveiksle pavaizduota imersinio Au nusodinimo ant Co paviršiaus schema. Iš pradžių  $\text{AuCl}_4^-$  jonai difunduoja prie Co paviršiaus ir adsorbuojasi. Co paviršiuje formuojasi galvaninis Au–Co elementas: tuo pat metu vyksta Co oksidacija ir adsorbuotų  $\text{AuCl}_4^-$  jonų redukcija. Au dalelės nusėda ant Co paviršiaus. Kai Au nanodalelės išredukuojamos iš Au chloridinio tirpalo (pH 1,8), vyksta greitas Co dangos tirpimas ir Au dalelės ant Co dangos paviršiaus sėda netolygiai, o tam tikromis salelėmis. Imersinio aukso nusodinimo laikas 30 s.



20 pav. Imersinio Au nusodinimo ant Co paviršiaus schema.

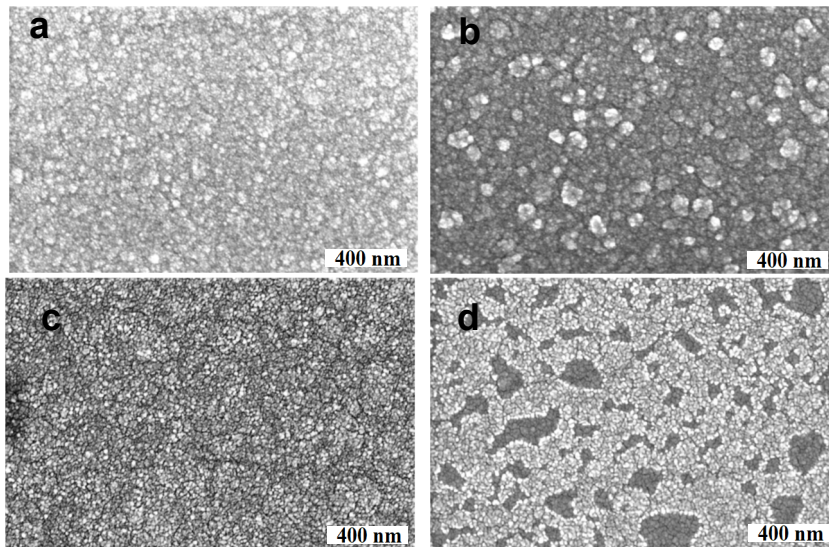
Imersinio Au nusodinimo ant Co paviršiaus procesas yra aprašomas 12 – 14 lygtimis:



Dėl susidariusio didelio elektrodo potencialų skirtumo tarp  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$  ir  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$  porų įvyksta reakcija:



21 paveiksle pavaizduotos Co/Cu (a), CoB/Cu (b), AuCo/Cu (c) ir AuCoB/Cu (d) katalizatorių SEM nuotraukos.



21 pav. Co/Cu (a), CoB/Cu (b), AuCo/Cu (c) ir AuCoB/Cu (d) katalizatorių SEM vaizdai. Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatoriai buvo paruošti panardinant Co/Cu ir CoB/Cu katalizatorius į 1 mM  $\text{HAuCl}_4$  (pH 1,8) 30 ° C temperatūros tirpalą 30 s (c, d) [164].

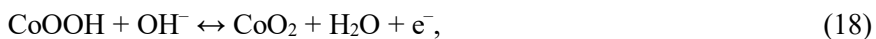
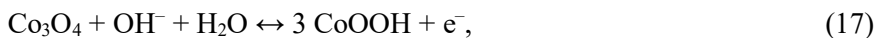
Kaip matyti iš pateiktų duomenų, CoB danga nusodinta ant vario paviršiaus turi struktūrą, susidedančią iš didesnių aglomeratų ir 6–25 nm dydžio Co dalelių (21 b pav.). Gryno Co ir Co turinčio boro dangų storis buvo apie 0,9  $\mu\text{m}$ . Buvo nustatyta, kad 6-50 nm dydžio AuNDs sėkmingai nusodintos ant Co/Cu ir CoB/Cu paviršiaus (21 pav. c, d). Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu dangų atveju, Au nanodalelės atrodo kaip ryškūs kubiškos formos kristalaitai ir yra tolygiai pasiskirstę vario paviršiuje (21 pav. c, d). Paruoštuose AuCo/Cu ir AuCoB/Cu katalizatoriuose nusodintų AuNDs įkrovos buvo, atitinkamai, 11,6  $\mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$  ir 14,3  $\mu\text{g}_{\text{Au}} \text{cm}^{-2}$ .

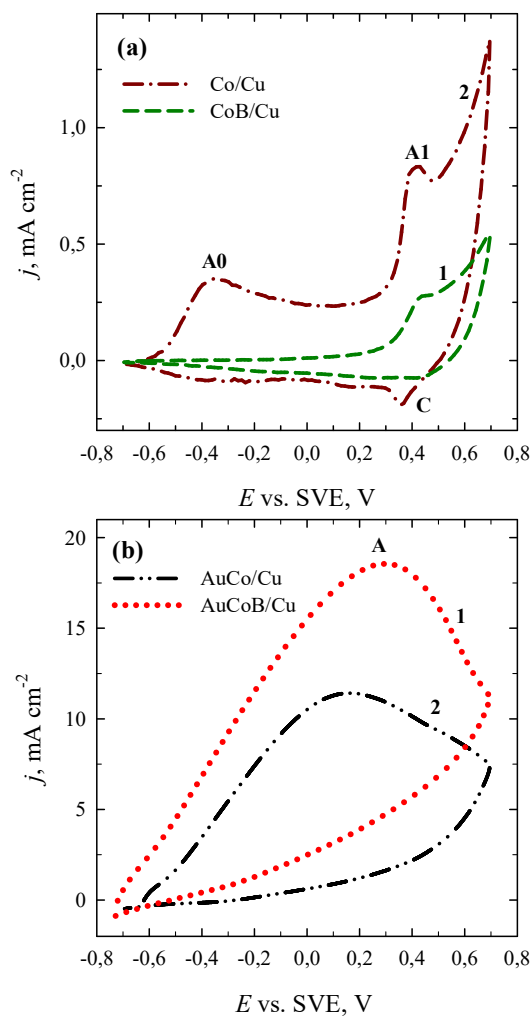
### 3.6. Gliukozės oksidacijos tyrimas ant AuCo/Cu ir AuCoB/Cu katalizatorių

Paruoštų AuCo/Cu ir AuCoB/Cu katalizatorių aktyvumas gliukozės oksidacijos reakcijai šarminėje terpėje buvo įvertintas naudojant ciklinę voltamperometriją ir palygintas su gryno (masyvaus) Au, Co/Cu ir CoB/Cu katalizatorių aktyvumu. Buvo užrašomos CVs ant CoB/Cu, Co/Cu, AuCoB/Cu ir AuCo/Cu katalizatorių 0,1 M gliukozės + 0,1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, elektrodo potencialų intervale nuo –0,7 iki 0,7 V (pagal SVE), esant elektrodo potencialo skleidimo greičiui 50 mV s<sup>-1</sup> (22 pav.). Remiantis literatūros duomenimis [170, 171], anodinė smailė A0 gali būti susijusi su Co oksido ir hidroksido susidarymu šarminiame tirpale, vykstant šioms reakcijoms (15, 16 lygtys):



