

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Keemia instituut
Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Jaana Lilloja

**HAPNIKU ELEKTROKEEMILINE REDUTSEERUMINE ERINEVAT
PÄRITOLU GRAFEENIGA MODIFITSEERITUD ELEKTROODIDEL**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: dots Kaido Tammeveski
Elo Kibena-Põldsepp, PhD

Tartu 2016

Infoleht

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine erinevat päritolu grafeeniga modifitseeritud elektroodidel

Käesolevas töös uuriti erinevat päritolu grafeenil põhinevate materjalide elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisreaktsioonil leeliselises keskkonnas. Uuritud materjalideks olid kommertsiaalselt kättesaadavad grafeenipulber (Graphene Supermarket), grafeeniliistakud (Strem Chemicals) ning kohapeal sünteesitud redutseeritud grafeenoksiid (rGO). Võrdlusena kasutati grafeenoksiidi (GO) ja klaassüsinikelektroodi. Grafeenil põhinevate materjalide pinnamorfoloogia uuringuteks kasutati järgmisi meetodeid: skaneeriv elektronmikroskoopia, läbistuselektronmikroskoopia, röntgenfotoelektronspektroskoopia ja Ramani spektroskoopia. Katalüsaatorit sisaldavate suspensioonide valmistamiseks kasutati solvendina kas 2-propanooli ja OH^- ionomeeri segu või *N,N*-dimetüülformamiidi (DMF), et täpsemalt uurida OH^- ionomeeri mõju katalüsaatorite aktiivsusele hapniku redutseerumisel. Tulemustest selgus, et mõlema solvendi puhul olid kommertsiaalset päritolu grafeenil põhinevad materjalid kõige aktiivsemad hapniku redutseerumisel. Lisaks näitas GO paremat katalüütilist aktiivsust kui rGO ja kõik uuritud materjalid olid aktiivsemad kui klaassüsinikelektrood. OH^- ionomeer inhibeeris GO, rGO ja grafeeniliistakute elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel, aga OH^- ionomeer ei avaldanud erilist mõju grafeenipulbri elektrokeemilisele käitumisele hapniku redutseerumisel.

Märksõnad: grafeen, redutseeritud grafeenoksiid, elektrokatalüüs, hapniku redutseerumine.

CERCS klassifikatsioon: P401, elektrokeemia.

Electrochemical reduction of oxygen on electrodes modified with graphene of different origin

In this work, the electrocatalytic activity of graphene-based materials of different origin towards the oxygen reduction reaction (ORR) was studied in alkaline media. Used materials were commercially available graphene nanopowder (Graphene Supermarket), graphene nanoplatelet aggregates (Strem Chemicals) and pre-synthesised reduced graphene oxide (rGO). Graphene oxide (GO) and glassy carbon electrode were used for comparison purposes. Scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron

spectroscopy and Raman spectroscopy were employed to characterise the surface morphology of graphene-based materials. To investigate the influence of OH^- ionomer on catalyst material towards ORR activity, the catalyst suspensions were made using 2-propanol containing OH^- ionomer or *N,N*-dimethylformamide (DMF) as a solvent. Results showed that commercially available graphene-based materials were the most active catalysts for ORR. In addition, GO showed better electrocatalytic effect than rGO and all the studied materials were more active compared to glassy carbon electrode towards the ORR. OH^- ionomer had an inhibiting effect when graphene nanoplatelet aggregates, GO or rGO was used as a catalyst, but the electrochemical behaviour of graphene nanopowder for the ORR did not greatly depend on the OH^- ionomer.

Keywords: graphene, reduced graphene oxide, electrocatalysis, oxygen reduction.

CERCS classification: P401, electrochemistry.

Sisukord

Sissejuhatus	5
1. Kirjanduse ülevaade	6
1.1 Grafeen ja grafeenil põhinevate materjalide iseloomustus	6
1.1.1 Grafeen	6
1.1.2 Grafeenoksiid	6
1.1.3 Redutseeritud grafeenoksiid	8
1.2 Süsinikmaterjalidel põhinevate katalüsaatorite uurimise eesmärgid	9
1.3 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine	10
1.3.1 Hapniku redutseerumine grafeenil ja grafeenil põhinevatel materjalidel	11
2. Eksperimentaalne osa	13
2.1 Grafeenoksiidi ja redutseeritud grafeenoksiidi süntees	13
2.2 Grafeenil põhinevate elektrodide valmistamine	13
2.3 Elektrokeemilised mõõtmised	14
2.4 Grafeenil põhinevate materjalide pinna uuringud	15
3. Tulemused ja arutelu	16
3.1 Grafeenil põhinevate materjalide karakteriseerimine	16
3.2 Hapniku redutseerumine grafeenil põhinevatel materjalidel	20
Kokkuvõte	31
Summary	32
Kasutatud kirjandus	33

Sissejuhatus

Üks atraktiivsemaid süsinikul põhinevaid nanostruktuure on grafeen, millel on mitmeid erilisi omadusi (sealhulgas hea elektrijuhtivus, hea mehaaniline tugevus, materjali läbipaistvus) ning mis on äratanud suurt tähelepanu nii teaduses kui ka tööstuses. Viimasel ajal on palju uuritud grafeenil põhinevate materjalide rakendusi elektrokeemias, eelkõige kütuseelemendis toimuvates elektrokatalüütilistes protsessides. Kütuseelement on seade, mis muundab keemilise energia elektrienergiaks. Üheks olulisemaks reaktsiooniks ja ka murekohaks kütuseelementides on katoodne hapniku redutseerumine, mis toimub üsna aeglaselt. Hapniku elektroredutseerumise kiirendamiseks kasutatakse katalüsaatoreid ja kütuseelementide puhul on seni parimaks katalüsaatormaterjaliks plaatina. Kuna Pt on teadupoolest väheleitud ja kallihinnaline metall, siis alternatiivina on hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüsaatoritena viimasel ajal suurt huvi pakkunud ka grafeen ja grafeenil põhinevad materjalid. Kirjanduses leidub palju uurimustöid, kus hapniku redutseerumist on uuritud grafeenil, mida on omakorda dopeeritud erinevate heteroatomitega või modifitseeritud väärismetallide nanoosakestega ja siirdemetallide makrotsükliliste ühenditega. Kuid hämmastavalt vähe leidub uurimustöid, mis kajastaksid n-ö puhta grafeeni elektrokatalüütilisi omadusi hapniku redutseerumisel. Sellest tulenevalt ongi antud bakalaureusetöö esimeseks eesmärgiks uurida erinevat päritolu grafeenil põhinevate materjalide aktiivsust hapniku redutseerumisel. Käesolevas töös uuritavateks materjalideks on kommertsiaalselt kättesaadavad grafeenipulber (Graphene Supermarket), grafeeniliistakud (Strem Chemicals) ja eelnevalt sünteesitud redutseeritud grafeenoksiid (rGO). Võrdluseks on kasutatud ka grafeenoksiidi (GO) ja klaassüsinikelektroodi. Kuna grafeenil põhinevate elektroodide valmistamisel lisatakse suspensiooni ka sideainet, mis aitab katalüsaatormaterjalil elektroodi pinnale paremini haakuda ja kirjanduses on selleks kasutatud enamjaolt Nafion ionomeeri (mis leiab laialdast rakendust prootonvahetusmembraaniga kütuseelementides), siis OH^- ionomeeri kasutamise kohta (mida võiks rakendada anioonvahetusmembraaniga kütuseelementides) on taaskord kirjanduses uurimustöid vähe. Seega, antud bakalaureusetöö teiseks eesmärgiks ongi uurida OH^- ionomeeri mõju katalüsaatormaterjalide aktiivsusele. Selleks viidi eksperimendid läbi kasutades suspensioonide valmistamisel kahte lahustit: 2-propanooli, mis sisaldas OH^- ionomeeri või *N,N*-dimetüülformamiidi. Katalüsaatormaterjalide pinna uuringuteks kasutati skaneeriva elektronmikroskoopia, läbistuselektronmikroskoopia, röntgenfotoelektron-spektroskoopia ja Ramani spektroskoopia meetodeid. Elektrokeemilisteks mõõtmisteks kasutati lineaarlaotusega voltamperomeetria, pöörleva ketaselektroodi ja pöörleva rõngas-ketaselektroodi meetodeid.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1 Grafeen ja grafeenil põhinevate materjalide iseloomustus

Grafeeni valdkonnas on oluline kasutada õiget terminoloogiat ning tihtipeale kasutatakse kirjanduses mõistet „grafeen“ mitte ainult ühekihilise grafeenilehe kohta, vaid ka teiste n-ö grafeeni perekonda kuuluvate materjalide kohta (sealhulgas grafeenoksiidi või redutseeritud grafeenoksiidi puhul) [1, 2]. Kihtide arvu järgi on nimetused näiteks järgnevad: ühekihiline, mõnekihiline (2–5 monokihti) ja mitmekihiline (kuni 10 monokihti) grafeen. Kui materjal on üle 10 grafeeni monokihi, siis antud materjali nimetatakse juba grafiidiks [2].

1.1.1 Grafeen

Grafeen (nii-öelda ideaalne grafeen) on ühe aatomkihi paksune ja kahedimensionaalne (2D) süsiniku allotroop, kus süsinikuaatomid paiknevad heksagonaalses struktuuris, mis meenutab mesilaskärge [2, 3]. Ühe grafeenilehe paksus on umbes 0,34 nm [4, 5]. Selles heksagonaalses struktuuris esineb sp^2 hübridisatsioon [2, 6] ja just sellise elektronkonfiguratsiooni tõttu on grafeenil mitmeid väga häid omadusi. Nendeks on näiteks hea soojus- ja elektrijuhtivus, suur mehaaniline tugevus, suur eripind (teoreetiliselt $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ja väga suur elastsus [1, 6].

Grafeeni saamiseks kasutatakse mitmeid erinevaid meetodeid. Esmakordselt eraldati grafeen kõrgorienteeritud pürolüütilisest grafiidist Geimi, Novoselovi jt poolt kasutades selleks mikromehaanilist lõhestamist ehk n-ö „teibi“ (ingl k „*Scotch tape*“) meetodit [7]. Kahjuks on sellel meetodil väga väike saagis, mistõttu ei saa seda kasutada suure koguse grafeeni tootmiseks. Üks populaarsemaid meetodeid ühe- või mõnekihilise grafeeni valmistamiseks on keemiline aurufaasist sadestamine (*chemical vapor deposition*, CVD), aga antud sünteesimeetod on kallis, kuna protsess tarvitab palju energiat ning alusmetall tuleb eemaldada [8]. Veel on kasutusel näiteks plasmaga võimendatud CVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*, PECVD) ja ränikarbiidi termiline lagundamine [6, 8, 9]. Viimasel ajal on laialdaselt kasutusel olnud ka redutseeritud grafeenoksiidi süntees, kasutades algmaterjalina grafeenoksiidi.

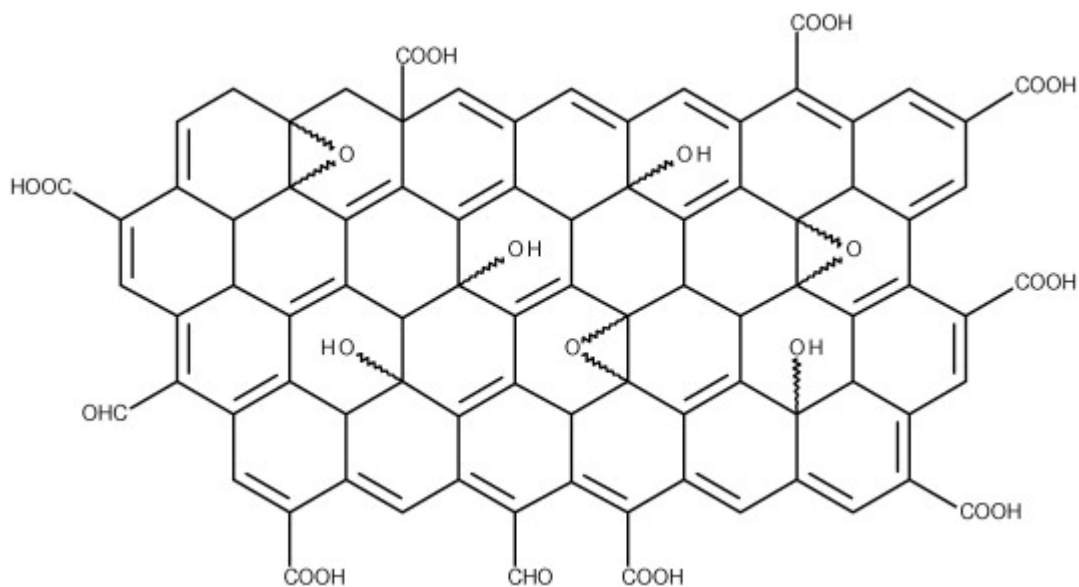
1.1.2 Grafeenoksiid

Grafeenoksiid (GO) on süsinikmaterjal, mis põhimõtteliselt koosneb hapnikku sisaldavate funktsionaalrühmadega kaetud grafeeni lehtedest, aga millest on võimalik peaaegu täielikult

lahti saada näiteks keemilise või termilise redutseerimise teel [10]. Üldiselt, grafeenoksiidi saamiseks tuleb kõigepealt sünteesida grafiitoksiid. Grafiitoksiid on tahke materjal, mis on saadud grafiidipulbri oksüdeerumisel ja mille käigus funktsionaliseeritakse pealmisi kihte ning suurendatakse kihtide vahekaugust. Lahuses on võimalik grafiitoksiidi kihid omavahel eraldada näiteks kasutades ultrahelivanni, et saada ühe- või mõnekihilist grafeenoksiidi. Grafeenoksiidil on kõrge hapniku sisaldus ning C/O aatomite suhtarv on umbes 2 [2].

Grafiitoksiidi valmistasid esimestena grafiidist 1840. aastal Schafhaeutl ja 1859. aastal Brodie, kes kasutasid selleks lämmastikhapet, väävelhapet ja kaaliumkloraati [4]. Praegu on kõige levinum GO sünteesimeetod n-ö Hummersi meetod [11], milles kasutatakse grafiidi oksüdeerimiseks segu kontsentreeritud väävelhapest, naatriumnitraadist ja kaaliumpermanganaadist [12]. GO-d on võimalik sünteesida ka elektrokeemiliselt [13]. Eelnevaid meetodeid kasutades on võimalik toota suures koguses ja üsna madala hinnaga grafeeni perekonda kuuluvaid materjale, mida saaks rakendada ka tööstuses [10, 14].

Kuigi grafiit- ja grafeenoksiidi valmistamisega on tegeletud juba üle sajandi, pole GO keemiline struktuur veel päris täpselt kindlaks määratud. Kõige levinum ja aktsepteeritud on Lerfi ja Klinowski poolt välja pakutud mudel [1, 12], mis on kujutatud joonisel 1 [1].



