

TARTU ÜLIKOOL
Füüsikalise keemia instituut
Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

NADEZDA ALEKSEJEVA

**HAPNIKU ELEKTROKATALÜÜTILINE REDUTSEERUMINE
NAFTOKINOONIGA JA KULLA NANOOSAKESTEGA MODIFITSEERITUD
ELEKTROODIDEL**

Magistritöö

Juhendajad: dots Kaido Tammeveski
dots Uno Mäeorg

Tartu 2006

SISUKORD

SISSEJUHATUS.....	4
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	5
1.1. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine	5
1.2. Hapniku redutseerumine süsinikelektroodidel	7
1.3. Hapniku redutseerumine modifitseeritud elektroodidel	11
1.3.1. Hapniku redutseerumine kinoonidega modifitseeritud elektroodidel.....	11
1.3.2. Hapniku redutseerumine naftokinooniga modifitseeritud elektroodidel	16
1.3.3. Hapniku redutseerumine kullal happelises keskkonnas.....	18
1.3.4. Hapniku redutseerumine kulla nanoosakestega modifitseeritud elektroodidel ..	21
1.4. Hapniku redutseerumise redokskatalüütilise tsükli mudel.....	22
1.5. Süsinikelektroodide pinna modifitseerimine diasooniumisoola redutseerumise meetodil	26
1.6. Süsiniku nanotorude modifitseerimine nanoosakestega.....	28
2. PÖÖRLEVA KETASELEKTROODI MEETOD	30
2.1. Pöörlev ketaselektrood.....	30
2.2.Pöörlev ketaselektrood rõngaga.....	32
3. EKSPERIMENDI METOODIKA	34
3.1. 1,4-naftokinoon-5-diasooniumtetrafluoroboraadi süntees	35
3.2 GNP/MWCNT-modifitseeritud klaassüsinikelektroodide valmistamine	36
4. TULEMUSED JA ARUTELU	38
4.1. Hapniku redutseerumine 1,4-NQ-5-diasooniumtetrafluoroboraadiga modifitseeritud klaassüsinik- ning kõrgorienteeritud pürograafitelektroodidel	38
4.1.1. Elektroodide pinna modifitseerimine.....	38
4.1.2. Naftokinooniga modifitseeritud elektroodide tsüklilised voltamperogrammide ..	39
4.1.3. Hapniku redutseerumine naftokinooniga modifitseeritud elektroodidel	40
4.1.4. Hapniku redutseerumise kineetiliste parameetrite määramine	46
4.2. Hapniku redutseerumine GNP/MWCNT-ga modifitseeritud elektroodil	48
4.2.1. GNP/MWCNT kilede pinna morfoloogia.....	48
4.2.2. GNP/MWCNT-ga modifitseeritud elektroodide tsüklilised voltamperogrammide	49
4.2.3. Hapniku redutseerumine GNP/MWCNT-ga modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel.....	51
5. KOKKUVÕTE	55

6. SUMMARY	56
7. KASUTATUD KIRJANDUS	57
8. TÄNUAVALDUS	61
8. LISAD	62

SISSEJUHATUS

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine omab suurt tähtsust kütuselementides, metall/õhk patareides, amperomeetrilistes hapnikuandurites ning vesinikperoksiidi elektrosünteesil. Sõltuvalt elektrodimaterjalist toimub hapniku redutseerumisreaktsioon kas otsese neljalektronilise või kahelektronilise protsessina. Neljalektroniline redutseerumine domineerib nii kütuselementides kui ka hapnikuandurites, seevastu vesinikperoksiidi tootmiseks peab toimuma hapniku redutseerumise kahelektroniline protsess.

Vesinikperoksiid on kütuselementides mittevajalik kõrvalprodukt, mis alandab elemendi efektiivsust. Teisalt on vesinikperoksiid järjest enam kasutamist leidnud keemiline reagent ning selle elektrokeemilisel genereerimisel on mitmeid eeliseid võrreldes traditsiooniliste sünteesimeetoditega.

Tänapäeval toodetakse vesinikperoksiidi kommertsiaalselt antrakinooni vahendusel (nn AO-protsess). Selle meetodi alternatiiviks on hapniku elektrokeemiline redutseerumine, mis genereerib vesinikperoksiidi. Elektrodideks on süsinikmaterjalid, sest hapniku redutseerumine sellistel elektroodi pindadel lõpeb vesinikperoksiidi tekkega. Veelgi paremad elektrokatalüütilised omadused on modifitseeritud süsinikelektroodidel.

Pinnale seondunud kinoonid katalüüsivad hapniku redutseerumist leeliselises keskkonnas ja seetõttu saab kinoonidega modifitseeritud elektroode kasutada vesinikperoksiidi sünteesil kõrge pH-ga lahustes.

Mitte vähem oluline pole peroksiidi elektrokeemiline süntees happelises keskkonnas. Sellel eesmärgil saab kasutada kuld-katalüsaatoreid, kusjuures kuld peab olema dispergeeritud mõne nanomeetri suurusteks osakesteks.

Antud töös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist naftokinooniga modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel leeliselises lahuses ja süsiniku nanotorudele seondatud kulla nanoosakestel happelises keskkonnas. Elektrodide pinna modifitseerimiseks kasutati diasooniumisoola elektroredutseerumise ning füüsikalise adsorptsiooni meetodeid. Põhiliseks eesmärgiks oli leida selline modifitseerimismaterjal, mis näitaks kõrget elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku kahelektronilisel redutseerumisel vesinikperoksiidiks ja oleks seetõttu kasutatav peroksiidi elektrokeemilisel sünteesil. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi tsüklilise voltamperomeetria ja pöörlev ketaselektrood rõngaga meetoditel.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

Hapniku redutseerumisreaktsiooni on uuritud väga erinevatel elektrodimaterjalidel nagu plaatina, elavhõbe, hõbe, kuld ja mitmetel süsinikmaterjalidel. Hapniku elektrokeemilist redutseerumist mõjutavad elektrodimaterjali omadused, elektroodi potentsiaal ja lahuse keskkond. Vaatamata sellele, et erinevate elektrodimaterjalide ja solventide mõju redutseerumispotentsiaalile ja -voolule on kirjanduses väga põhjalikult uuritud, ei ole hapniku redutseerumise mehhanism siia maani lõplikult selge. Põhimõtteliselt võib hapniku redutseerumisprotsess kulgeda kas otsese neljalelektronilise või kaheelektronilise reaktsioonitee kaudu:

1. Otsene neljalelektroniline redutseerumine

Leeliselistes lahustes



Happelistes lahustes



2. Peroksiidi tee

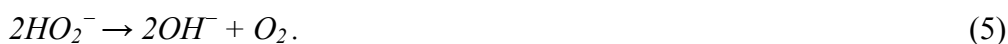
Leeliselistes lahustes



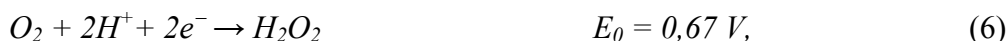
millele järgneb kas edasine redutseerumine



või disproportsioneerumisreaktsioon



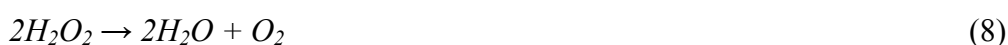
Happelistes lahustes on vastavad protsessid:



millele järgneb kas



või disproportsioneerumine

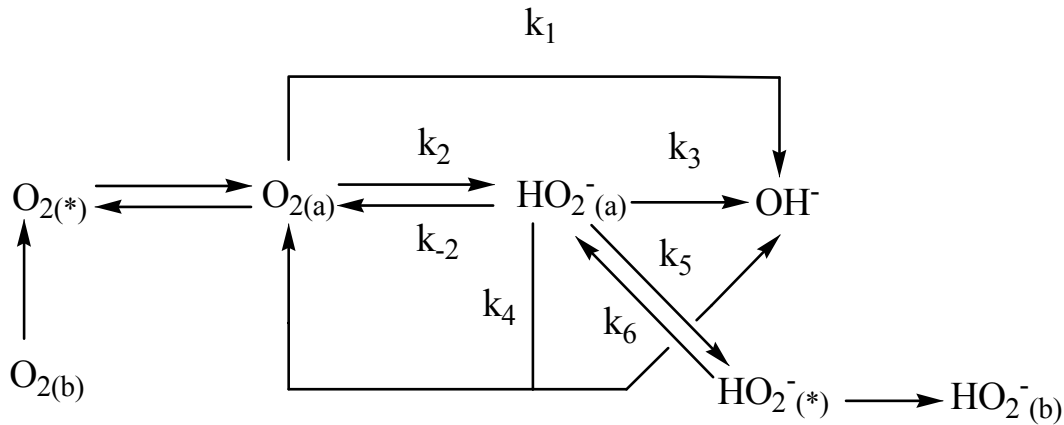


[1-4].