Skleidžiant potencialą į neigiamesnių elektrodo potencialų sritį, CVs ant Co/Cu katalizatoriaus matoma katodinė smailė C. Anodinio skenavimo metu Co paviršiuje vyksta oksidacijos procesas pagal šią seką: CoO→Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [172, 173]. Dėl to, esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms gliukozės oksidacijos srovės atsakas A0 smailėje gali būti pagrįstai susijęs su mažesnio valentingumo Co oksido junginių buvimu, tuo tarpu esant teigiamesnėms, maždaug 0,4 V elektrodo potencialo vertėms, anodinės smailės A1 pobūdis gali būti susijęs su Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> junginių, kurie katalizuoja gliukozės oksidaciją buvimu [174]. Kadangi gliukozės oksidacija į gliukonolaktoną vyksta per dviejų elektronų elektrocheminę reakciją, elektrocheminis gliukozės oksidacijos mechanizmas, katalizuojamas Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> gali būti paaiškintas Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oksidacija į CoOOH, po to sekančia CoOOH oksidacija į CoO<sub>2</sub>, kuris oksiduoja gliukozę, kad susidarytų gliukonolaktonas ir CoOOH, pagal šias lygtis (17–19) [162, 175]:





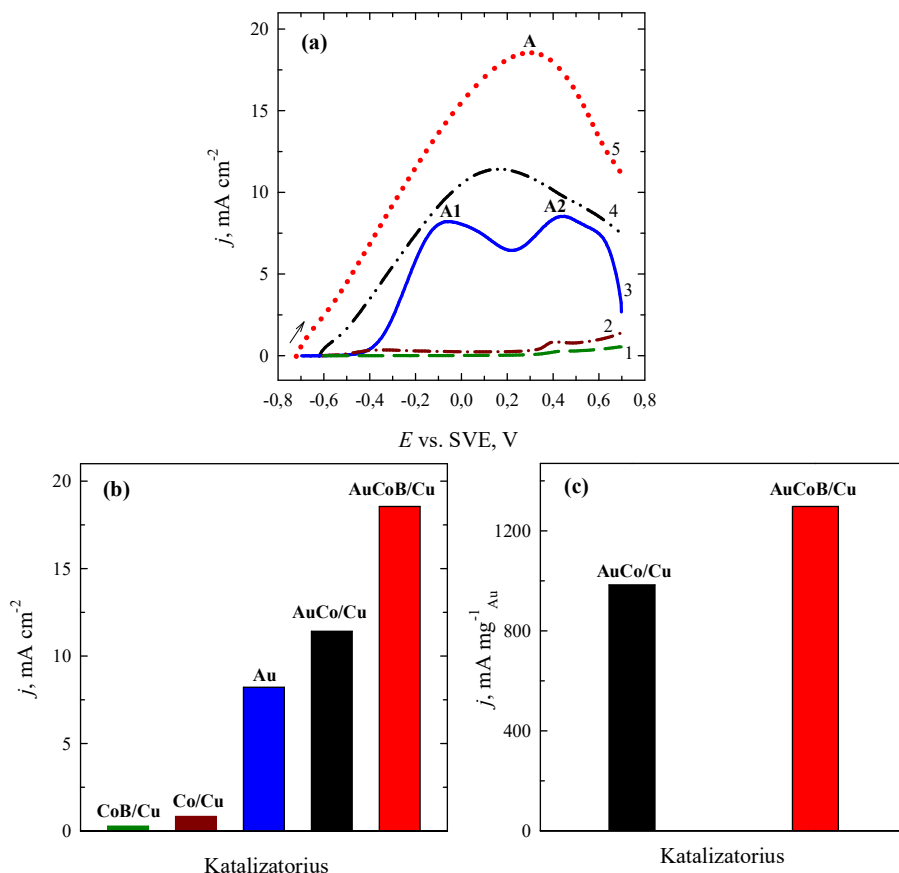
22 pav. CoB/Cu (a, 1 brūkšninė linija), Co/Cu (a, 2 brūkšninė taškinė linija), AuCoB/Cu (b, 1 taškinė linija) ir AuCo/Cu (b, 2 brūkšninė su dviem taškais linija) katalizatorių CVs, užrašytos 0,1 M gliukozės + 0,1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Lyginant gliukozės oksidacijos srovės tankio vertes, išmatuotas ant Co/Cu ir CoB/Cu katalizatorių matyti, kad naudojant Co/Cu katalizatorių yra gautos beveik keturis kartus didesnės srovės tankio vertės anodinėje smailėje A1, kai gliukozės oksidacijos potencialas yra 0,4 V (22 a pav.). Taigi Co/Cu katalizatorius yra palankesnis gliukozės oksidacijai, palyginti su CoB/Cu katalizatoriumi, be to, jis žymiai nusileidžia gryno (masyvaus) Au



katalizatoriui (12 pav.), nes išmatuotos gliukozės oksidacijos srovės tankio vertės ant Co/Cu yra dešimt kartų mažesnės nei ant gryno (masyvaus) Au. Siekiant padidinti Co/Cu ir CoB/Cu katalizatorių aktyvumą, minėti katalizatoriai buvo papildomai modifikuoti nedideliu Au nanodalelių kiekiu, taikant galvaninio pakeitimo metodą. Suformuotų AuCo/Cu ir AuCoB/Cu katalizatorių elektrokatalitinis aktyvumas buvo tirtas atsižvelgiant į gliukozės oksidaciją šarminėje terpėje. Co/Cu ir CoB/Cu katalizatorių, modifikuotų nedideliais Au kristalų kiekiais CVs kreivės pateiktos 22 b pav. Lyginant AuCoB/Cu (1) ir AuCo/Cu (2) katalizatorių (22 b pav.) aktyvumą GOR su CoB/Cu ir Co/Cu (22 a pav.) katalizatoriais, aiškiai matyti, kad ant AuCoB/Cu (1) ir AuCo/Cu (2) katalizatorių išryškėja tik viena plati anodinė smailė A. Tipiškos, dvi gerai matomos anodinės smailės A1 ir A2, priskiriamos gliukozės oksidacijai ant gryno (masyvaus) Au katalizatoriaus (12 pav.), išnyksta, virsdamos viena plačiai paskleista anodine smaile. Tai rodo, kad gliukozės ir gliukonolaktono oksidacijos procesai vyksta iš eilės arba labai greitai [143, 144]. Anodinės smailės A, užrašytos ant abiejų katalizatorių, yra pasislinkusios į labiau neigiamesnių elektrodo potencialo verčių sritį. Anodinė smailė A ant AuCoB/Cu katalizatoriaus yra stebima ties maždaug 0,3 V, o AuCo/Cu katalizatoriaus atveju, ji atsiranda maždaug ties 0,15 V. Nepaisant to, gliukozės oksidacijos anodinė smailė A, išmatuota ant AuCo/Cu katalizatoriaus yra pasislinkusi neigiamesnių elektrodo potencialo verčių link, maždaug 0,15 V, palyginus su AuCoB/Cu katalizatoriumi, tačiau didesnės gliukozės oksidacijos srovės tankio vertės gaunamos būtent ant šio katalizatoriaus. Be to, gliukozės oksidacija ant AuCo/Cu ir AuCoB/Cu prasideda iškart, t. y. pradėdant skleisti elektrodo potencialą į anodinę pusę stebimas ženklus anodinės srovės tankio verčių didėjimas ant abiejų minėtų katalizatorių. Tai rodo didesnę šių katalizatorių elektrokatalizinį aktyvumą GOR. Taip pat, Co katalizatorius demonstruoja didesnę elektrokatalitinį aktyvumą GOR, palyginti su CoB lydinio katalizatoriumi, tuo tarpu minėto katalizatoriaus modifikavimas aukso nanodalelėmis lemia didesnę šio AuCoB katalizatoriaus aktyvumą, palyginus su AuCo katalizatoriumi (22 pav.).