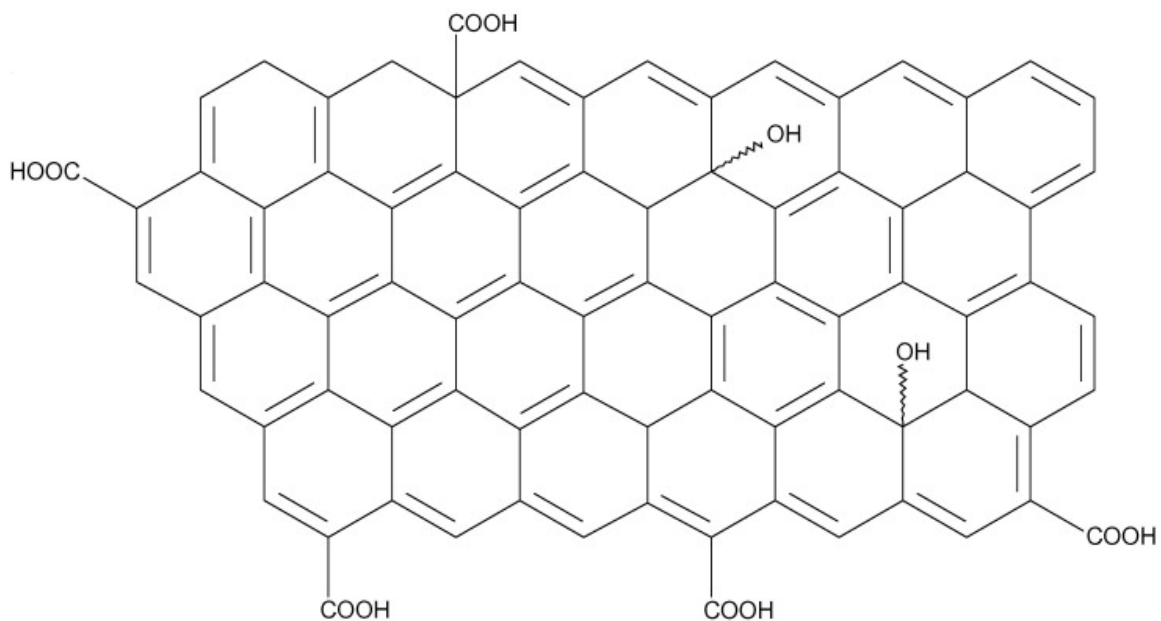
Joonis 1. Lerf-Klinowski mudel grafeenoksiidi keemilise struktuuri kohta [1].

Lerf-Klinowski mudeli kohaselt on moodustunud GO planaarsele tasapinnale hüdroksüülrühmad ja epoksiidid ning äärealadele karboksüülrühmad [1]. Nagu eelnevalt mainitud, siis ideaalne grafeeni leht koosneb sp^2 hübridisatsiooniga süsiniku aatomitest ja on

täiesti planaarne, kuid GO koosneb osaliselt sp^3 hübridisatsiooniga süsiniku aatomitest, mis asuvad natuke allpool või ülevalpool tasapinda. Lisaks on funktsionaalrühmadega ühenduses olevad süsinikuaatomid õrnalt nihutatud ehk siis loovad ebakorrapära mesilaskärje-sarnases struktuuris. Erinevuste tõttu ehituses on grafeenoksiid natuke teistsuguste omadustega kui ideaalne grafeen [12]. Grafeenoksiidi rakendatakse näiteks polümeerkomposiitides, sensorites ja biomeditsiinis [1]. Samuti kasutatakse grafeenoksiidi ideaalsele grafeenile lähedase materjali, redutseeritud grafeenoksiidi, sünteesiks.

1.1.3 Redutseeritud grafeenoksiid

Redutseeritud grafeenoksiid (rGO) on üks grafeeni vorme, mis saadakse, kui grafeenoksiidist eemaldatakse hapnikku sisaldavad funktsionaalrühmad ja taastatakse konjugeeritud struktuur [12]. Redutseerimise käigus taastatakse sp^2 hübridisatsiooniga süsinikvõre, mis parandab materjali elektrijuhtivust [10]. Redutseeritud grafeenoksiidi omadusi loetakse tihtipeale samaväärseks ideaalse grafeeniga, kuid päris grafeeniks seda nimetada siiski ei saa, kuna pärast redutseerumist jääb rGO pinnale alles märkimisväärne hulk hapnikku. Kirjanduse andmetel on näiteks rGO korral C/O suhtarv ligikaudu 10. Joonisel 2 on kujutatud üks võimalik rGO struktuur [1].



Joonis 2. Redutseeritud grafeenoksiidi struktuur [1].

Redutseeritud grafeenoksiidi saamiseks on mitmeid erinevaid meetodeid, mis jagunevad kolme suuremasse gruppi: termiline, keemiline ja n-õ mitmeastmeline redutseerumine. Termilise redutseerumise alla käivad lõõmutamine, kus toimub järsk kuumutamine ja grafeenoksiidi lehtede laialipaiskamine või siis mikrolainetega töötlemine ja fotoredutseerumine. Keemilise redutseerumise viisid jagunevad järgnevalt: keemilise reagenti kasutamine, fotokatalüütiline ja solvotermiline redutseerumine. Keemilistest reagentidest kasutas kõige esimesena Stankovich hüdrasiini, et grafiitoksiidi redutseerida [15]. Hüdrasiin on praegu üks enamlevinud redutseerijaid, et saada suures koguses rGO-d. Lisaks hüdrasiinile kasutatakse näiteks erinevate metallide hüdriide, askorbiinhapet, vesinikjodiidhapet, uread ja hüdrokiinoni. Fotokatalüütilise meetodi puhul kasutatakse titaan(IV)oksiidi ning fotokeemiline reaktsioon kutsutakse esile UV-kiirguse abil. Solvotermiline redutseerumine viiakse läbi kinnises anumal, kus solventi kuumutatakse üle tema keemistemperatuuri suurendades rõhku. Mitmeastmelise redutseerimise puhul rakendatakse järjest mitut eelpool mainitud meetodit, näiteks alustatakse GO redutseerimisega hüdrasiiniauruga, millele järgneb lõõmutamine [12]. Eri meetoditel on omad eelised ja puudused ning seetõttu varieeruvad ka saadud rGO omadused, mida tuleb võimalike rakenduste puhul arvestada.

1.2 Süsinikmaterjalidel põhinevate katalüsaatorite uurimise eesmärgid

Igal grafeeni sünteesimeetodil on omad eelised ning toodetud materjalidel on erinevad rakendused, mille leidmisega on teadlased tegelenud alates grafeeni esmakordsest saamisest. Kuna grafeenil on kõrge elektrijuhtivus, siis saab seda ära kasutada mikroelektronikas, täpsemalt transistorite tegemiseks või mäluseadmetes. Veel tegeletakse painduvate ja puuetundlike telefoni- ja teleriekraanide väljatöötamisega, kus samuti rakendatakse seda hea elastsusega materjali. Grafeenil on tähtis roll ka elektrokeemias, kus seda kasutatakse superkondensaatorite, kütuseelementide, erinevate sensorite ja päikesepaneelide ehituses [9].

Seoses rahvaarvu kasvuga ning majandusliku arenguga suureneb maailmas pidevalt vajadus energia järele, mistõttu tegelevad paljud teadlased uute jätkusuutlike energiaallikate väljatöötamisega. Üheks põhiliseks selliseks uurimisvaldkonnaks on erinevad elektrokeemilised seadmed nagu päikesepaneelid, metall-õhk patareid, superkondensaatorid, liitiumioonpatareid ja mitmesugused kütuseelemendid [14]. Just need energiaallikad võiksid hakata asendama praegu domineerivaid seadmeid, mis baseeruvad fossiilkütustel ja mille varud omakorda pidevalt kahanevad.

Kütuseelemendid on elektrokeemilised seadmed, mis muundavad keemilist energiat elektrienergiaks, tehes seda efektiivsemalt ning loodussõbralikumalt kui fossiilsetel kütustel põhinevad tehnoloogiad [16]. Vaatamata eelnimetatud eelistele takistavad kütuseelementide kasutuselevõttu mõningad puudused, milleks on kallis hind, kehv vastupidavus [17, 18] ja aeglane hapniku redutseerimisreaktsioon katoodil [19, 20]. Viimase puuduse parandamiseks kasutatakse katalüsaatoreid, millest kõige parem on plaatina [14]. Kütuseelementides plaatina kasutamisel on ka omad puudused. Plaatina on väärismetall, mille varud on piiratud ning seetõttu on selle hind kallis. Näiteks Pt-katalüsaatori hind moodustab umbes 50% kütuseelemendi koguhinnast. Lisaks on Pt-katalüsaatorid tundlikud CO (süsinikmonooksiid) ja metanooli suhtes ning probleemiks on ka stabiilsus, mis vähendab katalüsaatori ja seega ka kütuseelemendi eluiga [16]. Eelnimetatud põhjuste tõttu proovitakse leida Pt-katalüsaatorile mitteväärismetallilist asendust, mis oleks sama hea või parema aktiivsusega, kuid odavam ja vastupidavam. Veelgi atraktiivsem on kasutada sellel eesmärgil metallivaba katalüsaatorit.

Plaatinale asenduse leidmisel on suurt tähelepanu äratanud süsinikmaterjalid ja eelkõige sellised, mille üks dimensioon on nanomõõtmetes, kus avalduvad uued elektrokeemilised jm omadused (näiteks kõrge mehaaniline ja keemiline stabiilsus ning suur eripind [21]). Nendeks materjalideks on näiteks fullereenid, süsinikpulbrid, süsiniknanotorud ja –kiud, nanoporsed süsinikmaterjalid ja viimasel ajal palju kõneainet tekitanud grafeen [22].

1.3 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine mängib olulist rolli kütuseelementides, kuid seda reaktsiooni ei ole kerge läbi viia, kuna O₂ molekuli kaksiksida on tugev. Hapniku redutseerimisreaktsioon võib kulgeda kas kahe- või neljalektronilise protsessina, sõltuvalt pH-st ja elektroodimaterjalist [19, 23]. Neljalektronilise protsessi käigus on saaduseks vesi ning kahelektronilise puhul vesinikperoksiid. Täpsemad hapniku redutseerumise nelja- või kahelektronilised protsessid aluselises keskkonnas on välja toodud võrranditega (1–4):

Hapniku redutseerumise neljalektroniline protsess aluselises keskkonnas:



Hapniku redutseerumise kahelektroniline protsess aluselises keskkonnas:



millele võib järgneda HO_2^- redutseerumisreaktsioon (3) või katalüütiline lagunemine (4):



Sulgudes märgitud E_0 on elektroodi standardpotentsiaal ja kõik potentsiaalid on toodud standardvesinikelektroodi suhtes temperatuuril 25 °C [19, 23].

Kütuseelementide puhul on oluline, et toimuks hapniku neljalelektroniline redutseerumise veeks ning selleks kasutatakse katalüüsivaid materjale, millest parim on plaatina, aga nagu eelpool mainitud, siis antud metallile üritatakse teadlaste poolt asendust leida ja üheks alternatiiviks on välja pakutud grafeen ja grafeenil põhinevad katalüsaatorid.

1.3.1 Hapniku redutseerumine grafeenil ja grafeenil põhinevatel materjalidel

Hapniku redutseerumisreaktsiooni aktivatsioonienergia grafiitsetel elektroodidel on küllaltki kõrge ning see on põhjustatud O_2 molekuli tugevast kaksiksidemest. Redutseerumisprotsess sõltub grafiitse pinna omadustest ja lahusest [20, 24]. Viimastel aastatel on grafeen ja sellel põhinevad materjalid äratanud suurt huvi hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüsaatorina [14, 25]. Grafeeni elektrookeemiline aktiivsus on paljustki tingitud suurest hulgast sp^2 hübridisatsiooniga aatomitest ja äärealadest, kus esinevad defektid [1]. Puhta grafeeniga kaetud elektroodidel toimub elektronide ülekande aeglaselt, kuna elektroodi pinnale kandes orienteeruvad grafeeni lehed nii, et äärealasid jääb protsentuaalselt väga väheseks. Vaatamata kehvale kineetikale tegeletakse grafeeniga edasi, kuna sellel materjalil on suur eripind ning väga head mehaanilised omadused ning seda saaks kasutada näiteks kütuseelementides katalüsaatorikandjana [24].

Nagu eelpool mainitud, siis grafeenoksiidil on grafeenipõhine võre, mille planaarsel tasapinnal ja äärealadel asuvad mitmesugused hapnikku sisaldavad funktsionaalrühmad, milleks on epoksü-, karbonüül-, hüdroksüül- ja karboksüülrühmad [26, 27]. Need rühmad annavad GO-le sageli ka katalüütilise aktiivsuse [27]. Kuna GO koostises on palju sp^3 hübridisatsiooniga süsinikuaatomeid, mis on ühenduses hapnikku sisaldavate rühmadega, siis loetakse grafeenoksiidi isolaatoriks [26]. Kuna GO valmistamiseks on endiselt populaarseim Hummersi meetod, siis on leitud, et sünteesitud grafeenoksiid sisaldab mõningal määral mangaani, mis võib elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel suurendada [28].

Redutseeritud grafeenoksiid on näidanud päris head elektrokatalüütilist efekti hapniku redutseerumisel. See on tingitud sellest, et materjalil on suur eripind ning esinevad grafiitsed äärealad, mistõttu on palju aktiivseid tsentreid [16]. Grafeenoksiidi redutseerumisprotsessi käigus eemaldatakse osaliselt hapnikku sisaldavad rühmad ja taastatakse sp^2 süsinikvõrgustik, mis parandab rGO juhtivust võrreldes grafeenoksiidiga [10]. Tänu hapnikku sisaldavate rühmade olemasolule on rGO puhul hapniku redutseerumise aktiivsus suurem kui n-ö ideaalse grafeeni puhul [16].

Nagu eelnevalt mainitud, siis on GO redutseerimiseks mitmeid meetodeid, millest ühed levinumad on need, mis põhinevad keemilisel redutseerumisel. Nende protsesside käigus võib rGO saastuda mittesoovitud elementidega. Näiteks hüdrasiiniga redutseerides on täheldatud, et rGO sisaldab lisaks hapnikuaatomitele ka teatud hulka kovalentselt seotud lämmastiku ühendeid. Pärast elektrokeemilist redutseerimist on rGO-s ka täheldatud teatud metallilisi ebapuhtuseid (näiteks Mn), mida on seostatud sellega, et juba grafeenoksiidi sünteesiprotsessi käigus võivad jääda lisandid produkti. Need lisandid suurendavad rGO elektrokatalüütilist aktiivsust ning enam ei pruugi tegemist olla metallivaba katalüsaatoriga [16, 28].