E_0 on elektroodi standardpotentsiaal ning kõik potentsiaalid on toodud standardvesinikelektroodi suhtes 25 °C juures.

Hapniku neljalektroniline redutseerumine on aeglane reaktsioon, kuna hapnik-hapnik sideme stabiilsus on märkimisväärne ning tema dissotsatsioonenergia on 494 kJ mol⁻¹, seetõttu toimub hapniku neljalektroniline redutseerumine vaid vähestel metallidel. H₂O₂ dissotsatsioonenergia on vaid 146 kJ mol⁻¹ ning see seletab ka tema kerget redutseerumist paljudel pindadel [2].

Erinevatel elektroodimaterjalidel saadud eksperimentaalsete andmete alusel on esitatud hapniku ja vesinikperoksiidi reaktsioonide üldskeem (vt skeem 1) [5]. Lisaks peroksiidile võib teatud juhtudel redutseerumisreaktsiooni käigus tekkida ka superoksiidioon O₂^{•-} või selle protoneeritud vorm HO₂[•], mis võivad samuti desorbeeruda [2,3].



Skeem 1. Hapniku redutseerumise lihtsustatud skeem leeliselises lahuses. k_i tähistab vastavaid kiiruskonstante. (b), (*) ja (a) vastavad O_2 ja HO_2^- esinemisele lahuses, pinnalähedases kihis ja adsorbeerunud olekus.

Süsinikmaterjalidel on hapniku redutseerumist uuritud peamiselt leeliselises keskkonnas, kasutades pöörlevat ketaselektroodi rõngaga, kus rõngale rakendatakse teatud anoodne potentsiaal ning mõõdetakse kettal eralduva HO_2^- oksüdeerumisvoolu [6].

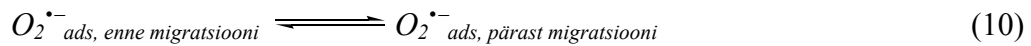
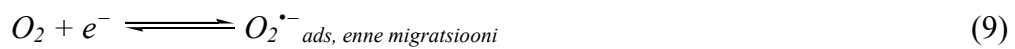
1.2. Hapniku redutseerumine süsinikelektroodidel

Alates suurepinnaliste süsinikmaterjalide kasutusele võtmisest platinakatalüsaatorite kandjatena kütuselementides, on hakatud tähelepanu pöörama süsinikelektroodidele [3,7]. Hapniku redutseerumisreaktsioon süsinikelektroodidel toimub valdavalt kahe-elektronilise protsessi kaudu, mille tulemusena tekib vesinikperoksiid, mis on mittevajalik efektiivsust alandav kõrvalprodukt kütuselementides. Seepärast on süsinik elektroodimaterjal, mis sobib hästi vesinikperoksiidi elektrokeemiliseks sünteesiks [8].

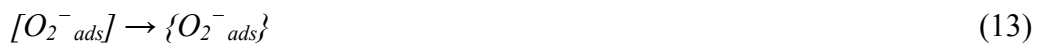
On uuritud väga palju erinevaid süsinikmaterjale, mis sobiksid hapniku redutseerumisel katoodmaterjalideks: kõrgorienteeritud pürolüütiline grafiit (HOPG) [9], pürolüütiline grafiit (PG) [9,10], grafiitpulber, poorne grafiit, naturaalgrafiit, klaassüsinik (GC) [11-16], pürolüütiline süsinik, aktiivsüsi, süsiniktahm [17] ja süsinikmonokristallid.

Tänapäevani ei ole ühist arusaamist hapniku redutseerumisreaktsiooni mehhanismi, kiirust limiteeriva staadiumi ning adsorbeerunud vaheühendite kohta süsiniku pinnal. Paljud uurijad nõustuvad sellega, et tegemist on hapniku või superoksiidiooni adsorptsiooniga, kuid erinevate pinnatingimuste ja eeltöötlemiste variatsioonid näitavad erinevat käitumist.

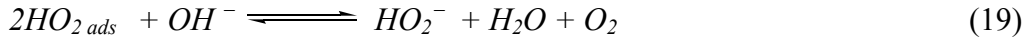
On kindlaks tehtud, et O_2 redutseerumise mehhanism tavalise pürograafiidi (OPG) ja klaassüsinikelektroodi pindadel ei ole sarnane [7]. Hapniku redutseerumisel leeliselises lahuses pürograafiidil ja klaassüsinikul on saadud erinevad Tafeli tõusud: vastavalt -120 mV dec^{-1} [10] ja -60 mV dec^{-1} [13], mida põhjendatakse erinevate reaktsioonimehhanismidega. Mitmed autorid on välja pakkunud erinevad võimalikud mehhanismid pürograafiidi ja GC pindade jaoks. Taylor ja Humffray [16] pakkusid välja skeemi, kus adsorbeerunud $O_2^{\bullet-}$ pinddifusioon aktiivsetele tsentritele (võrrand (10)) on kiirust limiteeriv staadium:



Zhang jt [18] on väitnud, et GC pinnal esineb superoksiidiooni kaks erinevat vormi: $[O_2^-]_{ads}$ ja $\{O_2^-\}_{ads}$. See mehhanism vastab eksperimentaalsetele tulemustele, kui reaktsioon (14) on kiirust limiteeriv staadium redutseerumisreaktsioonis:

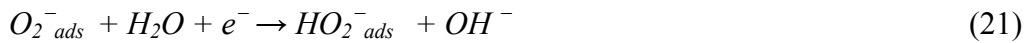


Morcos ja Yeager [10] pakkusid välja järgmise mehhanismi grafiitelektroodide jaoks:



Varasemad eksperimendid ^{18}O uurimisega näitasid, et hapniku redutseerumine HO_2^- -ni toimub ilma O-O sideme katkemiseta [19].

Appleby ja Marie [17] pakkusid, et O_2 redutseerumise mehhanism suurepinnalistel süsinikelektroodidel leeliselistes lahustes on seotud teise elektroni aeglase ülekandega:



või



kus reaktsioon (21) või (23) on kiirust limiteeriv staadium.

Xu jt [20] tegid rea katseid erinevate süsinikmaterjalidega, näiteks elektrokeemiliselt eeltöödeldud GC, laser-töödeldud GC, murtud GC, väheste pinnadefektidega HOPG ja modifitseeritud GC:





või



Viimasena mainitud uurimisgrupp tegi kindlaks, et kui O_2^- muutub aluseliseks peale adsorptsiooni, siis protoneerumise ning sellele järgnev disproporsioneerumise või HO_2^- redutseerumise protsess kiireneb. Seega on reaktsioonil (25) väga oluline roll hapniku redutseerumisprotsessis süsinikmaterjalidel.

Süsinikelektroodide elektrokatalüütiline aktiivsus sõltub süsinikmaterjali mikrostruktuurist, elektroodi pinna puhtusest ning pinnal olevatest funktsionaalrühmadest. Süsinikmaterjalide mikrostruktuuride põhiliseks erinevuseks on tahke materjali moodustavate kristallitide suurus. On arvatud, et reaktsioon toimub aktiivsetel tsentritel, milleks võiksid olla pinna radikaalid või oksiidid, mis võtavad osa reaktsioonist. On ebatõenäoline, et spetsiifilised oksiidid võiksid katalüüsida prootoni ülekannet aluselises lahuses, sest nad võivad deprotoneeruda kõrge pH-ga lahustes. On pakutud, et pindoksiidid võivad tõsta O_2^- adsorptsiooni lükates elektronid pinnalt eemale. Klaassüsiniku ja poleeritud pürolüütsüsiniku polarisatsioonikõveratel on näha kaks piiki leeliselises lahuses [16]. Esimese piigi vool ei ületa piirilise difusioonivoolu väärtust ning on limiteeritud kõige aktiivsemate pinna katalüütiliste tsentrite arvuga. Kõrgorienteeritud pürograafielektroodi vastavatel polarisatsioonikõveratel on ainult üks redutseerumislaine, mille aeglaseks staadiumiks on esimese elektroni ülekanne hapniku molekulile. Hapniku redutseerumisel süsinikelektroodidel esinevad tugevad interaktsioonid hapniku ja elektroodi pinnal olevate funktsionaalrühmade vahel. Nendeks funktsionaalrühmadeks on näiteks karboksüül-, kinoonset tüüpi karbonüülrühmad, normaallaktoonid, jt. Peamiseks küsimuseks on see, millist tüüpi funktsionaalrühmad vastutavad hapniku redutseerumise elektrokatalüüsi eest.