23 a paveiksle pavaizduoti pirmi anodinių voltamperogramų ciklai, užrašyti ant CoB/Cu (1), Co/Cu (2), AuCo/Cu (4), AuCoB/Cu (5) ir gryno (masyvaus) Au (3) katalizatorių šarminiame gliukozės tirpale. Tų pačių katalizatorių anodinės srovės tankio verčių stulpelinės diagramos yra pateiktos 23 b pav.



23 pav. (a) CoB/Cu (1 brūkšninė linija), Co/Cu (2 brūkšninė taškinė linija), Au (3 ištisinė linija), AuCo/Cu (4 brūkšninė su dviem taškais linija) ir AuCoB/Cu (5 taškinė linija) katalizatorių anodinio skleidimo voltamperogramos, užrašytos 0,1 M gliukozės + 0,1 M NaOH 25 °C temperatūros tirpale, kai  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . (b) Stulpelinės diagramos srovės tankio verčių smailėse ant tų pačių katalizatorių. (c) Srovės tankio vertės smailėse, užrašytos ant AuCo/Cu ir AuCoB/Cu katalizatorių bei normalizuotos pagal nusodinto Au kiekį.

Aiškliai matyti, kad Co ir CoB lydinių dangų modifikavimas Au nanodalelėmis lemia žymiai didesnę AuCo/Cu ir AuCoB/Cu katalizatorių elektrokatalitinį aktyvumą gliukozės oksidacijos reakcijai, palyginus su nemodifikuotais Co/Cu ir CoB/Cu katalizatoriais, taip pat ir gryno (masyvaus) Au katalizatoriumi (23 a pav.). Stebimas nepaprastai didelis srovės tankio verčių padidėjimas ant AuCo/Cu ir AuCoB/Cu katalizatorių gliukozės oksidacijos reakcijos metu, palyginti tiek su CoB/Cu, tiek Co/Cu

katalizatoriais. Be to, lyginant su Au nanodalelėmis nemodifikuotais Co/Cu ir CoB/Cu katalizatoriais, stebimos srovės tankio vertės ant AuCo/Cu ir AuCoB/Cu katalizatorių gliukozės oksidacijos reakcijos metu yra 14 ir net 69 kartus didesnės (23 b pav.). Taip pat stebimos srovės tankio vertės ant AuCo/Cu ir AuCoB/Cu katalizatorių GOR metu yra, atitinkamai, 1,6 ir 3,6 karto didesnės, palyginti su gryno (masyvaus) Au katalizatoriumi, kaip pavaizduota 23 a pav. Kita vertus, gliukozės oksidacijos pradžios potencialo vertės ant AuCo/Cu ir AuCoB/Cu katalizatorių yra pasislinkusios, atitinkamai, 0,2 V ir 0,4 V, į labiau neigiamesnių elektrodo potencialo verčių sritį, palyginti su gryno (masyvaus) Au katalizatoriumi. Šie rezultatai rodo, kad nedidelio AuNDs kiekio nusodinimas ant Co/Cu ir CoB/Cu katalizatorių žymiai pagerina tiek CoB/Cu, tiek Co/Cu katalizatorių elektrokatalizinį aktyvumą GOR, palyginti su gryno (masyvaus) Au katalizatoriumi.

Be to, norint įvertinti AuCo/Cu ir AuCoB/Cu katalizatorių aktyvumą, gliukozės oksidacijos srovės tankio vertės buvo normalizuotos pagal kiekvieno katalizatoriaus nusodinto Au įkrovas, tam, kad būtų paskaičiuotas masės aktyvumas. Gauti duomenys pateikti 23 c pav. Aiškiai matyti, kad didžiausią masės aktyvumą GOR rodo AuCoB/Cu katalizatorius ( $1297 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Au}}$ ), palyginus su AuCo/Cu katalizatoriumi ( $984 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Au}}$ ).

Apibendrinant galima teigti, kad didesnis Co/Cu ir CoB/Cu katalizatorių, modifikuotų nedideliu AuNDs kiekiu aktyvumas gali būti susijęs su AuNDs, nusodintų ant Co/Cu ir CoB/Cu katalizatorių elektrokataliziniu aktyvumu. Be to, AuCoB/Cu ir AuCo/Cu katalizatorių elektrokatalizinių savybių padidėjimas gali būti siejamas ir su didesniu aktyvių centrų skaičiumi katalizatoriaus paviršiuje dėl AuNDs ir CoB arba Co sąveikos katalizatoriaus paviršiuje, kuri lemia didesnę katalizatoriaus aktyvumą GOR, palyginti su AuNDs nemodifikuotais CoB/Cu ir Co/Cu katalizatoriais.

## IŠVADOS

1. Gryno Au nanodalelių (AuNDs) ir Au nanodalelių-anglies (AuNDs/C) katalizatoriai buvo susintetinti naudojant, atitinkamai, Au nanodalelių redukciją iš citratu stabilizuoto Au nanodalelių koloidinio tirpalo ir Au nanodalelių cheminę adsorbciją ant anglies miltelių paviršiaus iš paruošto citratu stabilizuoto Au nanodalelių koloidinio tirpalo bei mikrobangų sintezę. Naudojant mikrobangų sintezės metodą buvo susintetintas AuNDs/C<sub>MW</sub> katalizatorius, kuriame buvo nusodintos mažiausios Au nanodalelės, apytikriai 7–12 nm dydžio, lyginant su AuNDs/C<sub>ads</sub> katalizatoriumi, susintetintu cheminės adsorbcijos būdu, kur nusodintos Au nanodalelės buvo 15-17 nm dydžio.
2. Nustatyta, kad daug didesniu elektrokataliziniu aktyvumu gliukozės oksidacijos reakcijai šarminėje terpėje pasižymi AuNDs/C<sub>ads</sub> ir AuNDs/C<sub>MW</sub> katalizatoriai palyginti su gryno Au nanodalelių katalizatoriumi. Geriausiomis elektrokatalizinėmis savybėmis pasižymėjo katalizatorius, susintetintas mikrobangų sintezės metodu.
3. Panaudojus Au nanodalelių-anglies katalizatorių sintezei cheminę adsorbciją iš citratu stabilizuoto Au nanodalelių koloidinio tirpalo ir halogenidų (KCl, KBr, KI) priedus, buvo suformuoti katalizatoriai su skirtingo dydžio ir formos Au nanodalelėmis (AuNDs<sub>KCl</sub>/C<sub>ads</sub>, AuNDs<sub>KBr</sub>/C<sub>ads</sub> ir AuNDs<sub>KI</sub>/C<sub>ads</sub>). Naudojant KCl priedą susintetintame katalizatoriuje buvo nusodintos ~19 nm dydžio Au nanodalelės, tuo tarpu naudojant KI priedą, nusodintos Au nanodalelės sudarė erdvinę struktūrą. AuNDs<sub>KI</sub>/C<sub>ads</sub> katalizatorius pasižymėjo didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu gliukozės oksidacijos reakcijai, lyginant su AuNDs/C<sub>ads</sub> katalizatoriumi ir AuNDs<sub>KCl</sub>/C<sub>ads</sub> bei AuNDs<sub>KBr</sub>/C<sub>ads</sub> katalizatoriais. Be to, gliukozės oksidacija ant AuNDs<sub>KCl</sub>/C<sub>ads</sub>, AuNDs<sub>KBr</sub>/C<sub>ads</sub> ir AuNDs<sub>KI</sub>/C<sub>ads</sub> katalizatorių vyksta, esant neigiamesnėms elektrodo potencialo vertėms, palyginti su AuNDs/C<sub>ads</sub> katalizatoriumi, kas rodo padidintą šių katalizatorių aktyvumą gliukozės oksidacijos reakcijai.
4. Co ir CoB lydinių dangų modifikavimas Au nanodalelėmis lemia žymiai didesnę AuCo/Cu ir AuCoB/Cu katalizatorių elektrokatalitinį aktyvumą gliukozės oksidacijos reakcijai, palyginus su nemonifikuotais Co/Cu ir CoB/Cu katalizatoriais, taip pat ir gryno (masyvaus) Au katalizatoriumi. Srovės tankio vertės išmatuotos ant AuCo/Cu ir AuCoB/Cu katalizatorių gliukozės oksidacijos metu yra 14 ir net 69 kartus didesnės lyginant su Co/Cu ir CoB/Cu katalizatoriais.