Kirjandusest on leida arvukalt uurimistöid, mille puhul hapniku redutseerumist on uuritud heteroatomitega dopeeritud või väärismetalli nanoosakestega ja siirdemetallide makrotsükliitidega modifitseeritud grafeenil [29-32]. Samas on hapniku elektrokeemilise redutseerumise aktiivsust vaid põgusalt uuritud, kui katalüsaatormaterjalina on kasutatud eri meetodite abil saadud n-ö puhast grafeeni. Näiteks on teada, et CVD meetodil valmistatud kõrge kvaliteediline grafeen on hapniku redutseerumisel üsna väheaktiivne (seda seletab asjaolu, et antud materjalil on väga vähe defekte, millele võiksid seonduda ka hapnikku sisaldavad funktsionaalrühmad [33]), kuid grafeeni perekonda kuuluvad materjalid (nt rGO) on näidanud vastupidiseid tulemusi. Veelgi enam, erinevad uurimistööd, milles on katalüsaatormaterjalina kasutatud rGO-d või GO-d, on samuti näidanud vastuolulisi tulemusi. Näiteks Kruusenberg jt [34] väitsid, et rGO ja GO elektrokatalüütiline käitumine hapniku redutseerumisel on pigem sarnane, kuid Jahan jt [35] said oma uurimuses tulemuseks, et GO on aktiivsem kui rGO. Samas on ka näidatud, et hoopis rGO näitab kõrgemat elektrokatalüütilist aktiivsust kui GO [10]. Hiljutises uurimistöös on näidatud ka seda, et sõltuvalt rGO sünteesimeetodist on rGO elektrokeemiline käitumine hapniku redutseerumisel erinev [28, 36]. Tuginedes eelpool toodule, siis erinevat päritolu grafeen võib anda vastakaid tulemusi hapniku elektrodutseerumisel ja seetõttu ongi oluline võrrelda erinevat päritolu grafeeni ja grafeenil põhinevaid materjale hapniku redutseerumisel.

2. Eksperimentaalne osa

2.1 Grafeenoksiidi ja redutseeritud grafeenoksiidi süntees

Grafeenoksiidi (GO) valmistamiseks sünteesiti kõigepealt grafiitoksiid, milleks kasutati modifitseeritud Hummersi meetodit [11, 37]. Selleks lisati toatemperatuuril (23 ± 1 °C) 250 ml kolbi 50 ml kontsentreeritud väävelhapet ja 2 g grafiidipulbrit (Graphite Trading Company). Saadud segu töödeldi ultrahelivannis (Branson 1510) umbes 1 h. Seejärel lisati juurde 2 g NaNO_3 ning 6 g KMnO_4 , segu samal ajal segades magnetsegajal. Siis kuumutati seda segu 35 °C juures 18 h. Pärast kuumutamist pandi segu jäävanni ning lisati 80 ml Milli-Q vett (Millipore, Inc.). Mõni minut hiljem lisati 20 ml 30% vesinikperoksiidi (Merck). Saadud segu pesti tsentrifuugides mõned korrad 10% HCl lahusega ja lõpuks Milli-Q veega. Saadud produkt kuivatati vaakumis 75 °C juures ning GO saamiseks töödeldi seda ultrahelivannis.

Redutseeritud grafeenoksiid (rGO) sünteesiti sarnaselt Lima jt poolt kasutatud meetodile [38, 39]. Selleks segati 20 ml klaasviaalis 5 ml GO vesisuspensiooni (5% massi järgi), 5 ml hüdrasiinsulfaadi vesilahusega (21 mg) ja 39 μl ammooniumhüdrosiidi lahusega (25%). Pärast paariminutulist segamist asetati vial koos seguga vesivanni (temperatuur ~ 95 °C) 150 minutiks. Seejärel eraldati rGO tsentrifuugimise teel ning saadud produkt pesti NH_4OH lahusega (0,5% ruumala järgi). Üleliigne NH_4OH eemaldati Milli-Q veega pesemise käigus. Saadud rGO kuivatati vaakumis toatemperatuuril.

2.2 Grafeenil põhinevate elektroodide valmistamine

Lisaks eelnevalt sünteesitud GO ja rGO materjalidele kasutati selles töös ka kahte kommertsiaalselt kättesaadavat grafeeni, milleks olid grafeeniliistakud (ingl k *graphene nanoplatelets aggregates*, eripinnaga $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Strem Chemicals) ja grafeenipulber (*graphene nanopowder*, AO-1, eripinnaga $510 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Graphene Supermarket).

Elektrokeemilistel mõõtmistel kasutati alusmaterjalina klaassüsinikelektroode (*glassy carbon*, GC). GC elektroodide valmistamiseks pressiti klaassüsinikkettad (GC-20SS, Tokai Carbon) diameetriga 5 mm ja pindalaga $0,196 \text{ cm}^2$ teflonhoidjatesse ning enne katalüsaatormaterjaliga katmist poleeriti GC elektroodid peegelsiledaks. Poleerimiseks kasutati 1 ja 0,3 μm suurusega Al_2O_3 osakestest (Buehler) ja veest valmistatud pastasid. Pärast poleerimist puhastati GC elektroodid ultrahelivannis Milli-Q vees ja 2-propanoolis (Sigma-Aldrich) 5 minutit, et vabaneda Al_2O_3 jääkidest.

Selleks, et valmistada grafeeni ja grafeenile sarnaste materjalidega modifitseeritud GC elektroode, mille pinnal oleks katalüsaatormaterjali kogus $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$, tuli kõigepealt teha suspensioonid. Nende valmistamiseks võeti 1 mg katalüsaatormaterjali ning lisati kas 1 ml 2-propanooli, milles oli 0,05% AS-04 OH^- ionomeeri (Tokuyama Corp., Jaapan) või 1 ml *N,N*-dimetüülformamiidi (DMF). Suspensioone töödeldi ultrahelivannis vähemalt 45 minutit. Saadud suspensioonist kanti 20 μl osade kaupa värskelt puhastatud GC elektrodidele ning katalüsaatormaterjaliga kaetud elektrodid kuivatati ahjus $60 \text{ }^\circ\text{C}$ juures või inertgaasi joa all. Kahe kommertsiaalselt kättesaadava grafeeniga (grafeenipulber ja grafeeniliistakud, mis soetati vastavalt tootjatelt Graphene Supermarket ja Strem Chemicals), GO ja rGO kaetud GC elektrodid tähistati vastavalt: GC/Grafeen1, GC/Grafeen2, GC/GO ja GC/rGO.

2.3 Elektrokeemilised mõõtmised

Elektrokeemilised eksperimendid viidi läbi kolmeelektroodilises klaasist mõõterakus kasutades Autolab PGSTAT30 potentsiostaati (Eco Chemie B. V.) ning mõõtmisi kontrolliti *General Purpose Electrochemical System* (GPES) tarkvara abil. Tööelektroodideks olid uuritava katalüsaatormaterjaliga (Grafeen1, Grafeen2, GO, rGO) kaetud GC elektrodid. Võrdluselektroodiks kasutati küllastatud kalomelelektroodi (*saturated calomel electrode*, SCE) ja abielektroodiks oli platinatraat ning need olid lahusest eraldatud vastavalt Luggini kapillaari ja klaasfiltri abil. Kõik selles töös kajastatud potentsiaalid on antud SCE suhtes.

Elektrokeemilisteks mõõtmisteks kasutati lineaarlaotusega voltamperomeetriat (*linear sweep voltammetry*, LSV), pöörleva ketaselektroodi (*rotating disc electrode*, RDE) ja pöörleva rõngas-ketaselektroodi meetodit (*rotating ring-disc electrode*, RRDE). RDE mõõtmistel kinnitati elektrod pöörleva ketta seadmesse EDI101 (Radiometer) ja pöörlemiskiirust reguleeriti CTV101 (Radiometer) seadmega. RRDE mõõtmistel kasutati elektroodina E6 seeria GC ketaselektroodi Pt-rõngaga (Pine Research Instrumentation), rotaatorit AFMSRX (Pine Research Instrumentation) ja pöörlemiskiiruseid reguleeriti seadmega MSRX (Pine Research Instrumentation). Pt-rõnga kogumiseefektiivsus (N) oli 0,25, mis oli eelnevalt määratud heksatsüanoferraadi(III) redutseerumise järgi. Selleks, et tagada võimalikult hea vesinikperoksiidi detekteerimine, aktiveeriti Pt-rõngas järgnevalt: kõigepealt poleeriti Pt-rõngast kasutades $0,05 \mu\text{m}$ läbimõõduga Al_2O_3 osakesi, siis puhastati seda ultrahelivannis 2-propanoolis ning enne iga polarisatsioonikõvera mõõtmist rakendati täiendavalt

elektrokeemilist puhastamist, mis seisnes Pt-rõnga tsükleerimisel kasutades kolme potentsiaalitsüklit vahemikus $-1,0$ kuni $0,7$ V laotuskiirusega (ν) 100 mV s^{-1} .

Kõik elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi toatemperatuuril $0,1 \text{ M KOH}$ (Merck) lahuses. Fooni mõõtmiseks küllastati lahus argooniga ($99,999\%$, AGA) ning hapniku redutseerumise uurimiseks küllastati lahus hapnikuga ($99,999\%$, AGA). RDE mõõtmistel kasutati $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ning polarisatsioonikõverad registreeriti pöörlemiskiirustel (ω): 360 ; 610 ; 960 ; 1900 ; 3100 ja 4600 p min^{-1} . LSV mõõtmistel rakendati erinevaid potentsiaali laotuskiiruseid ($\nu = 20$; 50 ; 100 ; 200 ja 500 mV s^{-1}). RRDE mõõtmistel hoiti Pt-rõngast konstantselt $0,55 \text{ V}$ juures ning kasutati $\omega = 360$; 610 ; 960 ; 1900 ja 3100 p min^{-1} ($\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$).

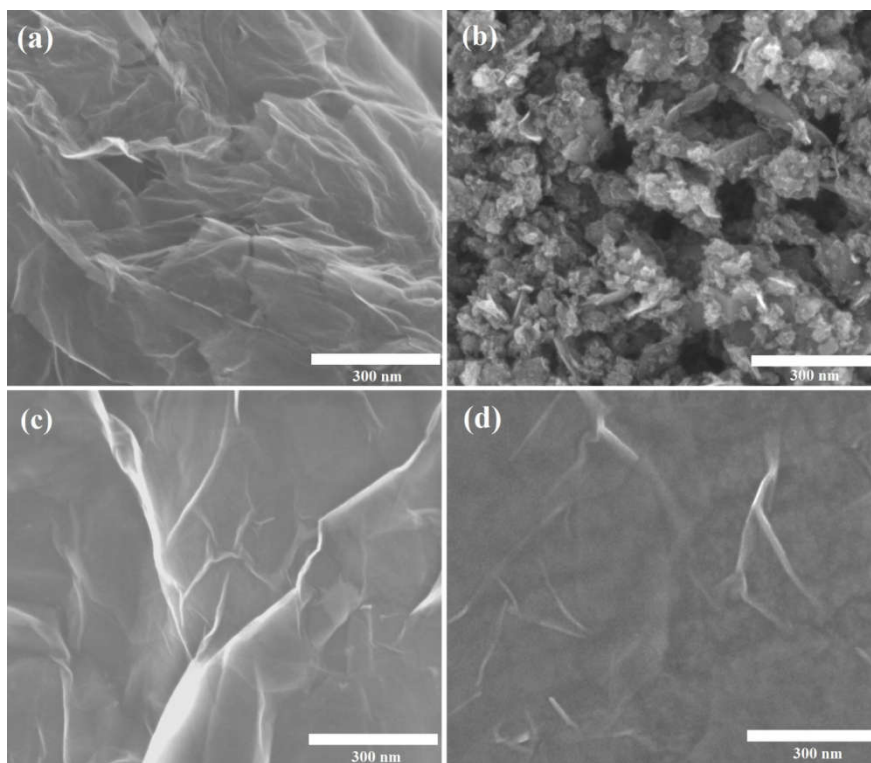
2.4 Grafeenil põhinevate materjalide pinna uuringud

Grafeenil põhinevate materjalide pinna morfoloogia uurimiseks kasutati kõrglahutusega skaneerivat elektronmikroskoopi (*high-resolution scanning electron microscope*) Helios NanoLab 600 (FEI) ja läbistuselektronmikroskoopiat (*transmission electron microscopy*, TEM). TEM mõõtmised viidi läbi TITAN 200 töörežiimis 200 kV kiirendava pinge juures. Lisaks kasutati materjalide iseloomustamiseks mikro-Raman spektromeetrit (inVia, Renishaw), mille puhul kasutati laserikiirgust lainepikkusega 514 nm ning rakendati 10% maksimaalsest intensiivsusest. Uuritud katalüsaatormaterjalide elementkoostise määramiseks kasutati röntgenfotoelektron-spektroskoopiat (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS), kus kasutati SCIENTA SES-100 spektromeetrit ja polükromaatset Mg K_α röntgenikiirguse allikat (karakteristlik energia $1253,5 \text{ eV}$). Kiirgusallika võimsus oli 300 W ja rõhk analüüsikambris oli alla 10^{-9} torri. Proovide ettevalmistamiseks kasutati skaneeriva elektronmikroskoopia (SEM) puhul puhul 5 mm läbimõõduga GC kettaid, TEM puhul spetsiaalseid vaskvõrgust aluseid, XPS korral $1,1 \times 1,1 \text{ cm}$ suurusega GC plaate ning Ramani spektroskoopia mõõtmiste puhul ränialuseid.

3. Tulemused ja arutelu

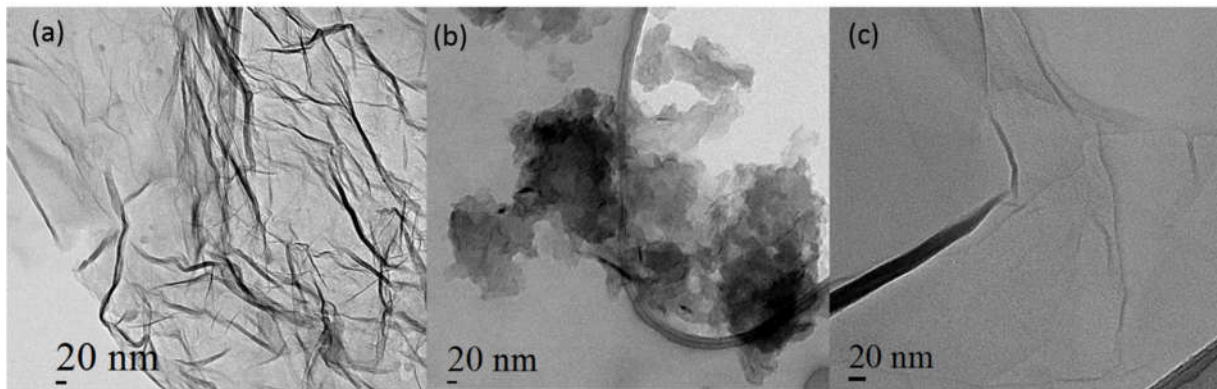
3.1 Grafeenil põhinevate materjalide karakteriseerimine

Käesolevas töös uuriti grafeenil põhinevate materjalide ja grafeenoksiidi pinna morfoloogiat kõigepealt skaneerivat elektronmikroskoopiat (SEM), millega saadud mikrofotod on toodud joonisel 3. Mikrofotodelt on näha, et üldiselt on Grafeen1, rGO ja ka GO pinna morfoloogia oma kortsude ja voltidega sarnane nii-öelda tüüpilisele grafeenilehele. Nii GO kui ka rGO moodustasid GC pinnale õhukese, sileda ja mitmekihilise grafeenikihi (joonised 3c,d) ning nende vahel pole näha selget erinevust. SEM-i mikrofoto GO kohta on heas vastavuses Vikkiski jt poolt saadud tulemustega, kus GO sünteesiks kasutati sarnast protseduuri [37]. Erinevalt GO ja rGO-st, moodustasid Grafeen1 korral (joonis 3a) grafeenilehed suuremaid ja kohevamaid aglomeraate ehk siis grafeenikihid ei olnud nii hästi eraldatud kui GO ja rGO puhul (joonised 3c,d). Grafeen2 pinna morfoloogia (joonis 3b) oli kõige eristavam Grafeen1, GO ja rGO morfoloogiast (joonised 3a,c,d). Nimelt, Grafeen2 koosnes justkui väikestest, vististi mitmekihilistest ja juhuslikult orienteeritud grafeeniliistakutest, mis olid segamini suuremate grafeeniliistakutega, moodustades samuti n-ö kohevaid aglomeraate. Sarnaseid omadusi antud materjali puhul on täheldatud ka varem [40].