1.3. Hapniku redutseerumine modifitseeritud elektroodidel

Hapniku elektroredutseerumine süsiniku pinnal on palju aeglasem, kui katalüütiliselt aktiivsete metallide (nt. plaatina, kuld) pinnal. Seepärast uuritakse hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüsaatoreid erinevates eksperimentaalsetes tingimustes. Elektroodi substraadi modifitseerimine erinevate elektrokatalüütiliste materjalidega on paljulubav ja tänapäeval väga laialt kasutatud meetod hapniku redutseerumise protsessi kiirendamiseks. On pakutud välja mitu elektroodi pinna modifitseerimismeetodit. Üks nendest on elektrokatalüütiliste materjalide viimine elektroodi pinnale füüsikaliselt adsorbeerides, kuid selle meetodi puuduseks on see, et ained kipuvad elektroodide pinnalt pikaajalisel kasutamisel desorbeeruma ja seda eriti aluselises keskkonnas. Seetõttu on parem ja eelistatum meetod, mis põhineb aine kovalentsel seondamisel pinnaga ning seda saab teostada mitmel moel [12-15]. Kirjanduses enamlevinud pinna modifitseerimise meetodid on diasooniumisoola redutseerimise meetod, karboksüülhappe oksüdeerimise meetod, amiinide oksüdeerimise meetod ja oksüdeerimine alkoholide juuresolekul [21].

On uuritud mitmesuguseid katalüsaatoreid, mida on kasutatud süsinikelektroodide pinna modifitseerimiseks: metallokompleksid (eelkõige porfüriinid ja ftalotsüaniinid [1,3,7]), pürolusiit [22], vase-nikli sulamid [23], kulla nanoosakesed [24] ning mittemetallilised katalüsaatorid nagu süsiniku nanotorud [25] või kinoonid [11,12-15,26-30].

1.3.1. Hapniku redutseerumine kinoonidega modifitseeritud elektroodidel

On ammu tuntud, et klaassüsiniku pinnal olevad kinoonsed rühmad on väga aktiivsed hapniku redutseerumisreaktsioonis [13]. Seepärast on klaassüsiniku pinna modifitseerimine kinoonidega huvipakkuv meetod süsinikelektroodide elektrokatalüütilise aktiivsuse tõstmiseks hapniku redutseerumisel. Kinoonid ja nende derivaadid on näidanud head adsorbeerumisevõimet erinevatel elektroodimaterjalidel, nt plaatina [31], elavhõbe [32], grafiit [33] ning süsinikmaterjalidel. Lai valik kinoone on leidnud kasutamist süsinikelektroodide pinna modifitseerimiseks [7,9,11-14,26-30,34-40].

Elektroodide pindade modifitseerimiseks kinoonidega saab kasutada palju erinevaid meetodeid. Näiteks, lihtsaim nendest on kinoonide füüsikaline adsorptsioon elektroodi

pinnale. Meetodi puuduseks on see, et kinoonidega modifitseeritud süsinikelektroodid on ebastabiilsed, sest kinoonid kipuvad pinnalt ajapikku desorbeeruma, eriti leeliselistes lahustes [35]. Parem meetod süsinikelektroodide modifitseerimiseks on kinooni kovalentne sidumine elektroodi pinnaga [9,13,38], kuid see protseduur ei ole alati lihtne. Mõned autorid on teostanud elektroodide modifitseerimist kinoonide diasooniumisoolade elektrokeemilise redutseerumise teel.

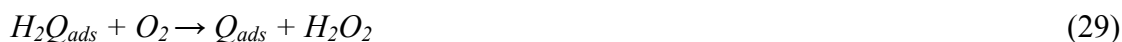
Süsinikelektroodide pindasid on modifitseeritud erinevate kinoonide diasooniumisoolade elektrokeemilisel redutseerumisel, näiteks antrakinoon [9,13-15,28,39] ja fenantreenkinoon [9,15,28]. On näidatud, et nende kinoonidega modifitseeritud elektroodidel hapniku redutseerumine vesinikperoksiidini on märgatavalt efektiivsem võrreldes modifitseerimata süsinikelektroodiga. Mõnedes töodes on püütud selgitada ka hapniku redutseerumise mehhanismi kinoonidega modifitseeritud süsinikelektroodidel. Arvatakse, et redutseerumiskiirus on võrdeline kinoonradikaalide pindkontsentratsiooniga [9,13,28]. Radikaalanioon reageerib molekulaarse hapnikuga, tekib superoksiidanioon $O_2^{\bullet -}$, mis disproportsioneerub või redutseerub edasi elektrokeemiliselt (võrrandid 33-34). Kinoonidega modifitseeritud elektroodide põhiliseks eeliseks on see, et hapniku redutseerumine lõpeb peroksiidi tekkega ning seepärast süsinikelektroode võib kasutada peroksiidi tootmisel.

Hapniku redutseerumist kinoonidega modifitseeritud elektroodidel on palju uuritud: 1,4-naftokinooniga, 9,10-antrakinoon-2-sulfonaadiga [7] ning 9,10-fenantreenkinooniga [9] modifitseeritud kõrgorienteeritud pürografiitelektroodil; antrakinooni derivaatidega modifitseeritud klaassüsinikelektroodil [27,34-36]; 1,4-naftokinooni ja selle derivaatidega [9,13,28,37,38] ning fenantreenkinooniga kovalentselt seotud süsinikelektroodiga [15] ning teiste substraatidega. Süsinikpasta elektroodid olid modifitseeritud 1,4-naftokinooniga [26]. Suurt tähelepanu on pööratud 9,10-antrakinooni derivaatide katalüütilise aktiivsuse uurimisele [27].

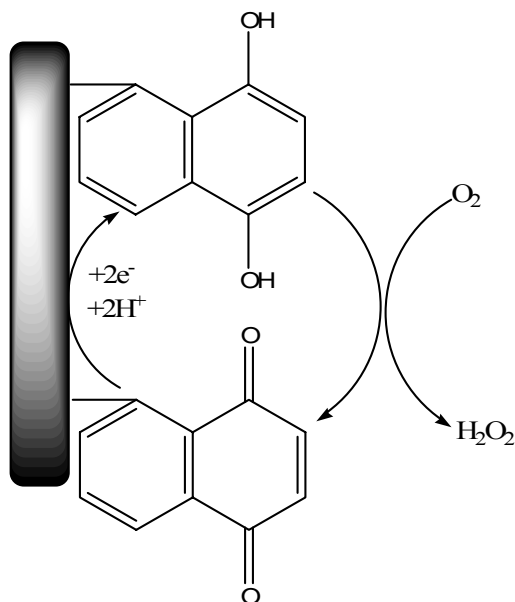
Vesilahustes toimub pinnal olevate antrakinoonidega kaheprootoniline ja kaheelektroniline redutseerumine vastavateks hüdroantrakinooni derivaatideks [26,27]:



Edasi hapnik redutseerub keemiliselt vesinikperoksiidini pinnaga seotud hüdroantrakinooni juuresolekul:



See mehhanism on visualiseeritud kujul esitatud skeemil 2 pinnaga seotud naftokinooni korral.



Skeem 2. Vesinikperoksiidi elektrokeemiline süntees naftokinooniga modifitseeritud elektroodil.

Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõveratele puhtal klaassüsinikelektroodil on iseloomulik maksimumi esinemine madalal potentsiaalil, mis on seotud hapniku redutseerumise katalüüsiga kinoonsete rühmade poolt, mis esinevad modifitseerimata klaassüsiniku pinnal [13,22]. See vool ei ületa piirilise difusioonivoolu platood, sest aktiivsete pindrühmade arv on limiteeritud. Redutseerumisvool väheneb veelgi, kui modifitseerida klaassüsinikelektroodi antrakinooniga, sest seotud modifikaator blokeerib klaassüsiniku pinnal olevaid kinoonseid tsentreid ning sellega vähendab hapniku redutseerumise kiirust. Antrakinooni diasooniumisoola elektroredutseerumisel modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel täheldati suurt voolutõusu üsna positiivsete potentsiaalide juures [13], mis näitab antrakinooni väga tugevat elektrokatalüütilist efekti hapniku redutseerumisel. Redutseerumisvoolu väärtus on võrdeline antrakinooni pindkontsentratsiooniga. Vesinikperoksiidi edasine redutseerumine antrakinooniga modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel on väga aeglane protsess (redutseerumisvool on

nullilähedane). See on väga oluline, sest need elektroodid, mida kasutatakse vesinikperoksiidi elektrosünteesiks, ei tohiks katalüüsida selle edasist redutseerumist. Pöörlevat ketaselektroodi rõngaga (PKER) kasutades saadud tulemused näitasid, et antrakinooniga modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel toimuv hapniku elektroredutseerumine lõpeb vesinikperoksiidi tekkega [13-15,39].

Erinevate kinoonstruktuuri viidud asendusrühmade (nt $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2$, $-\text{NO}_2$) mõju hapniku redutseerumisreaktsiooni kineetikale ei ole tänapäevani päris selge. Mirkhalaf jt [39] uurisid asendusrühmade mõju kinoonidega modifitseeritud klaassüsinikelektroodide elektrokeemiliste omadustele. Nad võrdlesid hapniku redutseerumise kineetikat GC elektroodidel, mis olid modifitseeritud bis-1,5-(tiofenüül)-9,10-antrakinooniga (AQ1), bis-1,5-(benseensulfonüül)-9,10-antrakinooniga (AQ2) ja asendamata antrakinooniga. Elektroodide modifitseerimiseks kasutati nende ühendite diasooniumsoolaid. Üleminevate elektronide arvud olid kõikidel juhtudel lähedased kahele, mis näitab, et hapniku redutseerumine lõpeb vesinikperoksiidi tekkega. Asendatud antrakinoonide redutseerumispigi potentsiaalid DMF lahuses olid nihutatud positiivses suunas võrreldes asendamata antrakinooniga. Eriti märgatav muutus oli AQ2-modifitseeritud GC pinnal, mis on seotud benseensulfonüülrühma elektronaktseptoorsete omadusega, mis stabiliseeruvad radikaalset vaheühendit. Redokspotentsiaali nihet positiivses suunas täheldati ka bis-1,5-(benseensulfonüül-4,4'-diao)-9,10-AQ-ga (AQ4) modifitseeritud GC-elektroodil leeliselises lahuses võrreldes AQ-ga seotud GC-elektroodiga.

Hapniku redutseerumisreaktsiooni kineetikat iseloomustava parameetri k_2I_2 väärtus bis-1,5-(tiofenüül-4,4'-diao)-9,10-antrakinooniga (AQ3) ja AQ4-ga modifitseeritud GC-elektroodi korral on madalam kui AQ-ga modifitseeritud GC-elektroodi vastav väärtus. Arvatakse, et need funktsionaalrühmad alandavad reaktsiooni (32) kiirust kinooniradikaali stabiliseerumisega või steerilise takistuse esinemisega [39]. Kui kiirust limiteeriv staadium on reaktsioon (32), siis funktsionaalrühmad, mis kiirendavad reaktsiooni (31) ei pruugi automaatselt kiirendada kinoonradikaalaniooni ja molekulaarse hapniku vahelist keemilist reaktsiooni.

Salimi jt uurisid hapniku redutseerumist erineva pH-ga vesilahustes 9,10-antrakinooni ja 1,4-dihüdrosü-9,10-antrakinooni derivaatidega modifitseeritud oksüdeeritud klaassüsinikelektroodil [27,35]. Pinna modifitseerimiseks hoiti elektroodi vastava kinooni

atsetonitriilses lahuses 2-6 tundi. Täheledata, et piikide potentsiaalid kinoonide tsüklilistel voltamperogrammidel sõltusid pH-st ning mida aluselisem oli lahus, seda negatiivsemal väärtusel oli piigi potentsiaal ning seda lamedam ning väiksema voolu väärtusega oli piik. Kinoonide pindkontsentratsioonid sõltusid molekuli ehitusest ning pH-st, kuid jäid suurusjärku 10^{-9} mol cm^{-2} . Hapniku redutseerumise jaoks leiti optimaalne pH olevat 4,5 9,10-antrakinooni derivaatide korral ja 6-7 1,4-dihüdroksü-9,10-antrakinooni derivaatide korral. Adsorbeerunud antrakinooni derivaadid tõstsid oluliselt elektrodide aktiivsust ning hapniku redutseerumise ülepinge oli 560 kuni 650 mV väiksem kui puhtal klaassüsinikul. 9,10-antrakinooni derivaatide korral leitud kiiruskonstandid (võrrand 29) jäid vahemikku $2,4-3,7 \times 10^7$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ [27] ning 1,4-dihüdroksü-9,10-antrakinooni derivaatide korral $5,7-6,8 \times 10^6$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ [35].

Yeager jt on uurinud hapniku redutseerumist leeliselises lahuses OPG pinnal, kuhu on keemiliselt seondatud 2-aminoantrakinoon [9]. Tammeveski jt on elektrodide kinoonidega modifitseerimiseks kasutanud diasooniumisoola redutseerumise meetodit [13,30]. Sellel meetodil on modifitseerimine hõlpsasti teostatav ning saadud pindkontsentratsioonid vastavad ligilähedaselt kinooni monokihile. Samuti on võimalik sellel meetodil pindkontsentratsiooni varieerida ning vastav uurimistöö on ka läbi viidud [30]. Saadud pindkontsentratsioonid jäid vahemikku $0,52-4,3 \times 10^{-10}$ mol cm^{-2} ning keemilise reaktsiooni kiiruskonstant leiti graafikult $k_2 \Gamma_2$ vs Γ_{AQ} ja selle väärtuseks 0,1 M KOH lahuses saadi $(4,7 \pm 0,3) \times 10^8$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ [30]. Väärrib märkimist, et leitud väärtus on oluliselt suurem võrreldes madalama pH-ga lahustes saadud suurustega. Seega on kinoonidega modifitseeritud elektrodide katalüütiline aktiivsus suur eelkõige leeliselistes lahustes.

Vaik jt kasutasid esmakordselt karboksüülhapete anoodset oksüdatsiooni klaassüsiniku pinna modifitseerimisel antrakinooniga [12]. Sellisel teel modifitseeritud elektrood käitus hapniku elektrookeemilisel redutseerumisel sarnaselt vastava diasooniumisoola redutseerumisel modifitseeritud elektroodiga. Keemilise staadiumi kiiruskonstandi väärtuseks saadi $3,5 \times 10^8$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Kovalentselt modifitseeritud elektrodide eeliseks on see, et nad on pikaajaliselt stabiilsed ning pinnale kovalentselt seondatud kinoon ei desorbeeru lahusesse ning seega on võimalik hapniku redutseerumist uurida erinevate pH-de juures.