Didžiausiu masės aktyvumu ( $1297 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Au}}$ ) gliukozės oksidacijos reakcijai pasižymėjo AuCoB/Cu katalizatorius.

5. Sukurti Au nanodalelių-anglies, AuCo/Cu ir AuCoB/Cu katalizatoriai yra perspektyvios medžiagos ir gali būti naudojamos tiesioginiuose gliukozės kuro elementuose.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. C. Louis, O. Pluchery. *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*, Imperial College Press, London, 2012.
2. D. Holec, P. Dumitraschkewitz, D. Vollath, F. Fischer. *Nanomaterials* 10 (2020) 484.
3. V. Ramalingam. *Adv. Colloid Inter. Sci.* 271 (2019) 101989.
4. R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie. *Methods Appl. Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 481.
5. Y. D. Han, Y. M. Park, H. J. Chun et al. *Sens. Actuators B: Chem.* 220 (2015) 233.
6. P. M. Anjana, M. R. Bindhu, R. B. Rakhi. *Mater. Sci. Energy Technol.* 2 (2019) 389.
7. G. J. Hutchings. *ACS Cent. Sci.* 4 1101 (2018) 1095.
8. A. Alshammari. V. N. Kalevaru in *Catalytic Application of Nano-Gold Catalysts*, IntechOpen, 2016, p. 57-81. <http://dx.doi.org/10.5772/64394>
9. Y. Zhou, C. Jin, Y. Li et al. *Nano Today* 20 (2018) 101.
10. N. Elahi, M. Kamali, M. H. Baghersad. *Talanta* 184 (2018) 537.
11. H.-H. Jeong, E. Choi, E. Ellis, T.-C. Lee. *J. Mater. Chem. B* 7 (2019) 3480.
12. P. Jiang, Y. Wang, L. Zhao, C. Ji, D. Chen. L. Nie. *Nanomaterials* 8 (2018) 977.
13. S. Farid, R. Kuljic, S. Poduri, M. Dutta, S. B. Darling. *Superlattices Microstruct.* 118 (2018) 1.
14. G. Vinci, M. Rapa. *Bioengineering* 6 (2019) 10.
15. D. Chakraborty, M. Venkatesan, K.R. Ethiraj, N. Chandrasekaran, A. Mukherjee. *Mater. Chem. Phys.* 239 (2020) 122295.
16. S. Cai, X. Xiao, X. Ye, W. Li, C. Zheng. *Mater. Lett.* 166 (2016) 51.
17. Q. Wang, F. Min, J. Zhu. *Mater. Lett.* 91 (2013) 9.
18. R. Omar, A. En Naciri, S. Jradi, Y. Battie, J. Toufaily, H. Mortada, S. Akil. *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 10813.
19. C.-J. Huang, Y.-H. Wang, P.-H. Chiu, M.-C. Shih, T.-H. Meen. *Mater. Lett.* 60 (2006) 1896.
20. Z. Guo, X. Fan, L. Liu et al. *J. Colloid Inter. Sci.* 348 (2010) 29.
21. M. Alloisio, M. I. Martinez-Espinoza, G. Dellepiane et.al. *Mater. Chem. Phys.* 242 (2020) 122472.
22. T. Xiao, J. Huang, D. Wang, T. Meng, X. Yanga. *Talanta* 206 (2020) 120210.

23. K. Kalimuthu, B. S. Cha, Se. Kim, K. S. Park. *Microchem. J.* 152 (2020) 104296.
24. Y. Kumari, G. Kaur, R. Kumar, et al. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 274 (2019) 102037.
25. Y. Ni, C. Ka, J. Xu, Y. Liu. *Superlattices Microstruct.* 114 (2018) 124.
26. V. Pareek, A. Bhargava, R. Gupta et al. *Adv. Sci. Eng. Med.* 9 (2017) 528.
27. C. D De Souza, B. R. Nogueira, M. Elisa C. M. Rostelato. *J. Alloys Comp.* 798 (2019) 714.
28. .G. Darabdhara, M. R. Das, S. P. Singh et al. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 271 (2019) 101991.
29. S. Koeppl, N. Ghielmetti, W. Caseri, R. Spolenak. *J. Nanopart. Res.* 15 (2013) 1471.
30. K. I. Requejo, A. V. Liopo, P. J. Derry, E. R. Zubarev. *Langmuir* 33 (2017) 12681.
31. T.-H. Yang, Y. Shi, A. Janssen, Y. Xia. *Angew. Chemie Int. Ed.* (2019) doi:10.1002/anie.201911135.
32. P. Zhao, N. Li, D. Astruc. *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 638.
33. E. Agunloye, A. Gavriilidis, L. Mazzei. *Chem. Eng. Sci.* 173 (2017) 275.
34. L. Shi, E. Buhler, F. Boue et al. *J. Colloid Inter. Sci.* 492 (2017) 191.
35. E. Agunloye, L. Panariello, A. Gavriilidis. *Chem. Eng. Sci.* 191 (2018) 318.
36. F. Takahashi, N. Yamamoto, M. Todoriki et al. *Talanta* 188 (2018) 651.
37. S. Bandyopadhyay, G. Singh, Wi. R. Glomm. *Mater. Today Chem.* 3 (2017) 1.
38. P. Priece, H. A. Salami, R. H. Padilla, Z. Zhong, J. A. Lopez-Sanchez. *Chin. J. Catal.* 37 (2016) 1619.
39. J. S. DuChene, W. Niu, J. M. Abendroth, Q. Sun, W. Zhao, F. Huo, W. D. Wei. *Chem. Mater.* 25 (2013) 1392.
40. C. Xue, Q. Li in *Anisotropic Nanomaterials: Preparation, Properties, and Applications*, Springer International Publishing, Cham, 2015, 69–118.
41. M. R. Langille, M. L. Personick, J. Zhang, C. A. Mirkin. *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 14542.
42. S. E. Lohse, N. D. Burrows, L. Scarabelli, L.M. Liz-Marzán, C. J. Murphy. *Chem. Mater.* 26 (2014) 34.
43. N. Almora-Barrios, G. Novell-Leruth, P. Whiting, L. M. Liz-Marzán, N. López. *Nano Lett.* 14 (2014) 871.
44. T. H. Ha, H.-J. Koo, Bong H. Chung. *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 1123.
45. N. Garg, C. Scholl, A. Mohanty, R. Jin. *Langmuir* 26 (2010) 10271.
46. D. K. Smith, N. R. Miller, B. A. Korgel. *Langmuir* 25 (2009) 9518.