Joonis 3. Skaneeriva elektronmikroskoobi abil saadud mikrofotod: (a) grafeenipulber (Graphene Supermarket); (b) grafeeniliistakud (Strem Chemicals); (c) GO ja (d) rGO.

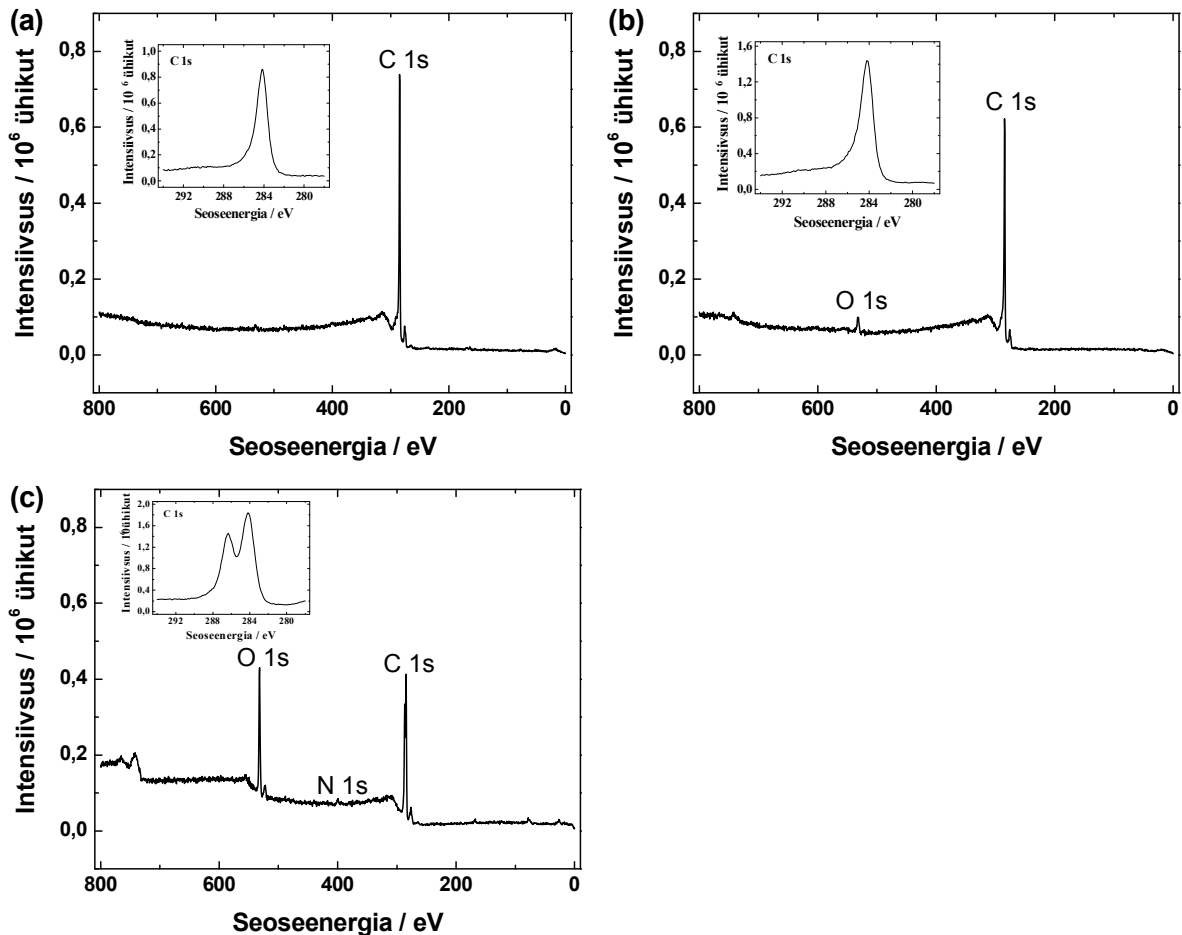
Katalüsaatormaterjalide pinna morfoloogia kohta lisainformatsiooni saamiseks kasutati läbistuselektronmikroskoopiat (TEM). TEM mikrofotod kommertsiaalselt päritolu grafeenil põhinevate materjalide kohta (joonised 4a,b) sarnanesid SEM omadele, kuid TEM piltidelt on siiski paremini näha nanoskaalas esinevaid detaile. Joonisel 4b on näha, et Grafeen2 korral on grafeeniliistaku suurus ligikaudu 30 nm ja grafeeniliistakud veidi aglomeeruvad, mis seletab n-ö kohevate struktuuri joonisel 3b. Grafeen1 puhul on näha ühekihilist grafeenilehte (joonis 4a), milles on aga palju paksemad voldid kui näiteks rGO korral (joonis 4c), mis on samuti ühekihiline. TEM piltidest võib järeldada, et nende 3 materjali pinna morfoloogia on erinev.



Joonis 4. Läbistuselektronmikroskoopilised kujutised: (a) grafeenipulber (Graphene Supermarket); (b) grafeeniliistakud (Strem Chemicals) ja (c) rGO.

Järgnevalt uuriti katalüsaatormaterjale röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS) meetodil. Kõigi uuritavate materjalide puhul oli XPS spektris olemas C 1s piik (joonis 5) ca. 284,5 eV juures, mis vastab sp^2 hübridisatsiooniga süsinikule. GO ja rGO spektrid näitasid lisaks süsiniku piiki 286,4 eV juures, mis eeldatavasti vastab C-O sidemega rühmadele (näiteks hüdroksüül- ja epoksürühmadele) [10, 37, 39, 41]. Kirjanduse kohaselt peaks GO sisaldama äärealadel karboksüül- ja karbonüülrühmasid ning planaarsel tasapinnal hüdroksüül- ja epoksürühmasid [27, 42]. Joonistelt 5a ja b, mis vastavad grafeenipulbrile (Grafeen1) ja grafeeniliistakutele (Grafeen2), on näha, et C 1s piik on selgesti eristatav, kuid O 1s piik on vaevumärgatav, mis tähendab, et nendes materjalides on hapniku sisaldus väga madal ning sellest tulenevalt ka O/C suhe on väike. Mõlema materjali puhul oli hapniku sisaldus 2% (O/C suhtarv ligikaudu 0,02). See tunnusjoon läheb hästi kokku tootjate (vastavalt Graphene Supermarket ja Strem Chemicals) poolt antud kirjeldusele grafeenipulbri ja grafeeniliistakute kohta. Kirjanduse kohaselt viitab madal O/C suhtarv ka sellele, et tegemist on n-ö ideaalsele grafeenile lähedaste materjalidega [43]. Kirjanduse põhjal on teada, et GO ja rGO põhiliseks erinevuseks elementkoostises on see, et GO sisaldab rohkem hapnikku [2, 44]. GO

redutseerimine vastava reagentiga (näiteks hüdrasiiniga) peaks eemaldama hapnikku sisaldavad rühmad selleks, et rGO omadused oleksid sarnasemad ideaalse grafeeniga [27], kuid uurimustest on selgunud, et mingi osa hapnikku sisaldavatest funktsionaalrühmadest jääb siiski rGO koostisesse alles [12, 15, 34, 39, 45].

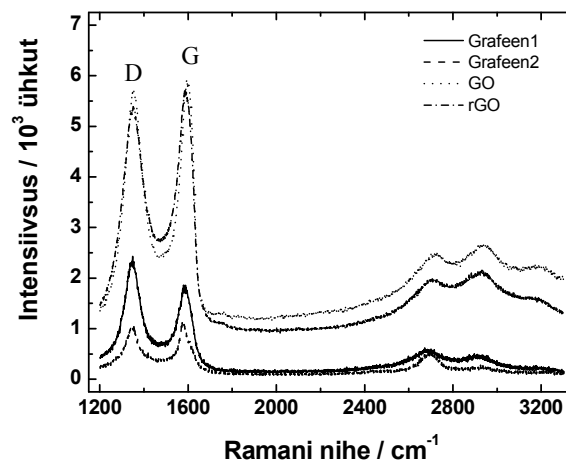


Joonis 5. Röntgenfotoelektronspektid: (a) grafeenipulber (Graphene Supermarket); (b) grafeeniliistakud (Strem Chemicals) ja (c) rGO. Sisepaigutatud joonistel on välja toodud kõrglahutusega spektrid C 1s piirkonnas.

Antud töös mõõdetud rGO XPS spektrist on näha, et O 1s piik vähenes võrreldes sellega, mis oli GO spektris (joonis 5c), millest järeldub, et GO redutseerimisel hüdrasiiniga eemaldus GO pinnalt osa C-O funktsionaalrühmi. Täpsemalt oli GO proovi koostises 25% ($O/C = 0,3$) ning rGO puhul 19% ($O/C = 0,2$) hapnikku, mis on kooskõlas ka kirjandusega [39, 46]. Nende tulemustele tuginedes on võimalik järeldada, et hüdrasiini kasutades toimub ainult osaline GO redutseerumine, kuna lõpp-produktis on endiselt hapnikku sisaldavaid funktsionaalrühmi. Lisaks on selge, et selles bakalaureusetöös sünteesitud materjali puhul on tegemist vaid osaliselt redutseeritud grafeenoksiidiga, mis oli kirjandusele tuginedes ka pigem ootuspärane

tulemus [27, 39, 41, 47]. Lisaks näitas rGO XPS ülevaatespekter väikese N 1s piigi olemasolu (joonis 5d), täpsemalt oli lämmastikku 2% ning võib arvata, et see on tingitud redutseerumisel kasutatud hüdrasiinist [15]. Sarnase sünteesiprotseduuri kasutamisel teiste autorite poolt on samuti täheldatud ligikaudselt sama lämmastiku sisaldust rGO korral [39].

Joonisel 6 on näidatud grafeenipulbri (Graphene Supermarket), grafeeniliistakute (Strem Chemicals), GO ja rGO Ramani spektrid. Kõigi proovide puhul oli Ramani spektri madala energiaga osas näha D (1352 cm^{-1}) ja G (1582 cm^{-1}) piike.



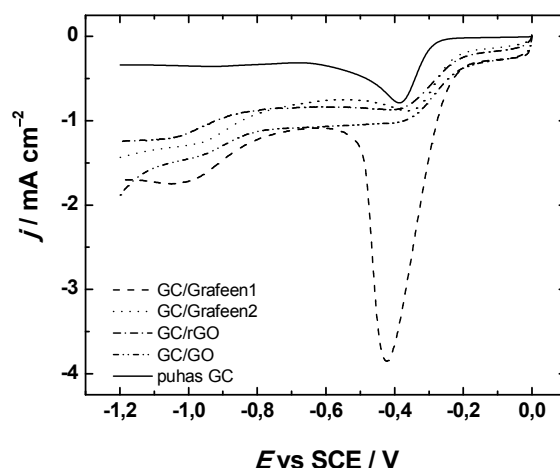
Joonis 6. Grafeenil põhinevate materjalide Grafeen1 (grafeenipulber, Graphene Supermarket), Grafeen2 (grafeeniliistakud, Strem Chemicals), rGO ja GO Ramani spektrid.

Tavaliselt kasutatakse defektipiigi D ja G piigi integreeritud intensiivsuste (I_D/I_G) suhtarvu selleks, et hinnata materjalis olevate defektide hulka: mida väiksem see suhtarv on, seda vähem on materjalis defekte ja äärealasid. Antud töös uuritud materjalidel olid I_D/I_G suhtarvud järgnevad: grafeenipulbril 0,92; grafeeniliistakutel 0,98; grafeenoksiidil 1,46 ja redutseeritud grafeenoksiidil 1,71. Nendest tulemustest järeldub, et GO ja rGO proovides esines tunduvalt rohkem korratust grafeeni lehtedes ja defekte kui kommertsiaalselt kättesaadavates materjalides. Kirjanduse kohaselt võiks GO I_D/I_G väärtus jääda 0,83 ja 1,93 vahele [46, 48] ehk siis antud töös saadud väärtus ($I_D/I_G = 1,46$) on sellega vastavuses. GO redutseerumisega tõusis I_D/I_G väärtus natukene ($I_D/I_G = 1,71$), mis samuti ühildub kirjanduses tooduga [39], sest näiteks Hayes jt [49] on oma uurimistöös väitnud, et kui kasutada GO redutseerimiseks hüdrasiini, siis I_D/I_G suhtarv ei muutu või muutub vähe võrreldes rGO-ga. I_D/I_G väärtuse tõus näitab, et GO redutseerimine kahjustab struktuuri ja tekitab redutseeritud grafeenoksiidi rohkem defekte. Kuid nagu on näha SEM piltidelt (joonis 3), siis hüdrasiiniga redutseerumine ei tekitanud pinna morfoloogias olulisi muutuseid võrreldes GO-ga.

3.2 Hapniku redutseerumine grafeenil põhinevatel materjalidel

Grafeenil põhinevate katalüsaatormaterjalide elektrokatalüütilise aktiivsuse uurimiseks hapniku redutseerumisel aluselises keskkonnas (hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahus) kasutati LSV, RDE ja RRDE meetodeid. Võrdluse eesmärgil testiti elektrokeemiliselt ka grafeenoksiidiga modifitseeritud ja modifitseerimata GC elektroode. Selleks, et grafeenil põhinevaid materjale saaks kasutada anioonvahetusmembraaniga kütuseelementides, tuleb neile lisada ionomeeri, mis loob nii-öelda käigud, kust ioonid saavad läbi liikuda katalüsaatori reaktsioonitsentrite ja membraani vahel [50]. Ionomeeri loetakse lisaks ka sideaineks, mis peaks parandama katalüsaatormaterjali osakeste kinnitumist tööelektroodi pinnale ning seetõttu on seda kasutatud katalüsaatori suspensioonis [51].