1.3.2. Hapniku redutseerumine naftokinooniga modifitseeritud elektrodidel

Golabi ja Raoof [26] on uurinud hapniku redutseerumist 1,4-naftokinooniga modifitseeritud süsinikpasta elektrodil (NQ sisaldus pastas 1 %). Nad ei täheldanud NQ elektrokatalüütilist efekti hapniku redutseerumisel 0,5 M H₂SO₄ lahuses. Kõrgema pH juures (pH > 2) hakkab NQ katalüüsima redutseerumisprotsessi. Optimaalseks lahuse pH väärtuseks oli 8. Modifitseerimata süsinikpasta korral täheldati hapniku redutseerumise piiki potentsiaalil -0,85 V. Naftokinooniga modifitseeritud elektrodil oli katoodpiik oluliselt suurem ja see esines -0,35 V juures (seega ca 0,5 V positiivsemal potentsiaalil võrreldes modifitseerimata elektrodiga). Hapniku redutseerumist naftokinooniga modifitseeritud süsinikpastal uuriti ka pöörleva ketaselektroodi meetodit kasutades. Piirilise difusioonivoolu platood ei moodustunud, aga K-L analüüs näitas, et hapniku molekuli kohta üleminevate elektronide arv on kaks ja seega on redutseerumissaaduseks vesinikperoksiid (H₂O₂ ise edasi ei redutseeru). Saadud andmete interpretatsioonil lähtuti sellest, et redutseerumisprotsessi limiteerib keemiline staadium (st II järku reaktsioon molekulaarse O₂ ja redutseeritud kinooni vahel):



K-L sõltuvuse graafikutelt leitud telglõigu ($=I/I_k$) ja tsüklilistelt voltamperogrammidele määratud NQ pindkontsentratsiooni (Γ_{NQ}) väärtuste alusel saab leida ka k_c . Fosfaatpuhvril (pH = 8) oli $k_c = 3,17 \times 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ potentsiaalil -0,6 V vs SCE.

Yeager jt adsorbeerisid 1,4-naftokinooni vesilahusest kõrgorienteeritud pürolüütilisest grafiidist alusmaterjalile. Seejärel uuriti O₂ redutseerumist HOPG/NQ elektrodil leeliselises lahuses. Need eksperimendid näitasid ilmekalt, et pinnale füüsikaliselt adsorbeerunud kinoon katalüüsib hapniku elektrokeemilist redutseerumist. O₂ redutseerumise poollainepotentsiaal ($E_{1/2}$) korreleerub kinooni esimese redutseerumispiigiga, mis vastab radikaalaniooni ($NQ^{\bullet-}$) tekkele. Töö autorid täheldasid hüstereesi esinemist hapniku redutseerumise polarisatsioonikõveratel, mis võib olla seotud NQ desorptsiooniga lahusesse [18].

Calabrese jt on uurinud hapniku redutseerumist NQ derivaatidega modifitseeritud elektrodidel. NQ pindkontsentratsioon oli suurusjärgus $10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$. See elektrod

katalüüsis efektiivselt hapniku redutseerumist vesinikperoksiidiks (mõõtmised viidi läbi puhverlahuses, pH = 7,2). PKE andmed näitasid, et alates -0,5 V (SCE) on protsess limiteeritud difusiooni poolt. Kiiruskonstandi k_c väärtuseks saadi $0,65 \times 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [37,38].

Compton jt on kasutanud 1,2-naftokinooniga modifitseeritud klaassüsinikelektroodi hapniku sonoelektrokatalüütilisel redutseerumisel. Ultraheli toimel paraneb hapniku massiülekanne ja see võimaldab tõsta vesinikperoksiidi genereerimise kiirust [11]. Elektrodide modifitseerimiseks kasutati füüsikalist adsorptsiooni, viies eeltöödeldud GC pinnale 20 μl 1,5 mM NQ atsetonitriilset lahust. NQ algseks pindkontsentratsiooniks oli $22 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ (mõõtmised viidi läbi fosfaatpuhveris, pH = 8,0). Stabiilsuskatsed demonstreerisid ilmekalt, et ultraheli mõjul vähenes pinnalolev NQ hulk. Seega võib arvata, et selline meetod pole sobiv praktiliseks vesinikperoksiidi tootmiseks. Hapniku redutseerumise kineetikat iseloomustava parameetri ($k_c I$) väärtuseks sonovoltamperomeetrilisel meetodil saadi $114 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$. Selle suuruse läbijagamisel Γ_{NQ} väärtusega saame: $k_c = 5,2 \times 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Kahjuks ei selgu sellest tööst, millisel potentsiaalil on k_c väärtus määratud.

Nagaoka jt on uurinud 5,8-dihüdroksü-1,4-naftokinooniga (naftasariin) ja 5-hüdroksü-1,4-naftokinooniga (jugloon) modifitseeritud GC elektrodide pH sõltuvust hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel. Tsüklilivoltamperomeetrilistel mõõtmistel täheldati, et O_2 redutseerumiskiirgus ei sõltunud lahuse pH-st neutraalsetel ja aluselisel pH väärtustel (pH = 5-11), kuid happelisemas lahuses (pH < 3) redutseerumiskiirus vähenes oluliselt. Voolu vähenemist seostatakse naftasariini radikaaliooni protoneerumisega ($\text{pK}_a = 2,7$). Juglooni aktiivsus hapniku redutseerumisel väheneb järsult pH = 5 juures [36].

Elektrodide stabiilsuse parandamiseks on kasutatud naftokinooni elektropolümeeriseerimist [40]. Pinna modifitseerimine viidi läbi 5-hüdroksü-1,4-naftokinooni ja 5-hüdroksü-2-metüül-1,4-naftokinooni lahustes (0,1 M), 0,3 M NaOH – CH_3OH keskkonnas. Polümeeriseerumine toimus nende ühendite anoodisel oksüdatsioonil. Korduval tsükleerimisel oli polü(NQ) kile stabiilne neutraalses lahuses, aga mitte leeliselises lahuses (pH=13). Polü(Me-NQ) on stabiilne ka leeliselises lahuses. Grafiitelektroodile sadestatud polü(NQ) kile elektrokatalüütiline aktiivsus hapniku redutseerumisel polnud eriti kõrge.

1.3.3. Hapniku redutseerumine kullal happelises keskkonnas

Võrreldes leeliselise keskkonnaga on happelises keskkonnas on hapniku elektrokeemilist redutseerumist kullal uuritud vähem, kuna protsess on aeglane [2,41]. Sarnaselt leeliselise keskkonnaga, on ka happelistes lahustes Au monokristalli tahud erineva elektrokatalüütilise aktiivsusega [42,43,44].

Genshaw jt uurisid hapniku elektrokeemilist redutseerumist 0,1 N H₂SO₄ lahuses PKER meetodil [45]. Hapniku redutseerumise kineetikat analüüsiti ketta ja rõnga voolude suhte elektroodi pöörlemiskiirusest sõltuvuse alusel (I_d/I_r vs $\omega^{-1/2}$). Saadud tulemustest järeldati, et reaktsioonitee sõltub potentsiaalidest. E<0,3 V (RHE) korral tekib vesinikperoksiid, mis redutseerub edasi; E>0,3 V puhul toimuvad paralleelselt hapniku kaheelektroniline redutseerumine H₂O₂-ni ja neljalelektroniline redutseerumine H₂O-ni, kusjuures esimene protsess domineerib potentsiaalide E<0,55 V ja teine E>0,55 korral. Leiti, et E vs log i sõltuvuse graafikul esineb kaks lineaarset ala, kus Tafeli tõusu väärtus on mõlemas -115 mV/dec. Hilisemates töödes pole kahe ala olemasolu kinnitust leidnud, seega ilmselt oli töös [45] tegemist eksperimentaalsete iseärasustega.

Fischer ja Heitbaum kasutasid samuti PKER meetodit hapniku redutseerumise uurimiseks Au-, Pt-, Ag- ja C-elektroodidel 0,05 M H₂SO₄ ja 0,1 M KOH lahuses [46]. Tafeli tõusudest järeldati, et hapniku redutseerumise kiirust limiteerib esimese elektroni ülekanne. Määrati hapniku kahe- ja neljalelektronilise redutseerumise kiiruskonstandid uuritud elektroodimaterjalidel ning leiti, et Ag ja Pt korral on valdav neljalelektroniline, Au ja C korral aga kaheelektroniline protsess. Siiski arvati tulemuste põhjal, et hapnik võib kuldelektroodil ka happelises lahuses redutseeruda otsesel neljalelektronilisel mehhanismil, samas võivad sellisele järeldusele viia ebakorrektsused eksperimendi teostamisel. Saadud tulemusi on põhjendatud, lähtudes erinevatest O₂ adsorptsiooni mudelitest ning MO arvutustest.