47. B. T. Sneed, M.C. Golden, Y. Liu, H. K. Lee, I. Andoni, A.P. Young, G. McMahon, N. Erdman, M. Shibata, X. Y. Ling, C.-K. Tsung. *Surf. Sci.* 648 (2016) 307.
48. H. Li, H. Long, L. Zhang, S. Yin, S. Li, F. Zhu, H. Xie. *J. Hazard. Mater.* 384 (2020)121456.
49. V. Madhavan, P. K. Gangadharan, A. Ajayan, S. Chandran, P. Raveendran. *Nano-Structures&Nano-Objects* 17 (2019) 218.
50. A. Lew, P. O. Krutzik, M. E. Hart, A. R. Chamberlin. *J. Comb. Chem.* 4 (2002) 95.
51. S. A. Galema. *Chem. Soc. Rev.* 26 (1997) 233.
52. W. Zhang, J. Chen, G. F. Swiegers, Z. F. Ma, G. G. Wallace. *Nanoscale* 2 (2010) 282.
53. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/HTML/?uri=OJ:C:2018:213:FULL&from=EN>
54. V. S. Bagostsky. *Fuel Cells: Problems and Solutions*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons N J. Inc., Publications, (2012).
55. C. Rayment, S. Shervin. *Introduction to Fuel Cell*, University of Notre Dame, USA (2003) 156.
56. J. Larmine, A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons Ltd. (2003) 433.
57. *Fuel Cell Handbook*, 7th ed., EG&G Technical Services, Inc., Morgan Town, West Virginia (2004) 1.
58. M. Winter, R. J. Brodd. *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*. *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245.
59. A. B. Stambouli, E. Traversa. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 6 (2002) 295.
60. *Visuotinė Lietuvių Enciklopedija*. IV tomas (2003) 306.
61. S. Jariwala, S. Phul, R. Nagpal, S. Goel, B. Krishnamurthy. *J. Electroanal. Chem.* 801 (2017) 354.
62. S. K. Chaudhuri, D. R. Lovley. *Nat. Biotechnol.* 21 (2003) 1229.
63. J. McGinley, F. N. McHale, P. Hughes, C. N. Reid, A. P. McHale. *Biotechnol. Lett.* 26 (2004) 1771.
64. D. Basu, S. Basu. *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 14923.
65. C. Jin, I. Taniguchi. *Mater. Lett.* 61 (2007) 2365.
66. N. Fujiwara, S. Yamazaki, Z. Siroma, T. Ioroi, H. Senoh, K. Yasuda. *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 390.
67. D. Basu, S. Basu. *Electrochim. Acta* 55 (2010) 5775.
68. D. Basu, S. Basu. *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 4678.
69. D. Basu, S. Sood, S. Basu. *Chem. Engineer. J.* 228 (2013) 867.
70. D. Basu, S. Basu. *J. Solid State Electrochem.* 17 (2013) 2927.



71. L. Li, K. Scott, E.H. Yu. *J. Power Sources* 221 (2013) 1.
72. S. Jukka-Pekka, K. Petri, K. Tanja, S. Jorma, K. Yohannes, S. Kari, L. Martti. *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 4219.
73. L. Prati, F. Porta. *Appl. Catal. A* 291 (2005) 199.
74. M. Gao, X. Liu, M. Irfan, J. Shi, X. Wang, P. Zhang. *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 1805.
75. R. A. Bullen, T. C. Arnot, J. B. Lakeman, F. C. Walsh. *Biosens. Bioelectron.* 21 (2006) 2015.
76. F. Gao, Y. Yan, L. Su, L. Wang, L. Mao. *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 989.
77. A. Habrioux, E. Sibert, K. Servat, W. Vogel, K. B. Kokoh, N. Alonso-Vante. *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 10329.
78. S. Kerzenmacher, J. Ducr e, R. Zengerle, F. Von Stetten. *J. Power Sources* 182 (2008) 66.
79. S. Kerzenmacher, J. Ducr e, R. Zengerle, F. Von Stetten. *J. Power Sources* 182 (2008) 1.
80. M. H. Osman, A. A. Shah, F. C. Walsh. *Biosens. Bioelectron.* 26 (2011) 3087.
81. F. Xiao, F. Zhao, D. Mei, Z. Mo, B. Zeng. *Biosens. Bioelectron.* 24 (2009) 3481.
82. M. M. Rahman, A. J. Ahammad, J.-H. Jin, S. J. Ahn, J.-J. Lee. *Sensors* 10 (2010) 4855.
83. M. Pasta, F. L. Mantia, Y. Cui. *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1407.
84. T. M. Cheng, T. K. Huang, H. K. Lin, S.-P. Tung, Y.-L. Chen, C.-Y. Lee, H.-T. Chiu. *ACS Appl. Mat. Inter.* 2 (2010) 2773.
85. K. E. Toghill, R. G. Compton. *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 1246.
86. Y. Mu, D. Jia, Y. He, Y. Miao, H.-L. Wu. *Biosens. Bioelectron.* 26 (2011) 2948.
87. S. P. Tung, T. K. Huang, C. Y. Lee, H. T. Chiu. *RSC Adv.* 2 (2012) 1068.
88. M. A. Kiani, M. A. Tehrani, H. Sayahi. *Anal. Chim. Acta* 839 (2014) 26.
89. L. Han, S. Zhang, L. Han, D.-P. Yang, C. Hou, A. Liu. *Electrochim. Acta* 138 (2014) 109.
90. K. K. Sethi, G. Palai, P. Sarkar. *Optic* 168 (2018) 296.
91. C. H. Wang, W. H. Chen, H. S. Liu, J.-T. Lai, C.-C. Hsu, B.-Z. Wan. *Chin. J. Chem. Eng.* 26 (2018) 386.
92. A. Brouzgou, P. Tsiakaras. *Top. Catal.* 58 (2015) 1311.
93. M. Pasta, F. La Mantia, Y. Cui. *Electrochim. Acta* 55 (2010) 5561.
94. Z. Liu, L. Huang, L. Zhang, H. Ma, Y. Ding. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 7286.