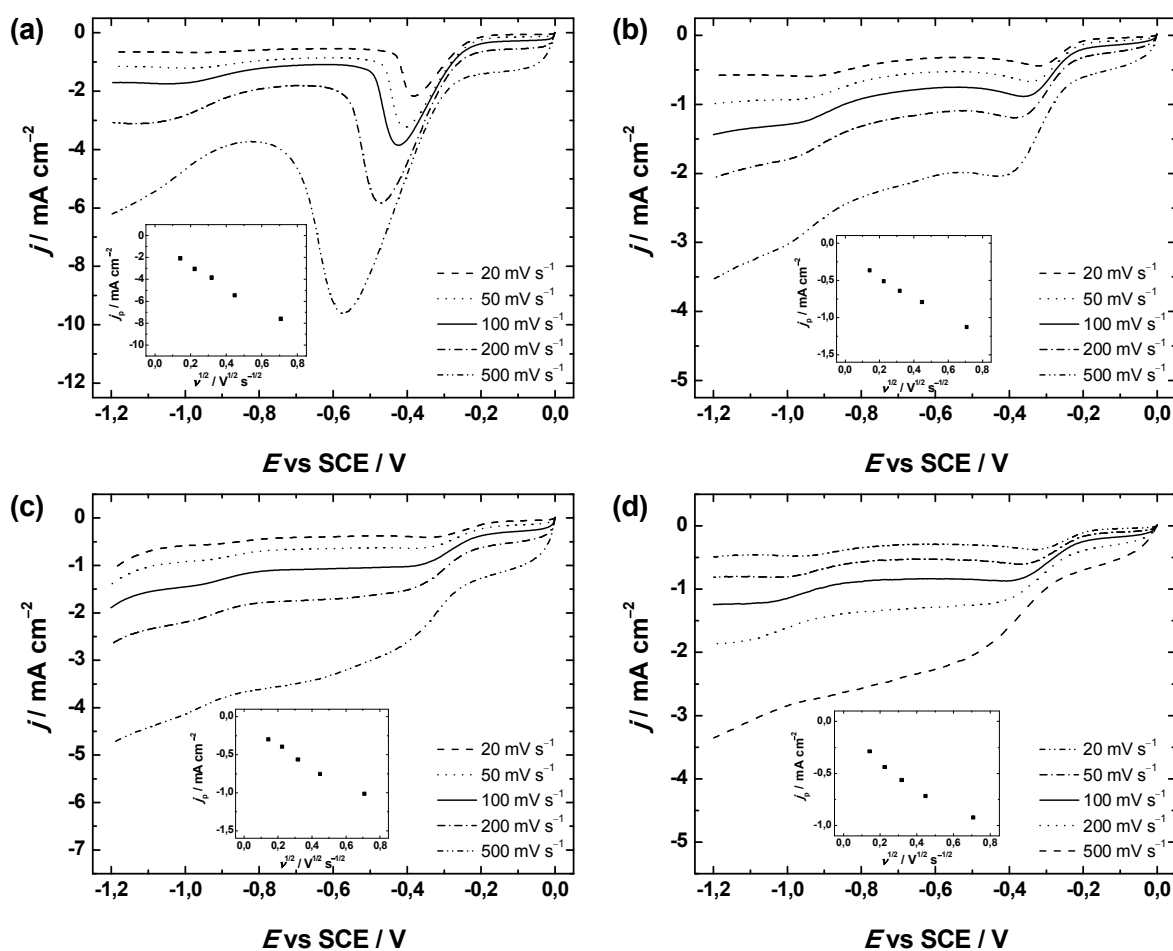
Selles töös kasutati esimesena grafeenil põhinevate materjalidega modifitseeritud GC elektroodide valmistamiseks suspensiooni, kuhu oli lisaks uuritavale katalüsaatormaterjalile 2-propanoolis lisatud ka OH^- ionomeeri. Hapniku redutseerumisreaktsiooni uurimiseks grafeenil põhinevatel elektroodidel viidi läbi LSV mõõtmised (joonis 7).



Joonis 7. Puhta GC ja erinevate katalüsaatoritega (Grafeen1, Grafeen2, rGO ja GO) kaetud GC elektroodide lineaarlaotusega voltamperogrammid, mis on registreeritud O_2 -küllastatud 0,1 M KOH lahuses ja mis on mõõdetud potentsiaali laotuskiirusel 100 mV s^{-1} .

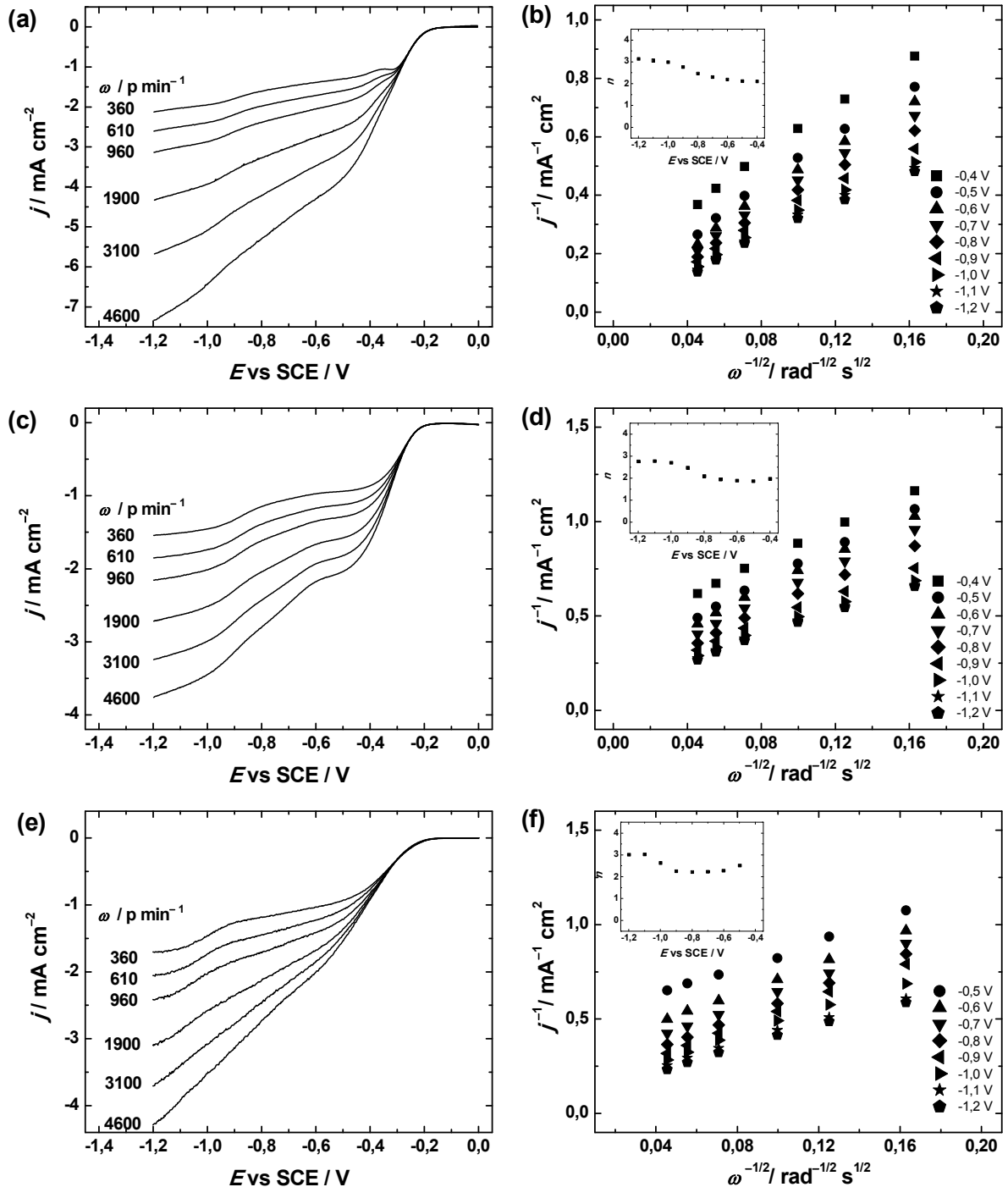
Jooniselt 7 on näha, et GO, Grafeen1 (grafeenipulber, Graphene Supermarket), Grafeen2 (grafeeniliistakud, Strem Chemicals) ja rGO-ga modifitseeritud GC elektroodide LSV kõveratel on kõigil redutseerumiskiiki, mis näitab, et domineerib kaheelektroniline hapniku redutseerumine. Puhta GC elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel on põhjalikult uuritud [52-55] ning on näha sarnasusi antud töös kasutatud GC ja grafeenil põhinevate materjalide elektrokeemilises käitumises. Kirjanduse kohaselt on klaassüsinikul

aluselises keskkonnas redutseerumiskiirused $-0,4$ ja $-0,9$ V kandis (SCE suhtes) [52-55], mis on vastavuses ka selles töös saadud tulemustega. Kahe redutseerumiskiiruse olemasolu näitab, et hapniku redutseerumine antud materjalil toimub kahe protsessi kaudu ning mõlemad panustavad O_2 kaheelektronilisele redutseerumisele HO_2^- iooniks. Arvatakse, et GC pinnal katalüüsivad hapniku redutseerumist kinoonset tüüpi rühmad [23, 56, 57]. Oluline on tähele panna, et kõigi uuritud materjalide puhul on voolutihedused suuremad kui puhtal klaassüsinikul (joonis 7), mis tähendab, et võrreldes puhta klaassüsinikuga on grafeenil põhinevate materjalide elektrokatalüütiline aktiivsus hapniku redutseerumisel suurem. Joonisel 8 on näha tüüpilised LSV kõverad eri laotuskiirustel ($v = 20-500$ $mV s^{-1}$) GC elektroodide jaoks, mille modifitseerimiseks kasutati järgnevaid materjale: Grafeen1, Grafeen2, GO ja rGO. Joonise 8 sisemistelt graafikutelt on näha, et piigi voolutiheduse sõltuvus laotuskiiruse ruutjuurest ($v^{1/2}$) on lineaarne, mis on ootuspärane lahusest difundeeruvate elektroaktiivsete osakeste jaoks.



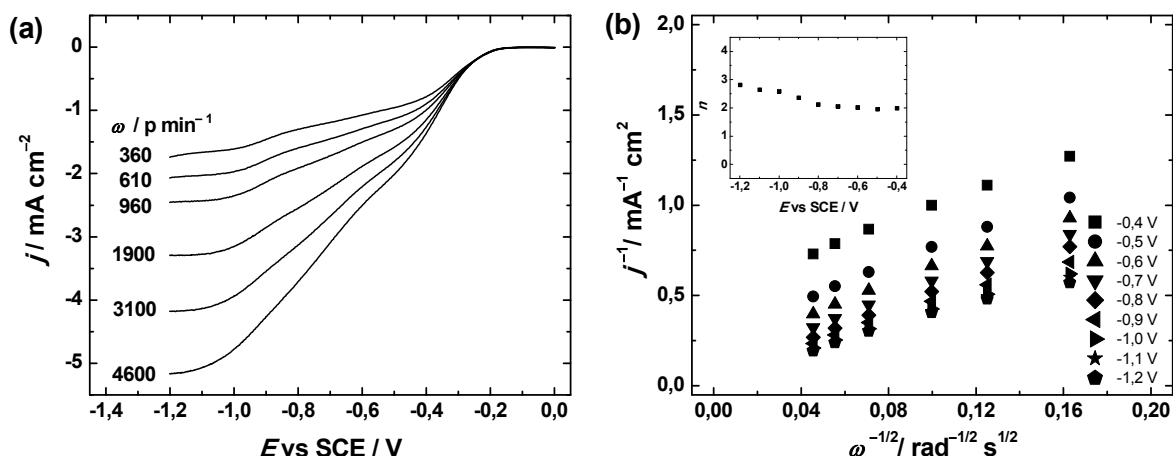
Joonis 8. LSV kõverad O_2 redutseerumisel GC elektroodidel, mille modifitseerimiseks on kasutatud: (a) Grafeen1, (b) Grafeen2, (c) GO, (d) rGO. LSV mõõtmised viidi läbi O_2 -küllastatud $0,1$ M KOH lahuses erinevatel laotuskiirustel. Sisemistel joonistel on kujutatud j_p ja $v^{1/2}$ sõltuvus.

Hapniku redutseerumise edasiseks uurimiseks testiti grafeenoksiidi ja grafeenile sarnaseid katalüsaatormaterjale 0,1 M KOH hapnikuga küllastatud lahuses kasutades RDE meetodit. RDE mõõtmiste tulemused GC/Grafeen1, GC/Grafeen2, GC/rGO ja GC/GO elektroodide korral erinevatel pöörlemiskiirustel on toodud joonistel 9 ja 10.



Joonis 9. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad O_2 -küllastatud 0,1 M KOH lahuses GC elektroodidel, mis modifitseeriti järgnevatel katalüsaatoritega: (a) Grafeen1; (c) Grafeen2 ja (d) rGO. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Koutecky-Levichi sõltuvused O_2 redutseerumisel: (b) GC/Grafeen1; (d) GC/Grafeen2; (e) GC/rGO. Sisemised joonised näitavad üleminevate elektronide arvu n sõltuvust potentsiaalst.

Nagu oli eeldatav, siis koos pöörlemiskiiruse kasvuga suurenes ka voolutihedus. Hapniku redutseerumislaine alguspotentsiaal (potentsiaaliväärtus 0,1 mA cm⁻² juures) [21] oli umbes -0,2 V kõigi modifitseeritud elektrodide korral. Puhta GC elektroodi puhul saadi lainelalguspotentsiaaliks -0,3 V [55] ning see näitab, et teiste uuritud materjalide puhul algab hapniku redutseerumine positiivsemalt potentsiaalilt. Saadud tulemused on kooskõlas ka LSV tulemustega (vt joonis 7).



Joonis 10. (a) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses GO-ga modifitseeritud GC elektrodil. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$. (b) Koutecky-Levichi sõltuvused O₂ redutseerumisel GC/GO elektrodil. Sisemised joonised näitavad üleminevate elektronide arvu sõltuvust potentsiaalilt.