Alvarez-Rizatti ja Jüttner uurisid pöörleva ketaselektroodi meetodil hapniku ja vesinikperoksiidi redutseerumist 0,5 M HClO₄ lahuses erinevatel Au monokristalli tahkudel ning Pb adaatomite mõju nendele reaktsioonidele [43]. Leiti, et puhtal kullal redutseerub hapnik peamiselt vesinikperoksiidini. Tahkude katalüütiline aktiivsus suurenes reas Au(111)<Au(110)<Au(100). Polariseerimiskõveratel saadi Au(111) ja Au(100) korral enne vesiniku eraldumisreaktsiooni algust potentsiaalil E>-0,2 V (NHE) piirilisele

difusioonivoolule vastav platoo, kus voolutiheduse väärtus oli *ca* -0.6 mA/cm^2 ($\omega=1500 \text{ p/min}$). Kuna Au(110) tahu korral platoonid ei moodustunud ning voolutugevus oli suurem, arvatakse, et seal võib toimuda H_2O_2 edasine redutseerumine. Samades tingimustes läbi viidud H_2O_2 redutseerumise mõõtmised ei näidanud redutseerumisvoolu olulist sõltuvust Au monokristalli tahust. Pb adaatomid suurendasid elektroodi katalüütilist aktiivsust, peamiselt kiirendades H_2O_2 redutseerumisreaktsiooni. Katalüütiline efekt sõltus adaatomite kattekradist ja kulla kristallograafilisest orientatsioonist.

Adžić jt on samuti uurinud hapniku redutseerumisreaktsiooni ning lisaks pindoksiidide moodustumist Au monokristalli erinevatel tahkudel [42]. $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ lahuses oli sarnaselt eelnevate uurimustega aktiivseimaks tahuks Au(100). Üleminevate elektronide arvaks (n) hapniku molekuli kohta saadi difusioonilise limitatsiooni alas kõigil tahkudel peale Au(111) ja Au(332) 2,1-2,5 ning Tafeli tõusu väärtuseks -120 kuni -130 mV/dec . Au(111) ja Au(332) tahul olid need väärtused vastavalt 1,7 ja 1,9 ning -155 ja -175 mV/dec . Seda selgitatakse sulfaatioonide tugeva adsorptsiooniga nendel tahkudel, mis põhjustab vaheühendite (HO_2) desorptsiooni enne teise elektroni üleminekut. Leiti ka, et mõnedel astmeid sisaldavatel tahkudel nagu Au(610) ja Au(210) on $n>2$, mida seostatakse H_2O_2 edasise redutseerumisega. Kineetilise voolu alas konstantsel voolutihedusel erinevate tahkude jaoks leitud ülepinged korreleerusid hästi tahkude arvutuslike pinnaenergiatega, välja arvatud Au(100) ja Au(311) puhul. Viimaste suuremat aktiivsust põhjendatakse sulfaatioonide nõrgema adsorptsiooniga nendel tahkudel ning Au(100) sobiva sümmeetriaga O_2 adsorptsiooniks.

Samade autorite hilisemas töös uuritakse põhjalikumalt sulfaatioonide adsorptsiooni mõju hapniku redutseerumisreaktsioonile erinevatel Au monokristalli tahkudel happelises keskkonnas [44]. $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ lahuses Au(610) tahul on hapniku redutseerumise poollainepotentsiaal *ca* 150 mV negatiivsem kui $0,1 \text{ M HClO}_4$ lahuses. Arvatakse, et kuna HSO_4^- ja SO_4^{2-} ioonide adsorptsioon kulla pinnal on palju tugevam ClO_4^- adsorptsioonist, on O_2 interaktsioon kullaga vastavalt nõrgem. Diferentsiaalmahtuvuse mõõtmised näitavad, et eelmises töös Au(111) ja Au(332) tahkude korral saadud üleminevate elektronide arvu $n<2$ ja suuri Tafeli tõuse ei saa põhjendada sulfaatioonide adsorptsiooniga, kuna vastavas potentsiaalide vahemikus pole adsorptsioon märkimisväärne. Püstitatakse uus hüpotees, mille kohaselt reaktsiooni käigus tekkinud H_2O_2 akumuleerub ja blokeerib osaliselt elektroodi pinna.

Metalli adaatomid kulla monokristalli tahkudel, Me(ad)–Au(hkl), on sobiv mudelsüsteem elektrokatalüütiliste protsesside uurimiseks [2]. Erilist huvi pakub see O₂ redutseerumisreaktsiooni uurimisel, sest avaneb võimalus osaliselt või täielikult blokeerida katalüütiliselt aktiivsed tsentrid pinnal. Teatud juhtudel saab sel viisil tekitada hoopis suurema katalüütilise aktiivsusega tsentreid.

Abe jt on uurinud hapniku redutseerumist Au(111) tahul 0,05 M H₂SO₄ lahuses ning Cu adaatomite mõju sellele, kasutades rippuva meniskiga pöörleva ketaselektroodi meetodit [47]. Puhtal kullal algas hapniku redutseerumine potentsiaalilt 0,7 V (RHE). Potentsiaalidel 0,3 - 0,7 V kulges kaheelektroniline protsess H₂O₂ tekkeni, 0,3 V madalamatel potentsiaalidel redutseerus peroksiid edasi. Potentsiaalil 0 V oli üleminevate elektronide arv $n \approx 4$, sellest potentsiaalilt algas ka H₂O₂ redutseerumiskõver hapnikuvabas lahuses. Cu adaatomite kiht elektroodil inhibeeris hapniku redutseerumisreaktsiooni peaaegu täielikult. See näitab, et hapniku redutseerumisel on väga oluline sobiva konfiguratsiooniga adsorptsioonitsentrite olemasolu elektroodi pinnal. Ilmselt adsorbeerub O₂ molekul kahele Au naaberaatomile (vt silla mudel), Cu adaatomid blokeerivad need tsentrid.

Adzic jt on uurinud spetsiifiliselt adsorbeerunud anioonide mõju hapniku redutseerumisele Au(100) tahul [48,49], eesmärgiga selgitada välja inhibeerimise mehhanism. Bromiidioonide adsorptsioon ($\theta_{Br}=0,5$) nihutab O₂ redutseerumise lainet 0,3 V võrra negatiivses suunas. Protsess algab 0,1 M HClO₄ lahuses alles nendel potentsiaalidel, kus adsorbeerunud bromiidioonide kiht muutub ebakorrapäraseks ja kattedkraad väheneb [49]. Kiht on korrastatud ja elektroodi pind täielikult blokeeritud potentsiaalide vahemikus 0,3 kuni 0,66 V (NHE). See on kooskõlas ka spektroskoopiliste mõõtmistega, kus kasutati röntgenhajutamist pinnal.

Maruyama jt on uurinud hapniku elektrokeemilist redutseerumist kullal 0,5 M H₂SO₄ lahuses CF₃CF₂CH₂OH juuresolekul [50] ning Nafion[®]-kilega kaetud kuldelektroodil [51]. Võrdluskatsetes katmata polükristalse kuldelektroodiga saadi Tafeli tõusuks potentsiaalide vahemikus 0,25-0,7 V (RHE) -0,102 V/dec [51] ja -0,113 V/dec [50]. Tõusu väärtuse suurenemist potentsiaalidel alla 0,2 V seostatakse pinna blokeerimisega reaktsiooni käigus tekkiva H₂O₂ poolt [50,51]. Koutecky-Levichi sõltuvuste analüüsil saadi, et potentsiaalidel alla 0,2 V üleminevate elektronide arv hapniku molekuli kohta suurenes [50]. I_d/I_r vs $\omega^{-1/2}$ sõltuvuse graafikutel esines positiivne tõus potentsiaalidel $E < 0,2$ V (RHE), mis näitab, et

vaheühendina moodustuv H_2O_2 redutseerub madalamatel potentsiaalidel edasi. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ lisand põhjustas kuni kontsentratsioonini 0,01 M kineetilise voolu suurenemist elektroodil, kontsentratsiooni edasisel kasvamisel hakkas vool vähenema. Voolu kasvu seostatakse O_2 suurema lahustuvusega elektroodil adsorbeerunud alkoholikihis, edasist kahanemist aga reaktsioonitsentrite blokeerumisega Au pinnal [50]. Nafion[®]-i kiht elektroodil reaktsiooni kineetikale olulist mõju ei avaldanud [51].