95. H. W. Lei, B. Wu, C. S. Cha, H. Kita. *J. Electroanal. Chem.* 382 (1995) 103.
96. Y. Liu, B. J. J. Austen, T. Cornwell, R. D. Tilbury, M. A. Buntine, A. P. O'Mullane, D. W. M. Arrigan. *Electrochem. Commun.* 77 (2017) 24.
97. H. N. Verma, P. Singh, R. M. Chavan. *Vet. World* 7 (2014) 72.
98. P. Chandra, J. Singh, A. Singh, A. Srivastava, R. N. Goyal, Y. B. Shim. *J. Nanoparticles* 2013 (2013) 535901.
99. M. C. Daniel, D. Astruc. *Chem. Rev.* 104 (2004) 293.
100. Y. Zhou, C. Jin, Y. Li W. Shen. *Nano Today* 20 (2018) 101.
101. G. J. Hutchings, J. K. Edwards. *Front. Nanosci.* 3 (2012) 249.
102. Y. D. Han, Y. M. Park, H. J. Chun, H. C. Yoon. *Sens. Actuators B: Chem.* 220 (2015) 233.
103. P. Baptista, E. Pereira, P. Eaton G. Doria, A. Miranda, I. Gomes, P. Quaresma, R. Franco. *Anal. Bioanal. Chem.* 391 (2008) 943.
104. X. Huang, M. A. El-Sayed. *J. Adv. Research* 1 (2010) 13.
105. N. Elahi, M. Kamali, M. H. Baghersad. *Talanta* 184 (2018) 537.
106. G. Doria, B. Conde, L. Veigas L. Giestas, C. Almeida, M. Assuncao, J. Rosa, P. V. Baptista. *Sensors* 12 (2012) 1657.
107. Y. Zhang, W. Chu, A. D. Ferooshani, H. Wang, D. Li, J. Liu, C. J. Barrow, X. Wang, W. Yang. *Materials* 7 (2014) 5169.
108. L. Tang, K. Huan, D. Deng, L. Han, Z. Zeng, L. Luo. *Colloids Surf. B* 188 (2020) 110797.
109. H. Jeong, D. M. Nguyen, M. S. Lee, H. G. Kim, S. C. Ko, L. K. Kwac. *Mater. Sci. Eng. C* 90 (2018) 38.
110. S. Barzi, M. Zhiani, A. Ahmadi. *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 31515.
111. C.-H. Su, C.-L. Sun, S.-Y. Peng, J.-J. Wu, Y.-H. Huang, Y.-C. Liao. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 95 (2019) 48.
112. M. H. de Sa, L. Brandao. *Int. J. Hydrogen Energy* (2019) <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.105>.
113. M. Pasta, L. Hu, F. L. Mantia, Y. Cui. *Electrochem. Commun.* 19 (2012) 81.
114. Y. B. Vassilyev, O. A. Khazova, N. N. Nikolaeva. *J. Electroanal. Chem.* 196 (1985) 127.
115. E. B. Makovos, C. C. Liu. *Bioelectrochem. Bioenerg.* 15 (1986) 157.
116. L. A. Larew, D. C. Johnson. *J. Electroanal. Chem.* 262 (1989) 167.
117. F. Largeaud, K. B. Kokoh, B. Beden, C. Lamy. *J. Electroanal. Chem.* 397 (1995) 261.

118. M. W. Hsiao, R. R. Adzic, E. G. Yeager. *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 759.
119. S. B. Aoun, Z. Dursun, T. Koga, G. S. Bang, T. Sotomura, I. Taniguchi. *J. Electroanal. Chem.* 567 (2004) 175.
120. M. Tominaga, T. Shimazoe, M. Nagashima, I. Taniguchi. *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 189.
121. J.-J. Yu, S. Lu, J. W. Li, F.-O. Zhao, B.-Z. Zeng. *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 1211.
122. C. Megías-Sayago, J. L. Santos, F. Ammari, M. Chenouf, S. Ivanova, M. A. Centeno, J. A. Odriozola. *Catal. Today* 306 (2018) 183.
123. S. Karra, M. Wooten, W. Griffith, W. Gorski. *Electrochim. Acta* 218 (2016) 8.
124. Y. Hu, J. Jin, P. Wu, H. Zhang, C. Cai. *Electrochim. Acta* 56 (2010) 491.
125. S. Rautiainen, P. Lehtinen, M. Vehkamäki, K. Niemelä, M. Kemell, M. Heikkilä, T. Repo. *Catal. Commun.* 74 (2016) 115.
126. S. Ghosh, Y. Holade, H. Remita, K. Servat, P. Beaunier, A. Hagege, K. B. Kokoh, T. W. Napporn. *Electrochim. Acta* 212 (2016) 864.
127. N. Arjona, G. Trejo, J. Ledesma-Garcia, L. G. Arriaga, M. Guerra-Balcazar. *RSC Adv.* 6 (2016) 15630.
128. G. C. A. Ferreira, T. W. Napporn, K. B. Kokoh, H. Varela. *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) H603.
129. R. A. Escalona-Villalpando, M. P. Gurrola, G. Trejo, M. Guerra-Balcazar, J. Ledesma-Garcia, L. G. Arriaga. *J. Electroanal. Chem.* 816 (2018) 92.
130. M. Tominaga, T. Shimazoe, M. Nagashima, H. Kusuda, I. Taniguchi. *J. Electroanal. Chem.* 590 (2006) 37.
131. T. Ishimoto, Y. Hamatake, H. Kazuno, T. Kishida, M. Koyama. *Appl. Surf. Sci.* 324 (2015) 76.
132. Q. Shi, G. Diao, S. Mu. *Electrochim. Acta* 133 (2014) 335.
133. S. Hermans, A. Deffernez, M. Devillers. *Appl. Catal. A* 395 (2011) 19.
134. C. Megias-Sayago, L. F. Bobadilla, S. Ivanova, A. Penkova, J. A. Odriozola. *Catal. Today* 301 (2018) 72.
135. R. Wojcieszak, I. M. Cuccovia, M. A. Silva, L. M. Rossi. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 422 (2016) 35.
136. C. Baatz, N. Thielecke, U. Prüße. *Appl. Catal. B* 70 (2007) 653.
137. C. Baatz, U. Prüße. *J. Catal.* 249 (2007) 34.
138. S. H. Baek, J. Roh, C. Y. Park, M. W. Kim, R. Shi, S. K. Kailasa, T. J. Park. *Mater. Sci. Eng. C* 107 (2020) 110273.
139. D. Branagan, C. B. Breslin. *Sens. Actuators B* 282 (2019) 490.