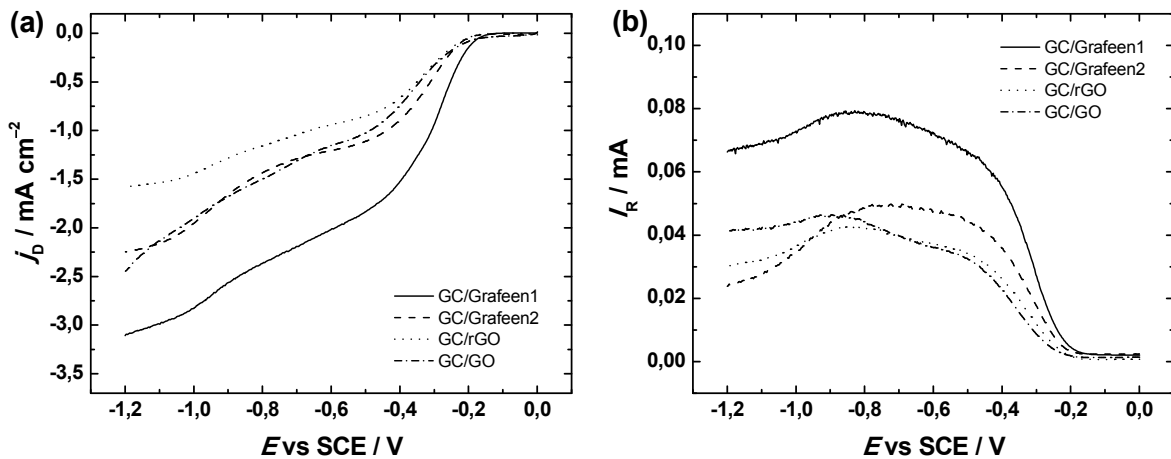
Hapniku redutseerumisreaktsioonil üleminevate elektronide arvu (n) leidmiseks kasutati Koutecky-Levich (K-L) analüüsi (j^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ sõltuvust) ning rakendati valemit (5):

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = -\frac{1}{nFkC_{\text{O}_2}^b} - \frac{1}{0,62nFD_{\text{O}_2}^{2/3}\nu^{-1/6}C_{\text{O}_2}^b\omega^{1/2}} \quad (5)$$

Valemis esitatud parameetrid on tähistatud järgnevalt: j on mõõdetud voolutihedus, j_k ja j_d on kineetiline ja difusiooni poolt limiteeritud voolutihedus, n on üleminevate elektronide arv ühe O₂ molekuli kohta, F on Faraday konstant (96485 C mol⁻¹), k on hapniku redutseerumise kiiruskonstant, $C_{\text{O}_2}^b$ on O₂ kontsentratsioon 0,1 M KOH lahuses ($1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ [58]), D_{O_2} on hapniku difusioonikoefitsient 0,1 M KOH lahuses ($1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [58]), ν on lahuse kinemaatiline viskoossus ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [59]) ja ω elektroodi pöörlemiskiirus (rad s^{-1}). K-L analüüs viidi läbi potentsiaalivahemikus -0,4 kuni -1,2 V (SCE) ja graafikute koostamiseks kasutati RDE mõõtmistel saadud tulemusi, mis on näidatud joonistel 9a,c,e ja 10a. Need graafikud näitavad, et O₂ redutseerumine toimub antud potentsiaalidel segakineetika režiimis.

Üleminevate elektronide arv arvutati K-L sirgete tõusude järgi ning n sõltuvus potentsiaalst on toodud jooniste 9b,d,f ja 10b sisemistel graafikutel. Üleminevate elektronide arv elektrootide GC/Grafeen1, GC/Grafeen2, GC/rGO (joonis 9) ja GC/GO (joonis 10) puhul tõuseb järk-järgult potentsiaali vähenedes. Täpsemalt, n väärtus on kahe lähedal, kui potentsiaal (E) on suurem kui $-0,8$ V ning negatiivsemate E väärtuste juures tõuseb n kolmeni. See näitab, et grafeenoksiidil ja grafeenil põhinevatel materjalidel toimub ORR madalate ülepingete juures eelistatult kaheelktronilise protsessina, mille käigus tekib HO_2^- .

RRDE mõõtmised annavad täiendavat teavet vaheühendi, H_2O_2 , tekke kohta. Joonisel 11 on esitatud RRDE mõõtmistest saadud ketta ja rõnga andmed Grafeen1, Grafeen2 ja rGO-ga kaetud GC elektrootide kohta, mis on mõõdetud pöörlemiskiirusel 960 p min^{-1} . Võrdlusena on toodud ka GC/GO elektrooti RRDE polarisatsioonikõverad. Üldiselt näitavad RRDE mõõtmised sama tendentsi nagu RDE. Kõigi uuritud elektrootide puhul toimub samaaegselt kettal toimuva hapniku redutseerumisega HO_2^- oksüdatsioon Pt-rõngal.



Joonis 11. (a) Hapniku redutseerumise ja (b) vesinikperoksiidi oksüdeerumise polarisatsioonikõverad O_2 -küllastatud $0,1 \text{ M KOH}$ lahuses grafeenil põhinevate materjalidega ja GO-ga modifitseeritud GC elektrootidel. (a) Voolutihedused kettal; (b) voolutugevused Pt-rõngal. ($\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $\omega = 960 \text{ p min}^{-1}$). Katalüsaatormaterjalidega modifitseeritud GC elektrootide valmistamiseks kasutati suspensiooni, mis sisaldas solvendina 2-propanooli ja OH^- ionomeeri.

Selleks, et leida peroksiidi tekkeprotsenti ketaselektrootil RRDE mõõtmistulemuste kaudu, kasutati järgnevat võrrandit (6):

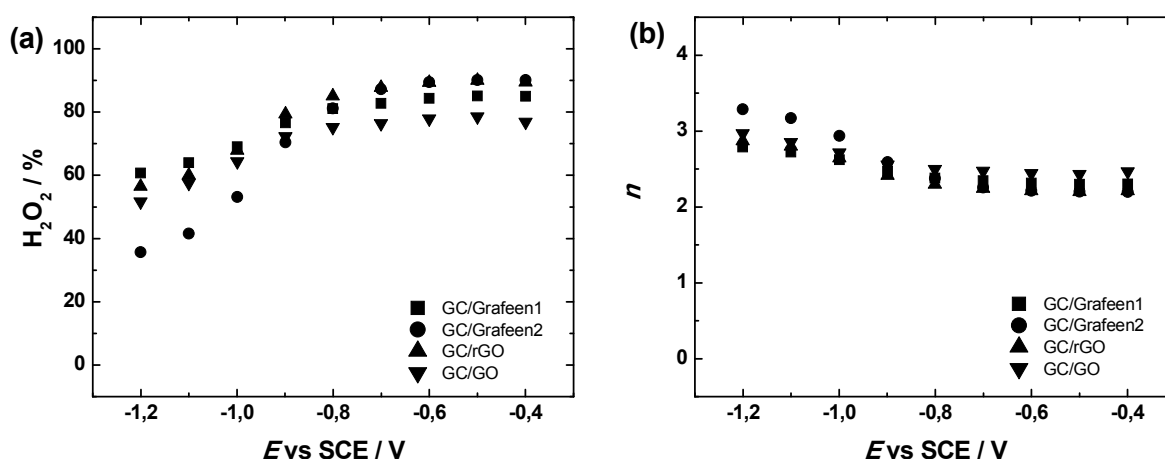
$$\% \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{2I_d}{I_d + \frac{I_r}{N}} \times 100\% \quad (6)$$

kus I_d ja I_r on ketta ja rõnga voolud ning N on Pt-rõnga kogumiseefektiivsus ($N = 0,25$).

Lisaks leiti RRDE mõõtmistulemuste järgi ka üleminevate elektronide arv võrrandi (7) abil:

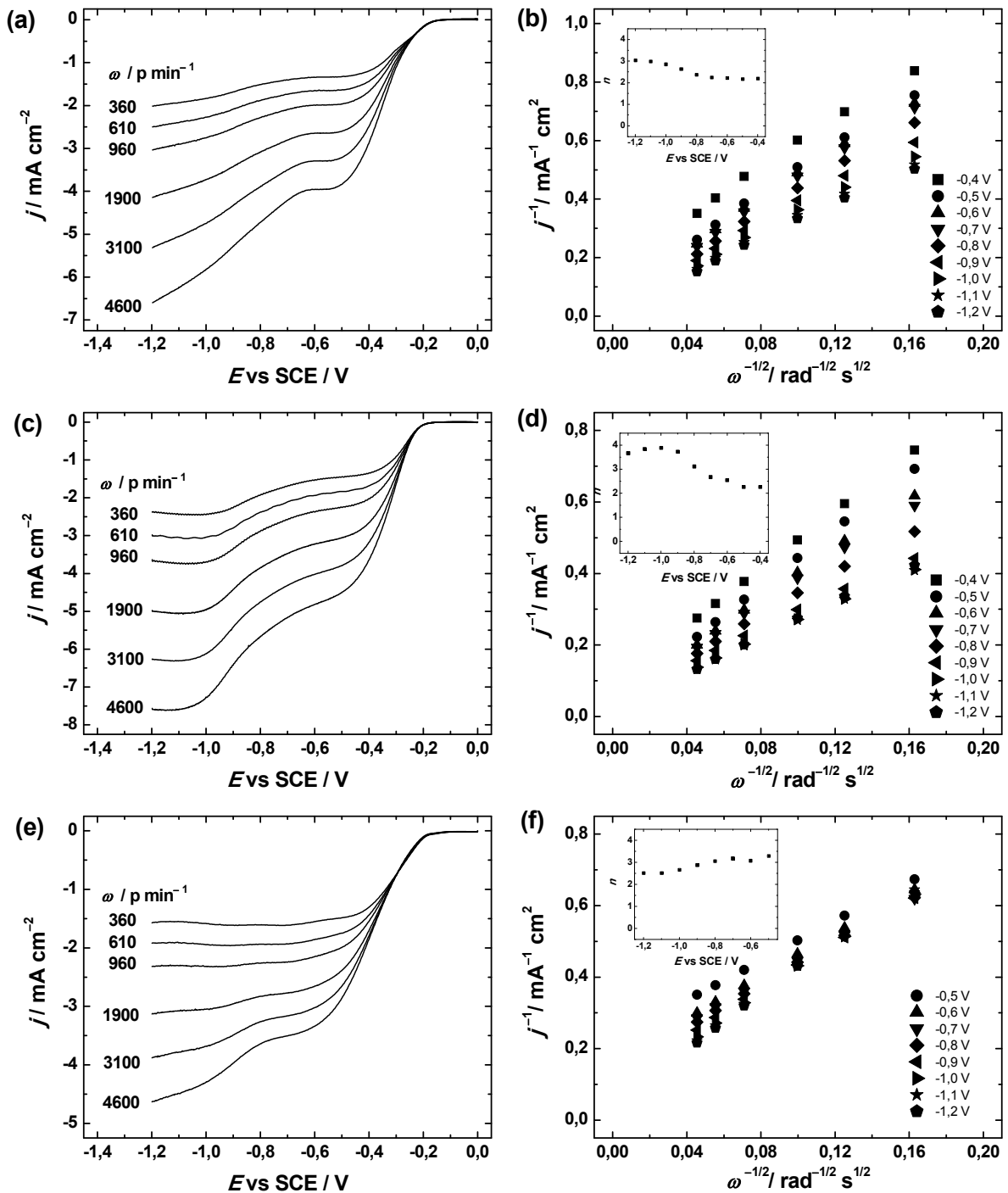
$$n = \frac{4I_d}{I_d + \frac{I_r}{N}} \quad (7)$$

Grafeen1, Grafeen2, rGO ja GO-ga modifitseeritud GC elektrodide korral hakkas HO_2^- saagis vähenema alates $-0,8$ V (joonis 12a). See läheb kokku RRDE mõõtmistulemustest leitud n väärtusega, kasutades võrrandit (7), kus on näha, et liikudes potentsiaalilt $-0,8$ V negatiivsematele potentsiaalidele, tõusis antud väärtus kuni kolmeni (joonis 12b). Kõigi uuritud katalüsaatormaterjalide puhul tõusis madalamatel potentsiaalidel üleminevate elektronide arv kolmeni, mis näitab, et osa HO_2^- redutseeritakse OH^- ionideks, mida tõestab ka rõnga voolutugevuse vähenemine (joonis 9b). Saadud tulemused on heas kooskõlas kirjandusega [37], kus on näidatud, et grafeenil põhinevatel materjalidel toimub negatiivsematel potentsiaaliväärtustel HO_2^- redutseerumine OH^- ionideks.



Joonis 12. (a) H_2O_2 tekkeprotsent ja (b) RRDE mõõtmistulemuste järgi arvatud üleminevate elektronide arv (n) erinevatel potentsiaalidel Grafeen1, Grafeen2, rGO ja GO-ga modifitseeritud GC elektrodide korral.

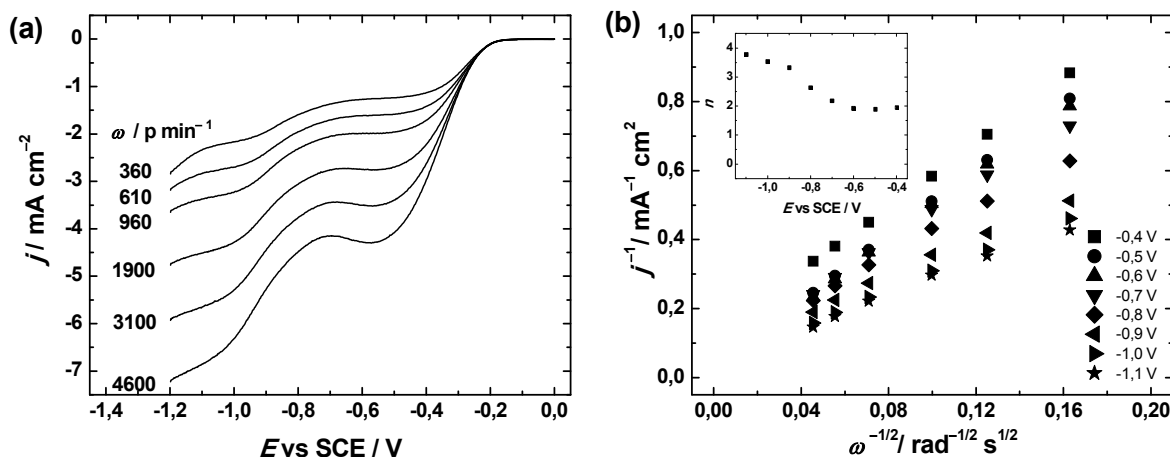
Üldlevinud on teadmine, et grafeenilehed võivad omavahel aglomeeruda ehk kokku paakuda van der Waalsi jõudude tõttu moodustades ühekihilise grafeeni asemel mitmekihilise grafeeni, millega kaasneb omakorda hapniku redutseerumisel uuritava materjali elektrokatalüütilise aktiivsuse vähenemine. Sellest tingituna pakkus erilist huvi uurida hapniku redutseerumist grafeenil põhinevatel materjalidel, kui suspensiooni valmistamiseks on kasutatud teist solventi, täpsemalt N,N -dimetüülformamiidi (DMF). Grafeen1, Grafeen2 ja rGO-ga kaetud GC elektrodide RDE mõõtmistel saadud polarisatsioonikõverad ning K-L sõltuvused on toodud joonisel 13 ning GC/GO elektrodide puhul on vastavad kõverad kujutatud joonisel 14.