140. N. Arjona, M. Guerra-Balcazar, G. Trejo, J. Ledesma-Garcia, L. G. Arriaga. *New J. Chem.* 36 (2012) 2555.
141. S. Hebie, Y. Holade, K. Maximova, M. Sentis, P. Delaporte, K. B. Kokoh, T. W. Napporn, A. V. Kabashin. *ACS Catal.* 5 (2015) 6489.
142. M. A. Tabrizi, J. N. Varkani. *Sens. Actuators B* 202 (2014) 475.
143. A. M. Ahmed, S. Y. Sayed, G. A. El-Nagar, W. M. Morsi, M. S. El-Deab, B. E. El-Anadouli. *J. Electroanal. Chem.* 835 (2019) 313.
144. P. Chakraborty, S. Dhar, K. Debnath, T. Majumder, S. P. Mondal. *Sens. Actuators B* 283 (2019) 776.
145. A. C. Joshi, G. B. Markad, S. K. Haram. *Electrochim. Acta* 161 (2015) 108.
146. C. C. Chen, C. L. Lin, L. C. Chen. *Electrochim. Acta* 152 (2015) 408.
147. Q. Wang, X. Cui, W. Guan, W. Zheng, J. Chen, X. Zheng, X. Zhang, C. Liu, T. Xue, H. Wang, Z. Jin, H. Teng. *J. Phys. Chem. Solids* 74 (2013) 1470.
148. D. Qazzazie, M. Beckert, R. Mulhaupt, O. Yurchenko, G. Urban. *Electrochim. Acta* 186 (2015) 579.
149. Y. Zhang, Y. Liu, L. Su, Z. Zhang, D. Huo, C. Hou, Y. Lei. *Sens. Actuators B* 191 (2014) 86.
150. S. Yang, L. Liu, G. Wang, G. Li, D. Deng, L. Qu. *J. Electroanal. Chem.* 755 (2015) 15.
151. X. Wang, X. Dong, Y. Wen, C. Li, Q. Xiong, P. Chen. *Chem. Commun.* 48 (2012) 6490.
152. H. Yu, J. Jin, X. Jian, Y. Wang, G. Qi. *Electroanalysis* 25 (2013) 1665.
153. X. Niu, M. Lan, H. Zhao, C. Chen. *Anal. Chem.* 85 (2013) 3561.
154. M. Yao, Z. Hu, Z. Xu, Y. Liu, P. Liu, Q. Zhang. *J. Power Sources* 273 (2015) 914.
155. M. Li, L. Liu, Y. Xiong, X. Liu, A. Nsabimana, X. Bo, L. Guo. *Sens. Actuators B* 207 (2015) 614.
156. P. V. Suneesh, V. S. Vargis, T. Ramachandran, B. G. Nair, T. G. S. Babu. *Sens. Actuators B* 215 (2015) 337.
157. Y. Gu, H. Yang, B. Li, Y. An. *Electrochim. Acta* 192 (2016) 296.
158. Z. Yu, H. Li, X. Zhang, N. Liu, W. Tan, X. Zhang, L. Zhang. *Biosens. Bioelectron.* 75 (2016) 161.
159. H. Gao, F. Xiao, C. B. Ching, H. Duan. *ACS Appl. Mater. Inter.* 3 (2011) 3049.
160. C. Xu, Y. Liu, F. Su, A. Liu, H. Qiu. *Biosens. Bioelectron.* 27 (2011) 160.
161. X. Cao, N. Wang, S. Jia, Y. Shao. *Anal. Chem.* 85 (2013) 5040.

162. Y. Su, B. Luo, J. Z. Zhang. *Anal. Chem.* 88 (2016) 1617.
163. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Jagminienė, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, A. Žielienė, L. Naruškevičius, J. Vaičiūnienė, A. Selskis, R. Juškėnas, E. Norkus. *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 14232.
164. Z. Sukackienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, V. Pakštas, A. Selskis, M. Skapas, E. Norkus. *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) H734.
165. H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu. *Electrochim. Acta* 31 (1986) 1051.
166. S. Srinivasan. *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*. Springer, 2006.
167. L. D. Burke, P. F. Nugent. *Gold Bull.* 30 (1997) 43.
168. T.-F. Chu, R. Rajendran, I. Kuznetsova, G.-J. Wang. *J. Power Sources* 453 (2020) 227844.
169. E. Akbari, Z. Buntat, A. Nikoukar, A. Kheirandish, M. Khaledian, A. Afroozeh. *Renew. Sustain Energy Rev.* 60 (2016) 1125.
170. G. Frens. *Nat. Phys. Sci.* 241 (1973) 20.
171. S. Biggs, M. K. Chow, C. F. Zukoski, F. Grieser. *J. Colloid Inter. Sci.* 160 (1993) 511.
172. Y. Fan, L. Wang, W. Huang, Y. Dong, Z. Ma, W. Guo, L. Mai. *Energy Storage Mater.* 21 (2019) 372.
173. P. T. Babar, A. C. Lokhande, B. S. Pawar, M. G. Gang, E. Jo, C. Go, M. P. Suryawanshi, S. M. Pawar, J. H. Kim. *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 253.
174. A. Benchettara, A. Benchettara. *Mater. Today* 2 (2015) 4212.
175. L. Han, D. P. Yang, A. Liu. *Biosens. Bioelectron.* 63 (2015) 145.

## PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

### Straipsniai disertacijos tema

Leidiniuose, įtrauktuose į Clarivate Analytics Web of Science sąrašą

1. **D. Upskuvienė**, A. Balčiūnaitė, J. Vaičiūnienė, A. Selskis, R. Vaitkus, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “Comparison of electrocatalytic activity for glucose electrooxidation of gold nanoparticles fabricated by different methods”. *Chemija* 30 (2018) 13.
2. **D. Upskuvienė**, Z. Sukackienė, A. Balčiūnaitė, V. Kepenienė, D. Šimkūnaitė, B. Šimkūnaitė-Stanynienė, R. Vaitkus, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “Investigation of glucose electro-oxidation on Co and CoB alloy coatings modified with Au nanoparticles“. *Chemija* 30 (2018) 23.

### Konferencijos pranešimų tezės

1. **D. Upskuvienė**, V. Kepenienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Naujokaitis, E. Norkus. “Gold nanoparticles: synthesis, characterization and application”. International Conference of Lithuanian Chemical Society “Chemistry and Chemical Technology 2016”, Vilnius, Lithuania (2016) p.
2. **D. Upskuvienė**, V. Kepenienė, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė. “Comparison of the electrocatalytic activity of GNPs deposited on the surface of carbon using different deposition methods”. 19th International Conference-School “Advanced Materials and Technologies 2017”, Palanga, Lithuania (2017) P18.
3. **D. Upskuvienė**, V. Kepenienė, J. Vaičiūnienė, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “Au nanodalelių, nusodintų ant anglies paviršiaus naudojant skirtingus nusodinimo metodus, elektrokatalizinio aktyvumo palyginimas“. 7-oji doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija „FizTech2017“, Center for Physical Sciences and Technology, Vilnius, Lithuania (2017) (žodinis pranešimas).
4. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, **D. Upskuvienė**, A. Zabelaitė, K. Antanavičiūtė, J. Vaičiūnienė, E. Norkus. “Gold nanoparticles decorated cobalt with smooth and fiber structures as electrocatalysts for glucose oxidation“. 2nd International Conference on Chemical and Biochemical Engineering (ICCB2): Canary Islands, Spain (2017) 1042.

5. **D. Upskuvienė**, V. Kepenienė, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. "Shape controlled gold nanoparticles for glucose electro-oxidation", 20th International Conference-School "Advanced Materials and Technologies", Palanga, Lithuania (2018), P129.
6. V. Kepenienė, **D. Upskuvienė**, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. "Carbon-supported gold catalysts for ethanol oxidation reaction", 22nd ISE Topical meeting of the International Society of Electrochemistry: Tokyo, Japan (2018), ID: 170398.
7. **D. Upskuvienė**, V. Kepenienė, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė. "Synthesis of carbon supported Au nanoparticles for glucose electro-oxidation", 23rd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Vilnius, Lithuania (2018), ID: 170480.
8. A. Zabelaitė, **D. Upskuvienė**, B. Šimkūnaitė-Stanygienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. "Gold nanoparticles decorated cobalt with smooth and fiber-shaped structures as electrocatalysts for glucose oxidation". In: Proceedings of 256<sup>th</sup> ACS National Meeting Exposition: 19-23 August, Boston, MA, USA (2018) ENFL-219.
9. **D. Upskuvienė**, J. Vaičiūnienė, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. "Au nanodalelių, nusodintų ant anglies paviršiaus naudojant skirtingus reduktorius, elektrokatalizinio aktyvumo gliukozės oksidacijai palyginimas". 8-oji doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija „FizTech2018“, Center for Physical Sciences and Technology, Vilnius, Lithuania (2018) (žodinis pranešimas).
10. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, **D. Upskuvienė**, V. Pakštas, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. "Metal based electrocatalysts on CeO<sub>2</sub>/carbon, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/carbon and carbon: synthesis, characterization and investigation of their electrocatalytic activities for both anodic and cathodic fuel cell reactions", 2nd Edition of Global Conference on Catalysis, Chemical Engineering & Technology (CAT2018), Rome, Italy (2018) (kviestinis žodinis pranešimas).
11. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, **D. Upskuvienė**, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. "Carbon based metal and metal oxide supported nanocomposites: Fabrication, characterization, application", 8<sup>th</sup> International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition (APMAS2018), Oludeniz, Turkey (2018), ID: 658 (žodinis pranešimas).
12. R. Stagniūnaitė, V. Kepenienė, **D. Upskuvienė**, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. "Investigation of AuCeO<sub>2</sub>/C as electrocatalyst

- for alkaline fuel cells“, 22nd ISE Topical meetin of the International Society of Electrochemistry: Tokyo, Japan (2018), ID:170410 (žodinis pranešimas).
13. **D. Upskuvienė**, A. Balčiūnaitė, A. Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “Synthesis of carbon supported gold nanoparticles for ethanol electro-oxidation”. Open Readings 2019, 62<sup>nd</sup> International Conference for Students of Physics and Natural Sciences, March 19-22, Vilnius, Lithuania (2019) P2-42.
  14. **D. Upskuvienė**, A. Balčiūnaitė, J. Vaičiūnienė, A. Selskis, G. Niaura, V. Pakštas, M. Andrulevičius, I. Kruusenberg, A. Volperts, G. Dobele, A. Zurins, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “Nitrogen-doped carbon supported with gold nanoparticles as an efficient catalyst for glucose electro-oxidation and oxygen electro-reduction”. 25th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, May 12-15, Toledo, Spain (2019) S2-045.
  15. **D. Upskuvienė**, Z. Sukackienė, A. Balčiūnaitė, B. Šimkūnaitė-Stanyrienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “Cobalt-boron alloy modified with gold nanoparticles as electrocatalysts for glucose electro-oxidation“, 21st International Conference-School „Advanced Materials and Technologies 2019“, Palanga, Lithuania (2019), P116.
  16. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, **D. Upskuvienė**, A. Balčiūnaitė, D. Šimkūnaitė, J. Vaičiūnienė, G. Niaura, I. Kruusenberg, K. Kaare, A. Volperts, G. Dobele, A. Zurins, E. Norkus. “Application of Au nanoparticles supported nitrogen-doped carbon for direct ethanol fuel cells“. 237th ECS Meeting with the 18th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS 2020): May 10-14, 2020 Montreal, Canada, I03-1626 (žodinis pranešimas).
  17. D. Šimkūnaitė, **D. Upskuvienė**, Z. Sukackienė, A. Balčiūnaitė, V. Kepenienė, B. Šimkūnaitė-Stanyrienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “Investigation of glucose oxidation on gold nanocrystallites modified cobalt and cobalt-boron coatings“. 237th ECS Meeting with the 18th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS 2020): May 10-14, 2020 Montreal, Canada, I03-1668.
  18. **D. Upskuvienė**, A. Balčiūnaitė, J. Vaičiūnienė, A. Selskis, G. Niaura, I. Kruusenberg, K. Kaare, A. Volperts, G. Dobele, A. Zurins, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. “Au nanoparticles supported N-doped wood-derived carbon material: Synthesis, characterization and application for glucose fuel cells”, 18<sup>th</sup> International Conference on Electroanalysis (ESEAC 2020), Vilnius, Lithuania (2020).



## KITOS PUBLIKACIJOS NE DISERTACIJOS TEMA

### Straipsniai

Leidiniuose, įtrauktuose į Clarivative Analytics Web of Science sąrašą

1. V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, **D. Upskuvienė**, L. Tamašauskaitė Tamašiūnaitė, V. Pakštas, A. Drabavičius, M. Andrulevičius, E. Norkus. “Electrocatalytic activity of AuCeO<sub>2</sub>/C towards ethylene glycol oxidation and oxygen reduction reactions”. Chemija 31(2) (2020) 57-68.

### DALYVAVIMAS PROJEKTINĖJE VEIKLOJE

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

2020-04-15 – 2023-04-30 Europos sąjungos struktūrinių fondų lėšų bendrai finansuojamo projekto Nr. 01.2.2.-CPVA-K-703-03-0024 “Funkcinių paviršių, dangų ir struktūrų kompetencijos centras” (vad. prof. habil. dr. E. Norkus) vykdytoja.

## PADEKA

Noriu padėkoti visiems padėjusiems ir palaikiusiems mane visus disertacijos studijų metus. Nuoširdžiai jums dėkoju.

Dėkoju šeimai už kantrybę, besąlyginį palaikymą, suteiktą galimybę mokytis, tobulėti, siekti savo tikslų bei skatinimą nuolat žengti pirmyn.

Dėkoju savo mamai bei visiems artimiesiems už palaikymą, besąlyginę meilę ir nuolatinį tikėjimą mano sėkme.

Dėkoju savo darbo vadovei dr. Loretai Tamašauskaitei Tamašiūnaitei už galimybę dirbti drauge, pasitikėjimą, vertingas išvalgas ir konsultacijas, pasiūlymus ir pastabas bei vadovavimą rengiant disertacinį darbą.

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

Dėkoju dr. Virginijai Kepenienei už paskatinimą studijuoti doktorantūroje ir pagalbą grįžtant į mokslo pasaulį.

Dėkoju dr. Aldonai Balčiūnaitei už draugiškumą, tikėjimą, visas pamokas, pagalbą atliekant tyrimus, vertingus patarimus bei atsakymus į visus mokslo klausimus.

Dėkoju dr. Zitai Sukackienei už pagalbą dengiant dangas, supratimą, nuoširdumą, draugiškumą ir moralinį palaikymą.

Dėkoju dr. Dijanai Šimkūnaitei už padėsinimą, patarimus, rekomendacijas, puikias idėjas ir pagalbą rengiant publikacijas bei rašant disertaciją.

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

Dėkoju dr. Algirdui Selskiui už pagalbą atliekant SEM tyrimus.

Ačiū visiems katalizės skyriaus kolegoms už žinias, pagalbą ir palaikymą visus studijų metus.

# UŽRAŠAMS

Vilniaus universiteto leidykla  
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius  
El. p.: [info@leidykla.vu.lt](mailto:info@leidykla.vu.lt), [www.leidykla.vu.lt](http://www.leidykla.vu.lt)  
Tiražas 20 egz.