Joonis 13. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad O_2 -küllastatud 0,1 M KOH lahuses GC elektroodidel, mis modifitseeriti järgnevatel materjalidega: (a) Grafeen1; (c) Grafeen2 ja (d) rGO. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Koutecky-Levichi sõltuvused O_2 redutseerumisel 0,1 M KOH lahuses (b) GC/Grafeen1; (d) GC/Grafeen2 (e) GC/rGO elektroodidel. Sisemised joonised näitavad üleminevate elektronide arvu (n) sõltuvust potentsiaalst.

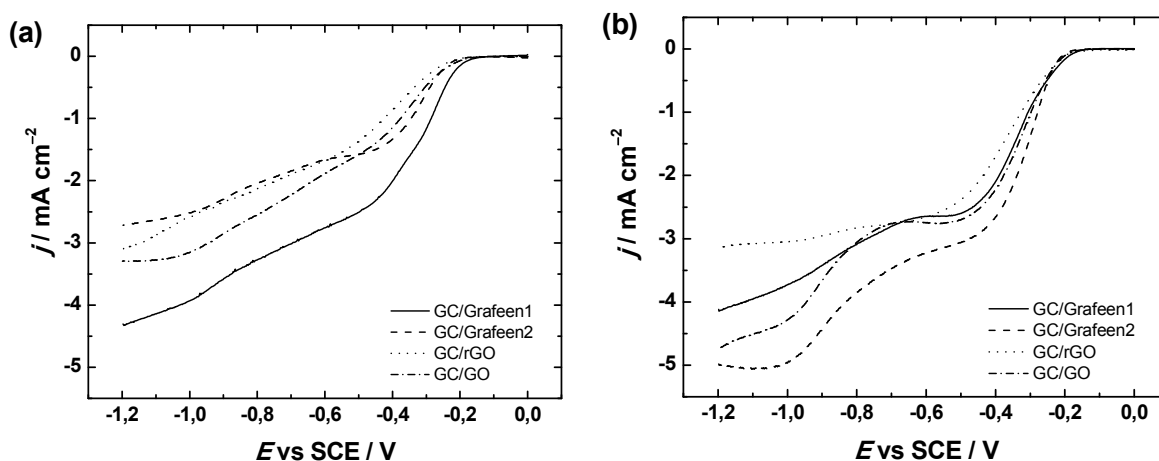
Joonistelt 13a,c,e ja 14a on näha, et pöörlemiskiiruse kasvuga kaasneb tõus ka voolutiheduses. Grafeenil põhinevate katalüsaatormaterjalidega modifitseeritud GC elektroodide RDE polarisatsioonikõveratel on kaks redutseerumislainet, mis on kooskõlas kirjandusega [22].

Üleminevate elektronide arv n on GC/Grafeen1 ja GC/rGO elektroodide puhul vahemikus 2 kuni 3 ning GC/Grafeen2 ja GC/GO puhul suurem kui kolm. Suuremat n -i väärtust sõltuvalt madalamast potentsiaaliväärtusest grafeenil põhinevatel elektroodidel on kajastatud samuti kirjanduses [31, 60-62].



Joonis 14. (a) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses GO-ga modifitseeritud GC elektroodil. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$. (b) Koutecky-Levichi sõltuvused hapniku redutseerumisel GC/GO elektroodil. Sisemised joonised näitavad üleminevate elektronide arvu (n) sõltuvust potentsiaalist.

Joonisel 15 on välja toodud RDE polarisatsioonikõverad, mis võrdlevad omavahel erinevate grafeenil põhinevate materjalide ja GO elektrookeemilist käitumist, kus suspensiooniks on solvendina kasutatud nii 2-propanooli koos OH⁻ ionomeeriga kui ka DMF-i.



Joonis 15. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevate katalüsaatoritega (Grafeen1, Grafeen2, rGO ja GO) modifitseeritud GC elektroodidel, mille suspensiooniks oli kasutatud (a) 2-propanooli koos OH⁻ ionomeeriga või (b) DMF-i ($\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$).

Kui dispersioonikeskkonnana kasutati 2-propanooli koos OH^- ionomeeriga või DMF-i, siis mõlema solvendi korral jäi uuritavate katalüsaatorite korral lainealguspotentsiaalid $-0,2$ V juurde, mis läheb kokku ka kirjandusega [31, 37]. Kuid huvitaval kombel olid GC/Grafeen2, GC/rGO ja GC/GO elektrodide puhul DMF-i kasutades voolutihedused suuremad kui 2-propanooli puhul, mis sisaldas OH^- ionomeeri (joonis 15). Lisaks täheldati, et GC/Grafeen1 elektroodi korral ei mõjutanud solvendivahetus eriti elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel. Saadud tulemuste põhjal võib arvata, et OH^- ionomeer ei mõjuta eriti GC/Grafeen1 elektroodi elektrokeemilist käitumist hapniku redutseerumisel, kuid teiste elektrodide (GC/Grafeen2, GC/rGO, GC/GO) puhul oli märgata, et suspensioonis olev OH^- ionomeer justkui inhibeeris antud katalüsaatormaterjalide aktiivsust hapniku redutseerumisel. Kahjuks pole selge, mis põhjustab antud juhul inhibeerimist, kuid on võimalik oletada, et hapniku redutseerumise kineetika halvenemine on tingitud OH^- ionomeeri ning GC/Grafeen2, GC/rGO ja GC/GO pinna vastastikmõjust, mille käigus võivad olla blokeeritud osad pinnal olevad aktiivsed tsentrid, mis põhjustavad grafeenil põhinevate materjalide ja GO korral elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel.

Kuigi OH^- ionomeer inhibeeris hapniku redutseerumist grafeenil põhinevatel katalüsaatoritel (välja arvatud Grafeen1 puhul) ja grafeenoksiidil, siis elektrodid, mille suspensioonide valmistamisel kasutati DMF-i, näitasid aluselises keskkonnas head elektrokatalüütilist efekti. Lisaks on oluline märkida, et GO oli elektrokatalüütiliselt aktiivsem kui rGO. Antud tulemused näitavad selgelt, et ühegi käesolevas töös uuritava grafeenil põhineva materjali kohta ei saa öelda, et tegemist on n-ö ideaalse grafeeniga, kuna kirjanduse kohaselt peaks ideaalne grafeen, mis on defektivaba ning mille struktuuris on põhiliselt planaarne tasapind, olema pigem inaktiivne hapniku redutseerumisel [33, 52, 63]. Kõigele vaatamata saab antud grafeenil põhinevaid materjale, mis pole ideaalsed, kasutada teatud elektrokeemilistes rakendustes, kaasa arvatud katalüsaatorikandjana kütuseelementides [27].

Kui tugineda kirjandusele, siis grafeenil põhinevate elektrodide suurem katalüütiline aktiivsus hapniku redutseerumisel võrreldes pürolüütilise grafiidiga võib tingitud olla katalüsaatormaterjali suurest eripinnast, metallilistest lisanditest või defektidest grafeenis (defektide alla lähevad ka äärealad, mis on elektrokatalüütiliselt aktiivsemad kui planaarne tasapind) ning grafeeni pinnal olevatest hapnikku sisaldavatest funktsionaalrühmadest [16, 24, 64]. Huvitaval kombel näitasid kommertsiaalselt kättesaadavad katalüsaatormaterjalid (Grafeen1 ja Grafeen2) kõrgemat elektrokatalüütilist aktiivsust kui rGO ja GO, kuigi läbi viidud XPS ja Ramani spektroskoopia analüüside kohaselt sisaldavad Grafeen1 ja Grafeen2

vähem hapnikku ning nende I_D/I_G väärtused on väiksemad kui GO ja rGO puhul (vaata alapeatükk 3.1). Antud töös kasutatud grafeeniliistakute (Grafeen2) hapniku redutseerumise uurimise tulemused lähevad hästi kokku varasemate uuringutega [40]. Kahjuks ei õnnestunud leida teadustööd, kus hapniku redutseerumise uurimiseks oleks aluselises keskkonnas kasutatud grafeenipulbrit (Grafeen1), mis sai soetatud Graphene Supermarketist. Samas, kirjandusest võib leida uurimistöö, mis on läbi viidud Grafeen1-ga happelises keskkonnas, mille tulemustest selgus, et antud materjal ei näidanud elektrokatalüütilist efekti hapniku redutseerumisreaktsioonile [65]. Seega võib järeldada, et antud bakalaureusetöös uuritud grafeenipulber (Grafeen1) on ainult aktiivne aluselises lahuses. See tulemus on ootuspärane, sest süsinikmaterjalidel põhinevad katalüsaatorid omavadki kõrgemat katalüütilist aktiivsust just aluselises, mitte happelises keskkonnas. Endiselt on „õhus“ küsimus, miks on Grafeen1 ja Grafeen2 elektrokatalüütilised omadused paremad kui rGO-l. Üheks seletuseks on see, et antud töös kasutatud kommertsiaalsed materjalid võivad sisaldada metallilisandeid, mis on jäänud sisse sünteesi käigus ning mis tõstavad aktiivsust hapniku redutseerumisel. Näiteks, Pumera jt [28, 36] on näidanud, et grafeenil põhinevate materjalide koostises olevad metallilisandid (mis on antud materjalide sisse jäänud sünteesil) on eelkõige hapniku redutseerumisel katalüütilise efekti põhjustajateks. Teiseks põhjuseks, miks käesolevas töös uuritud kommertsiaalsetel materjalidel on parem katalüütiline efekt, võib olla see, et grafeeni pinnal on palju kortse nagu oli näha SEM ja TEM kujutistelt (alapeatükk 3.1). Nimelt on kirjanduses välja pakutud, et kuigi kortsulise grafeeni puhul takistus tõuseb, siis elektrijuhtivus püsib endiselt hea [66-69].

Redutseeritud grafeenoksiidiga kaetud elektroodide puhul on välja pakutud, et esimene redutseerumisprotsess toimub kinoonset tüüpi funktsionaalrühmadel rGO pinnal, aga hapnikku sisaldavad rühmad võivad negatiivsemate potentsiaalide juures edasi redutseerida HO_2^- iooni [10] (mida näitasid ka antud töös väljaarvutatud suuremad n väärtused). Aluselises keskkonnas on rGO käitumist uurinud Tang jt [70] ning tulemuseks oli, et rGO elektrokatalüütiline aktiivsus oli parem kui puhtal klaassüsinikul. Need tulemused lähevad kokku ka selles töös saaduga. Kui võrrelda käesoleva töö eksperimentidest saadud voolutihedusi, siis GC/rGO elektrood näitas kõige halvemat aktiivsust hapniku redutseerumisel võrreldes GC/Grafeen1, GC/Grafeen2 ja eriti just GC/GO elektroodidega (vt joonis 15). See on mõneti ootamatu tulemus, sest Ramani spektroskoopia uuringute kohaselt oli rGO-s kõige rohkem defekte (vaata I_D/I_G väärtuseid peatükis 3.1), mille järgi peaks materjal olema rohkem äärealasid kui teistes katalüsaatormaterjalides, kuhu hapnik saaks

adsorbeeruda. Samas on ka kirjanduses välja toodud, et suurenenud äärealade hulk ei too alati kaasa katalüütilist efekti hapniku redutseerumisel [21]. Teisalt on väidetud, et hapniku redutseerumise protsessi mõjutavad lisaks hapnikku sisaldavate rühmade arvule ka grafeenil põhinevate materjalide pinnal asuvad süsinik-hapnik funktsionaalrühmade tüüp [24]. Seega, nagu XPS uuringust selgus (vt peatükk 3.1), siis rGO sisaldas vähem hapnikku kui GO, mille põhjal võib justkui järeldada, et GO redutseerumise käigus eemaldati need hapnikku sisaldavad rühmad, mis on vastutavad hapniku redutseerumisel katalüütilise efekti põhjustamise eest ning seepärast ongi hapniku redutseerumise aktiivsus rGO puhul madalam kui GO-l.

Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti erinevat päritolu grafeenil põhinevate materjalide (kommertsiaalselt kättesaadavad grafeenipulber (Graphene Supermarket), grafeeniliistakud (Strem Chemicals) eelnevalt sünteesitud redutseeritud grafeenoksiid (rGO)) elektrokatalüütilist efekti hapniku redutseerumisreaktsiooni puhul. Võrdlusena kasutati grafeenoksiidi (GO) ja klaassüsinikelektroodi. Lisaks uuriti seda, millist mõju avaldab hapniku redutseerumisele lahusti, mida kasutatakse katalüsaatormaterjalide suspensioonide valmistamiseks. Grafeenil põhinevate elektroodide modifitseerimiseks tehti katalüsaatormaterjale sisaldavad suspensioonid, kus lahustitena kasutati kas 2-propanooli koos OH^- ionomeeriga või *N,N*-dimetüülformamiidi (DMF).

Skaneeriva elektronmikroskoopia ja läbistuselektronmikroskoopia mikrofotode abil saadi teada, et grafeenipulbri, GO ja rGO pind on pigem sarnane nii-öelda tüüpilisele grafeeni lehele, kuid grafeeniliistakud olid pigem eri suurusega ning juhuslikult orienteeritud. Röntgenfotoelektron-spektroskoopia (XPS) analüüsist saadi teada, et kommertsiaalselt kättesaadavates materjalides on hapniku sisaldus palju väiksem (umbes 2%) võrreldes rGO (19%) ja GO (25%) hapniku sisaldusega. Lisaks näitas XPS analüüs, et GO redutseerumisel on vabanenud osaliselt hapnikust, kuid mitte täielikult. Ramani spektrite järgi oli näha, et kõige rohkem defekte esines rGO-s ning kommertsiaalselt kättesaadavates materjalides oli neid tunduvalt vähem.

Kõige paremat elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumise uurimisel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses näitasid kommertsiaalselt kättesaadavad grafeenil põhinevad materjalid, kasutades suspensioonide solvendina nii 2-propanooli ja OH^- ionomeeri segu kui ka DMF-i. Lisaks selgus, et GO näitas paremat katalüütilist efekti hapniku redutseerumise reaktsioonil kui rGO ning kõik uuritud materjalid olid aktiivsemad kui puhas klaassüsinik. Kahe eri solvendi kasutamise eesmärk oli uurida ka OH^- ionomeeri mõju hapniku redutseerumise aktiivsusele. Grafeeniliistakute, GO ja rGO puhul järelalus elektrokeemilistest mõõtmistest, et OH^- ionomeer oli inhibeeriva toimega, kuid grafeenipulbrile ei olnud mõju näha. Lisaks näitasid lineaarlaotusega voltamperomeetria, pöörleva ketaselektroodi ja pöörleva rõngas-ketaselektroodi meetoditel saadud mõõtmistulemused, et kõigi uuritud katalüsaatormaterjalide puhul toimub hapniku redutseerumine kaheelektronilise protsessina, kus tekib vaheühendina peroksiid.

Summary

Electrochemical reduction of oxygen on electrodes modified with graphene of different origin

Jaana Lilloja

In this work, the electrocatalytic effect of graphene-based materials of different origin (commercially available graphene nanopowder (Graphene Supermarket), graphene nanoplatelet aggregates (Strem Chemicals) and pre-synthesised reduced graphene oxide (rGO)) on the oxygen reduction reaction (ORR) was studied. Graphene oxide (GO) and glassy carbon (GC) were used for comparison purposes. Furthermore, the influence of the solvent to make the catalyst suspension towards the ORR was also investigated. To prepare graphene-based electrodes, GC electrodes were modified using catalysts suspension in which 2-propanol containing OH^- ionomer or *N,N*-dimethylformamide (DMF) was used as a solvent.

Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy images showed that graphene nanopowder, GO and rGO have surface morphology similar to typical graphene-like sheets, but the graphene nanoplatelet aggregates were in different size and randomly oriented. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis showed that the total oxygen content was much smaller in case of commercially available materials (about 2%) compared to rGO (19%) and GO (25%). Additionally, the GO was only partially reduced, since the oxygen-containing functionalities still existed on the surface of rGO. According to the Raman spectra, rGO consisted more defects than commercially available graphene-based materials.

Commercially available graphene-based materials showed the best electrocatalytic activity towards the ORR in O_2 -saturated 0.1 M KOH even if the catalyst ink was prepared either in 2-propanol containing OH^- ionomer or DMF. Electrochemical experiments also revealed that GO showed better catalytic effect than rGO and all the studied materials were more active compared to GC towards the ORR. The aim of using two different solvents was to examine the influence of OH^- ionomer on the ORR activity. OH^- ionomer had an inhibiting effect when graphene nanoplatelet aggregates, GO or rGO was used as a catalyst, but in case of graphene nanopowder, no influence was revealed. The linear sweep voltammetry, the rotating disc electrode and rotating ring-disc electrode measurement results revealed that the electrochemical reduction of oxygen on all studied catalysts followed a two-step ORR process with the formation of peroxide as an intermediate.

Kasutatud kirjandus

- [1] A. Martin, A. Escarpa, Graphene: the cutting-edge interaction between chemistry and electrochemistry, *TRAC-Trend. Anal. Chem.* 56 (2014) 13-26.
- [2] A. Bianco, H.-M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R.H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, C.R. Park, J.M.D. Tascon, J. Zhang, All in the graphene family - a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials, *Carbon* 65 (2013) 1-6.
- [3] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183-191.
- [4] K. Spyrou, P. Rudolf, An introduction to graphene, in: V. Georgakilas (Ed.), *Functionalization of graphene*, Wiley-VCH, Weinheim, 2014, pp. 1-20.
- [5] D.A.C. Brownson, C.E. Banks, The electrochemistry of graphene, in: *The handbook of graphene electrochemistry*, Springer, London, 2014, pp. 73-126.
- [6] W.-W. Liu, S.-P. Chai, A.R. Mohamed, U. Hashim, Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: a review on the past and recent developments, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1171-1185.
- [7] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666-669.
- [8] K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene, *Nature* 490 (2012) 192-200.
- [9] E.P. Randviir, D.A.C. Brownson, C.E. Banks, A decade of graphene research: production, applications and outlook, *Mater. Today* 17 (2014) 426-432.
- [10] S.K. Bikkarolla, P. Cumpson, P. Joseph, P. Papakonstantinou, Oxygen reduction reaction by electrochemically reduced graphene oxide, *Faraday Discuss.* 173 (2014) 415-428.
- [11] W.S. Hummers Jr, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339.
- [12] S. Pei, H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon* 50 (2012) 3210-3228.
- [13] A.M. Abdelkader, I.A. Kinloch, R.A.W. Dryfe, High-yield electro-oxidative preparation of graphene oxide, *Chem. Commun.* 50 (2014) 8402-8404.
- [14] C.Z. Zhu, S.J. Dong, Recent progress in graphene-based nanomaterials as advanced electrocatalysts towards oxygen reduction reaction, *Nanoscale* 5 (2013) 1753-1767.
- [15] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* 45 (2007) 1558-1565.

- [16] Y. Zheng, Y. Jiao, M. Jaroniec, Y.G. Jin, S.Z. Qiao, Nanostructured metal-free electrochemical catalysts for highly efficient oxygen reduction, *Small* 8 (2012) 3550-3566.
- [17] B.C.H. Steele, A. Heinzl, Materials for fuel-cell technologies, *Nature* 414 (2001) 345-352.
- [18] M. Vikkisk, I. Kruusenberg, S. Ratsõ, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, P. Rauwel, K. Tammeveski, Enhanced electrocatalytic activity of nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes towards the oxygen reduction reaction in alkaline media, *RSC Adv.* 5 (2015) 59495-59505.
- [19] E. Yeager, Electrocatalysts for O₂ reduction, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1527-1537.
- [20] F. Si, Y. Zhang, L. Yan, J. Zhu, M. Xiao, C. Liu, W. Xing, J. Zhang, Electrochemical oxygen reduction reaction, in: *Rotating electrode methods and oxygen reduction electrocatalysts*, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 133-170.
- [21] N. Daems, X. Sheng, I.F.J. Vankelecom, P.P. Pescarmona, Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 4085-4110.
- [22] D.-W. Wang, D. Su, Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction, *Energ. Environ. Sci.* 7 (2014) 576-591.
- [23] B. Sljukic, C.E. Banks, R.G. Compton, An overview of the electrochemical reduction of oxygen at carbon-based modified electrodes, *J. Iran. Chem. Soc.* 2 (2005) 1-25.
- [24] E.P. Randviir, C.E. Banks, The oxygen reduction reaction at graphene modified electrodes, *Electroanalysis* 26 (2014) 76-83.
- [25] P. Trogadas, T.F. Fuller, P. Strasser, Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion, *Carbon* 75 (2014) 5-42.
- [26] F. Li, X. Jiang, J. Zhao, S. Zhang, Graphene oxide: a promising nanomaterial for energy and environmental applications, *Nano Energy* 16 (2015) 488-515.
- [27] D. Haag, H.H. Kung, Metal free graphene based catalysts: a review, *Top. Catal.* 57 (2014) 762-773.
- [28] L. Wang, C.K. Chua, B. Khezri, R.D. Webster, M. Pumera, Remarkable electrochemical properties of electrochemically reduced graphene oxide towards oxygen reduction reaction are caused by residual metal-based impurities, *Electrochem. Commun.* 62 (2016) 17-20.
- [29] L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, L. Dai, Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells, *ACS Nano* 4 (2010) 1321-1326.

- [30] Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, X. Zhou, X.a. Chen, S. Huang, Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction, *ACS Nano* 6 (2012) 205-211.
- [31] Z.-H. Sheng, L. Shao, J.-J. Chen, W.-J. Bao, F.-B. Wang, X.-H. Xia, Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis, *ACS Nano* 5 (2011) 4350-4358.
- [32] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, Co_3O_4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction, *Nat. Mater.* 10 (2011) 780-786.
- [33] E. Kibena, M. Mooste, J. Kozlova, M. Marandi, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Surface and electrochemical characterisation of CVD grown graphene sheets, *Electrochem. Commun.* 35 (2013) 26-29.
- [34] I. Kruusenberg, J. Mondal, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen reduction on graphene-supported MN_4 macrocycles in alkaline media, *Electrochem. Commun.* 33 (2013) 18-22.
- [35] M. Jahan, Q. Bao, K.P. Loh, Electrocatalytically active graphene-porphyrin MOF composite for oxygen reduction reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 6707-6713.
- [36] C.H.A. Wong, Z. Sofer, M. Kubesova, J. Kucera, S. Matejkova, M. Pumera, Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 111 (2014) 13774-13779.
- [37] M. Vikkisk, I. Kruusenberg, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, K. Tammeveski, Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene in alkaline media, *Appl. Catal. B-Environ.* 147 (2014) 369-376.
- [38] F. Lima, G. Maia, Oxidized/reduced graphene nanoribbons facilitate charge transfer to the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redox couple and towards oxygen reduction, *Nanoscale* 7 (2015) 6193-6207.
- [39] F. Lima, G.V. Fortunato, G. Maia, A remarkably simple characterization of glassy carbon-supported films of graphite, graphene oxide, and chemically converted graphene using $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ and O_2 as redox probes, *RSC Adv.* 3 (2013) 9550-9560.
- [40] I. Shypunov, N. Kongi, J. Kozlova, L. Matisen, P. Ritslaid, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Enhanced oxygen reduction reaction activity with electrodeposited Ag on manganese oxide-graphene supported electrocatalyst, *Electrocatalysis* 6 (2015) 465-471.
- [41] G. Sobon, J. Sotor, J. Jagiello, R. Kozinski, M. Zdrojek, M. Holdynski, P. Paletko, J. Boguslawski, L. Lipinska, K.M. Abramski, Graphene oxide vs. reduced graphene oxide as

saturable absorbers for Er-doped passively mode-locked fiber laser, *Opt. Express* 20 (2012) 19463-19473.

[42] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 228-240.

[43] D.A.C. Brownson, C.W. Foster, C.E. Banks, The electrochemical performance of graphene modified electrodes: an analytical perspective, *Analyst* 137 (2012) 1815-1823.

[44] H. Wang, H. Dai, Strongly coupled inorganic-nano-carbon hybrid materials for energy storage, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3088-3113.

[45] M.S. Ahmed, S. Jeon, New functionalized graphene sheets for enhanced oxygen reduction as metal-free cathode electrocatalysts, *J. Power Sources* 218 (2012) 168-173.

[46] C.K. Chua, M. Pumera, Monothiolation and reduction of graphene oxide via one-pot synthesis: hybrid catalyst for oxygen reduction, *ACS Nano* 9 (2015) 4193-4199.

[47] D.A.C. Brownson, D.K. Kampouris, C.E. Banks, Graphene electrochemistry: fundamental concepts through to prominent applications, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 6944-6976.

[48] X. Zhou, Z. Bai, M. Wu, J. Qiao, Z. Chen, 3-dimensional porous N-doped graphene foam as a non-precious catalyst for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 3343-3350.

[49] W.I. Hayes, P. Joseph, M.Z. Mughal, P. Papakonstantinou, Production of reduced graphene oxide via hydrothermal reduction in an aqueous sulphuric acid suspension and its electrochemical behaviour, *J. Solid State Electrochem.* 19 (2014) 361-380.

[50] L. Zeng, T.S. Zhao, High-performance alkaline ionomer for alkaline exchange membrane fuel cells, *Electrochem. Commun.* 34 (2013) 278-281.

[51] Z. Qi, Electrochemical methods for catalyst activity evaluation, in: J. Zhang (Ed.), *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers*, Springer, London, 2008, pp. 547-607.

[52] E. Kibena, M. Marandi, V. Sammelseg, K. Tammeveski, B.B.E. Jensen, A.B. Mortensen, M. Lillethorup, M. Kongsfelt, S.U. Pedersen, K. Daasbjerg, Electrochemical behaviour of HOPG and CVD-grown graphene electrodes modified with thick anthraquinone films by diazonium reduction, *Electroanalysis* 26 (2014) 2619-2630.

[53] J. Xu, W.H. Huang, R.L. McCreery, Isotope and surface preparation effects on alkaline dioxygen reduction at carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 410 (1996) 235-242.

[54] M. Kullapere, G. Jürmann, T.T. Tenno, J.J. Paprotny, F. Mirkhalaf, K. Tammeveski, Oxygen electroreduction on chemically modified glassy carbon electrodes in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 599 (2007) 183-193.

- [55] E. Kibena, U. Mäeorg, L. Matisen, P. Sulamägi, K. Tammeveski, A study of glassy carbon electrodes modified with azobenzene derivatives, *J. Electroanal. Chem.* 686 (2012) 46-53.
- [56] A. Sarapuu, K. Vaik, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 541 (2003) 23-29.
- [57] K. Tammeveski, K. Kontturi, R.J. Nichols, R.J. Potter, D.J. Schiffrin, Surface redox catalysis for O₂ reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 515 (2001) 101-112.
- [58] R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions, *Electrochim. Acta* 12 (1967) 287-297.
- [59] D.R. Lide, *CRC handbook of physics and chemistry*, CRC Press, Boca Raton, 2001.
- [60] J. Liu, H. Yang, S.G. Zhen, C.K. Poh, A. Chaurasia, J. Luo, X. Wu, E.K.L. Yeow, N.G. Sahoo, J. Lin, Z. Shen, A green approach to the synthesis of high-quality graphene oxide flakes via electrochemical exfoliation of pencil core, *RSC Adv.* 3 (2013) 11745-11750.
- [61] J. Wu, D. Zhang, Y. Wang, Y. Wan, B. Hou, Catalytic activity of graphene-cobalt hydroxide composite for oxygen reduction reaction in alkaline media, *J. Power Sources* 198 (2012) 122-126.
- [62] Z.-H. Sheng, H.-L. Gao, W.-J. Bao, F.-B. Wang, X.-H. Xia, Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 390-395.
- [63] D.A.C. Brownson, C.E. Banks, The electrochemistry of CVD graphene: progress and prospects, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8264-8281.
- [64] J. Hou, Y. Shao, M.W. Ellis, R.B. Moore, B. Yi, Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 15384-15402.
- [65] T. Li, Y. Peng, K. Li, R. Zhang, L. Zheng, D. Xia, X. Zuo, Enhanced activity and stability of binuclear iron (III) phthalocyanine on graphene nanosheets for electrocatalytic oxygen reduction in acid, *J. Power Sources* 293 (2015) 511-518.
- [66] S. Deng, V. Berry, Wrinkled, rippled and crumpled graphene: an overview of formation mechanism, electronic properties, and applications, *Mater. Today* 19 (2016) 197-212.
- [67] A.C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, K.S. Novoselov, S. Roche, P. Boggild *et al.*, Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems, *Nanoscale* 7 (2015) 4598-4810.

- [68] K.W. Clark, X.G. Zhang, I.V. Vlassiouk, G. He, R.M. Feenstra, A.-P. Li, Spatially resolved mapping of electrical conductivity across individual domain (grain) boundaries in graphene, *ACS Nano* 7 (2013) 7956-7966.
- [69] W. Zhu, T. Low, V. Perebeinos, A.A. Bol, Y. Zhu, H. Yan, J. Tersoff, P. Avouris, Structure and electronic transport in graphene wrinkles, *Nano Lett.* 12 (2012) 3431-3436.
- [70] L. Tang, Y. Wang, Y. Li, H. Feng, J. Lu, J. Li, Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 2782-2789.

Tänuavaldus

Soovin tänada oma juhendajaid Elo Kibena-Pöldseppa ja Kaido Tammeveskit. Samuti soovin tänada Maido Merisalu, Protima Rauwel'i, Leonard Matiseni ja Ahti Niiliskit, kes aitasid karakteriseerida antud töös kasutatud katalüsaatormaterjale kasutades vastavalt skaneerivat elektronmikroskoopiat, läbistuselektronmikroskoopiat, röntgenfotoelektronspektroskoopiat ja Ramani spektroskoopiat.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Jaana Lilloja,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Hapniku elektrokeemiline redutseerumine erinevat päritolu grafeeniga modifitseeritud elektroodidel“,

mille juhendajad on Kaido Tammeveski ja Elo Kibena-Põldsepp,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates 31.12.2016 kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
 3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **01.06.2016**