1.3.4. Hapniku redutseerumine kulla nanoosakestega modifitseeritud elektroodidel

Sarapuu jt on uurinud O_2 redutseerumise kineetika sõltuvust elektroodile aurustatud kulla kogusest (st tekkiva kile paksusest) õhukeste kullakiledega kaetud klaassüsinikelektroodidel 0,5 M H_2SO_4 -s [24]. Õhukeste kilede käitumist võrreldi kompaktsel kullaga. Leiti, et kile paksus mõjutab O_2 redutseerumise kineetikat vaid vähesel määral. On avaldatud ka hulgaliselt töid hapniku redutseerumise kohta nanostruktuursetel kuldelektroodidel [52-64]. Ohsaka jt uurisid hapniku redutseerumist erinevatele substraatidele elektrokeemiliselt sadestatud kulla nanoosakestel. Substraatidena kasutati polükristalset kulda, GC, HOPG ning Au(111) tasandit [52-58]. Leiti, et kompaktsel kuldelektroodile elektrosadestatud kulla nanoosakesed on väga aktiivsed O_2 redutseerumisel happelises keskkonnas [52,53]. Ometi, täheldatud elektrokatalüütilise efekti füüsikaline alus on siia maani vaidluse all.

Erisuguste Au nanoosakestega modifitseeritud elektroodidel toimuvat redutseerumisprotsessi on uuritud ka neutraalsetes ja leeliselistes lahustes [56-59,63,64]. O_2 redutseerumise elektrokatalüsaatoriks 0,1 M NaOH lahuses on kasutatud vesi-õli mikroemulsioonis valmistatud kulla nanoosakesi [63]. Hernández jt määrasid Au nanoosakeste struktuuri, uurides pinnastruktuurist sõltuvate elektrokeemiliste reaktsioonide käitumist. HO_2^- iooni tekkimine hapniku redutseerumisreaktsiooni lõpp-produktina laias potentsiaalide vahemikus näitas, et Au nanoosakeste pinnal olid eelistatult (111) ja (110) orientatsioon, kuid (100) alad praktiliselt puudusid [64]. Varasemates Paliteiro jt töodes on O_2 redutseerumist uuritud suhteliselt paksudel Au kiledel leeliselises lahuses [65,66].

On uuritud ka booriga dopeeritud teemant-elektroodidele (BDD) sadestatud kulla nanoosakeste (GNP) elektrokatalüütilisi omadusi hapniku redutseerumisel [60,62]. Zhang

jt väitsid, et O₂ redutseerumise kiirus BDD-le elektrosadestatud GNP-del on 20 korda suurem kui kompaktsel kuldelektroodil [60]. GNP-sadestatud BDD kiled näitasid kõrgemat elektrokatalüütilist aktiivsust ka 0,1 M NH₄OH/NH₄Cl lahuses (pH = 9,5) [61]. Sama tendentsi täheldati ka vaakum-aurustatud Au nanoosakestega BDD elektroodidel [62].

1.4. Hapniku redutseerumise redokskatalüütilise tsükli mudel

Järgnevas elektrokeemilis-keemilisel (EC) mehhanismil põhinevas teoreetilises mudelis eeldatakse, et toimub pöörduv redoksreaktsioon, kus esimeses astmes moodustub kinooni radikaalioon [13],



mis edasi reageerib keemiliselt molekulaarse hapnikuga vastavalt reaktsioonile:



kus k_c on keemilise reaktsiooni kiiruskonstant. Moodustunud superoksiidioon võib edasi redutseeruda



või disproporsioneeruda:



Eeldatakse, et reaktsioonid (33) ja (34) on kiired võrreldes reaktsiooniga (32). Difusioonivoog elektroodi pinnale peab olema võrdne reaktsiooni kiirusega pinnal. Võrrandi (32) jaoks avaldub kiirus:

$$v = k_c \Gamma_{Q^{\bullet-}} C^{\sigma} \quad (35)$$

Seega,

$$k_m(C^b - C^\sigma) = k_c \Gamma_{Q^{\cdot-}} C^\sigma \quad (36)$$

kus ν on keemilise reaktsiooni (32) kiirus, $\Gamma_{Q^{\cdot-}}$ onokino radikaaliooni pindkontsentratsioon, k_m massiülekanne kiiruskoefitsient ja C^b ning C^σ on O_2 kontsentratsioon vastavalt lahuses ja pinnalähedases kihis. Massiülekanne koefitsient pöörleva ketaselektroodi korral avaldub [67]:

$$k_m = 0,62D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (37)$$

Võrrandist (36) saame:

$$C^\sigma = \frac{k_m}{k_c \Gamma_{Q^{\cdot-}} + k_m} \quad (38)$$

Kuna reaktsioonid (33) ja (34) on tunduvalt kiiremad kui (32), võib voolutiheduse j avaldada kujul:

$$j = -2Fk_c \Gamma_{Q^{\cdot-}} C^\sigma = -\frac{2Fk_c k_m \Gamma_{Q^{\cdot-}} C^b}{k_c \Gamma_{Q^{\cdot-}} + k_m} \quad (39)$$

Siin eeldatakse, et tegemist on hapniku kaheelektronilise redutseerumisega. Seega võib Koutecky-Levichi võrrandi antud mehhanismi korral avaldada järgmiselt:

$$\frac{1}{j} = -\frac{1}{2Fk_c \Gamma_{Q^{\cdot-}} C^b} - \frac{1}{2Fk_m C^b} = -\frac{1}{2Fk_c \Gamma_{Q^{\cdot-}} C^b} - \frac{1}{j_{dl}} \quad (40)$$

kus j_{dl} on piirilise difusioonivoolu tihedus. Miinusmärk võrrandis viitab sellele, et tegemist on elektrokeemilise redutseerumisega. Võrrandi (40) võib avaldada pöörleva elektroodi jaoks järgmiselt:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{2Fk_c\Gamma_{Q^{\bullet-}}C^b} - \frac{1}{2F0,62D^{2/3}v^{-1/6}C^b w^{1/2}} \quad (41)$$

kus ω on antud rad s^{-1} . Ainus kineetiline parameeter, mida saab K.-L. sõltuvusest määrata on $k_c\Gamma_{Q^{\bullet-}}$. Voolu sõltuvust potentsiaalst saab kindlaks teha kasutades voolu funktsiooni $j/(j_{dl}-j)$, kus $j_D = 2Fk_m C^b$ ja $j = 2Fk_c\Gamma_{Q^{\bullet-}}C^\sigma$. Võrrandite (39) ja (40) abil saame avaldada voolu funktsiooni:

$$\frac{j}{j_{dl} - j} = \frac{k_c\Gamma_{Q^{\bullet-}}}{k_m} \quad (42)$$

Võrrand (42) näitab, et voolu funktsioon sõltub radikaali pindkontsentratsioonist ning see avaldub järgmiselt:

$$\ln\left(\frac{j}{j_{dl} - j}\right) = \ln\left(\frac{k_m}{k_c}\right) + \ln\Gamma_{Q^{\bullet-}} \quad (43)$$

Keemilise reaktsiooni kiiruskonstandi (k_c) saame arvutada, kui on teada kinooni radikaaliooni pindkontsentratsioon. Selleks, et vastava mehhanismi kohaselt määrata voolu sõltuvust potentsiaalst, peab arvutama kinooni radikaali pindkontsentratsiooni sõltuvuse potentsiaalst. Seda saab teha, võttes arvesse, et järgmiste reaktsioonide:



standardpotentsiaalid on vastavalt $E_{Q/Q^{\bullet-}}^0$ ja $E_{Q^{\bullet-}/Q^{2-}}^0$. Summaarne reaktsioon avaldub:



Selle reaktsiooni standardpotentsiaal on E^0 , mis on seotud $E_{Q/Q^{\bullet-}}^0$ ja $E_{Q^{\bullet-}/Q^{2-}}^0$ järgmiselt:

$$E^0 = (E_{Q/Q^{\bullet-}}^0 + E_{Q^{\bullet-}/Q^{2-}}^0) / 2 \quad (47)$$

Modelleerimise eesmärgil on sobilik defineerida:

$$\Delta E = E_{Q^{\bullet-}/Q^{2-}}^0 - E_{Q/Q^{\bullet-}}^0 \quad (48)$$

kuna ΔE võib siduda vastava voltamperomeetrilise piigi laiusega poole kõrguse peal. Eeldatakse, et adsorbeerunud kinooni kiht käitub ideaalselt, so pinnaga seotud molekulide vahel puudub vastastoime. Lähtudes Nernsti võrrandist, saab avaldada erinevas vormis kinoonide pindkontsentratsioonide sõltuvuse potentsiaalid:

$$\Gamma_Q = \Gamma_{Q^{\bullet-}} e^{f(E - E_{Q/Q^{\bullet-}}^0)} \quad (49)$$

$$\Gamma_{Q^{2-}} = \Gamma_{Q^{\bullet-}} e^{-f(E - E_{Q^{\bullet-}/Q^{2-}}^0)} \quad (50)$$

kus $f = F/RT$. Lihtsuse mõttes antakse kõik potentsiaalid E^0 suhtes, so Q/Q^{2-} paari standardpotentsiaali suhtes. Võrranditest (47) ja (48), võib $E_{Q/Q^{\bullet-}}^0$ ja $E_{Q^{\bullet-}/Q^{2-}}^0$ potentsiaalid avaldada kujul:

$$E_{Q/Q^{\bullet-}}^0 = E^0 - \Delta E / 2 \quad (51)$$

$$E_{Q^{\bullet-}/Q^{2-}}^0 = E^0 + \Delta E / 2 \quad (52)$$

Tingimustes, kus pinnal oleva kinooni hulk on konstantne, saame:

$$\Gamma_Q + \Gamma_{Q^{\bullet-}} + \Gamma_{Q^{2-}} = \Gamma_T \quad (53)$$

kus Γ_T on kinooni summaarne pindkontsentratsioon. Võrranditest (49) ja (41) saame:

$$\Gamma_T = \Gamma_{Q^{\bullet-}} e^{f(E-E^0)} + \Gamma_{Q^{\bullet-}} + \Gamma_{Q^{\bullet-}} e^{-f(E-E^0)} \quad (54)$$

ja kinooni radikaaliooni pindkontsentratsiooni sõltuvus potentsiaalst avaldub:

$$\Gamma_{Q^{\bullet-}} = \frac{\Gamma_T}{1 + e^{f(E-E^0)} e^{(f/2)\Delta E} + e^{-f(E-E^0)} e^{(f/2)\Delta E}} \quad (55)$$

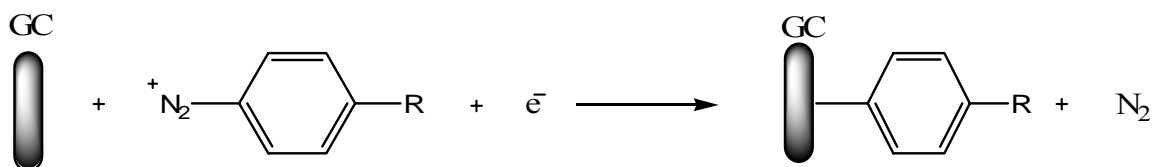
Võrrand (55) vastab oodatud tingimustele, so kui $\Gamma_{Q^{\bullet-}} \rightarrow 0$, siis $E \rightarrow \pm\infty$ ja mingil potentsiaalil peaks $\Gamma_{Q^{\bullet-}}$ omama maksimaalset väärtust. Piigi potentsiaal (E_p) leiti diferentseerides võrrandit (55). Siit järeldub, et maksimum ($d\Gamma_{Q^{\bullet-}}/dE=0$) esineb potentsiaalil E^0 , so piigi potentsiaal vastab Q/Q^{2-} redokspaari standardpotentsiaalile ($E_p=E^0$). Võrrandist (43) võib näha, et sellel potentsiaalil läbib voolu funktsioon $j/(j_{dl}-j)$ samuti maksimumi. Võrrandeid (40) ja (55) kasutati voolu potentsiaalst sõltuvuse simulatsioonil. Sel teel saab määrata hapniku redutseerumise kineetilisi parameetreid, kasutades mittelineaarset regressioonanalüüsi.

1.5. Süsinikelektroodide pinna modifitseerimine diasooniumisoola redutseerumise meetodil

Süsinikelektroodide pinda modifitseeritakse mitmesugustel eesmärkidel, põhiliselt selleks, et tõsta nende elektrokatalüütilist aktiivsust praktilist huvi pakkuvates elektrokeemilistes protsessides [68]. Modifitseeritud süsinikmaterjale kasutatakse laialdaselt ka elektroanalüütilistel mõõtmistel, eelkõige biosensorites. Kõige enam on süsiniku pinda modifitseeritud elektrokeemilise ja keemilise oksüdatsiooni teel. Sellega kaasneb elektroodide pindkihi keemilise koostise muutus, mida iseloomustab oluliselt suurem hapnikkusisaldavate funktsionaalrühmade arv. Kahjuks pole oksüdatsiooni teel võimalik saada soovitud omadustega pindu, sest moodustuvate funktsionaalrühmade tüüp ja pindkontsentratsioon võivad varieeruda laiades piirides. Sageli on probleemiks

oksüdatiivselt eeltöödeldud süsinikelektroodide stabiilsus. See avaldub näiteks elektrokatalüütilise aktiivsuse ajalises languses.

Suhteliselt uue ja väga perspektiivse meetodina on kasutatud süsinikmaterjalide pinna modifitseerimiseks diasooniumisoolade elektrokeemilist redutseerumist [69]. See meetod seisneb järgnevas (vt. skeem 3): esimeses staadiumis redutseeritakse vastav diasooniumkatioon ning moodustub väga aktiivne arüülradikaal, mis teises staadiumis seondub kovalentselt süsinikelektroodi pinnaga ning moodustub C-C side. Meetodit on väga lihtne teostada ja sel viisil saab modifitseerida ka metallelektroode ning pooljuhte (Si, GaAs) [70].



Skeem 3. Süsinikelektroodide pinna modifitseerimine diasooniumisoola redutseerumise meetodil.

Enamasti viiakse elektroodide modifitseerimine läbi atsetonitriili keskkonnas, aga selleks võib kasutada ka happelist lahust (näiteks 0,1 M H₂SO₄). Elektroodide pinna täielikuks katmiseks võib hoida elektroodi mõnisada mV diasooniumsoola redutseerumise piigist katoodsemal potentsiaalil (hoidmisaeg kuni 10 min). Diasooniumsoola kontsentratsioon on enamasti vahemikus 0,5 – 10 mM. Pinna modifitseerumisest annab tunnistust potentsiaali skaneerimisel esineva voolupiigi kiire vähenemine järgnevatel tsüklitel. Meetodi üheks puuduseks on see, et pole võimalik täpselt kontrollida pinnaga seotud modifikaatori hulka (st samades tingimustes teostatud pinna modifitseerimine võib anda erineva modifikaatori pindkontsentratsiooni).

Teatud juhtudel võib esineda polükihi teke [71]. Kuni 1,5 nm paksuste kilede moodustumine on detekteeritud aatomjõumikroskoobi abil. Pinna modifitseerumist soodustab see, et arüülradikaal tekib vahetult pinnal ja suhteliselt positiivsetel potentsiaalidel ning redutseerub elektrokeemiliselt alles kõrgematel negatiivsetel potentsiaalidel vastavaks arüülaniooniks ja need pinnaga ei seondu.

Seda, et arüülradikaal on tõepoolest pinnaga seotud on võimalik näidata mitmesuguste elektrokiivsete modifikaatorite abil (näiteks nitrobenseeni nitrorühma redutseerumine). Samuti saab kasutada mitmeid pinnauurimismeetodeid (IP- ja Raman-spektroskoopia, röntgenfotoelektronspektroskoopia jt) modifitseeritud pindühendite identifitseerimiseks.

Tugeva (kovaalentsel) sideme teket modifikaatori ja pinna vahel tõendab ka see, et modifikaator jääb pinnale ka peale pikaajalist töötlemist ultrahelivannis [11]. Sonikeerimine kordamööda mitmetes orgaanilistes solventides (ACN, DMF, DMSO, etanool, jt) ei muuda modifitseeritud elektrodide elektrokeemilist käitumist ja need võivad seista õhu käes stabiilsena kuude vältel. Alles abrasiivne töötlemine liivapaberiga võimaldab kovaalentselt seotud modifikaatori pinnalt eemaldada.

HOPG korral on leitud, et ääretsentritele seonduvad radikaalid paremini kui põhitasandile. Arvatakse, et radikaalid seonduvad esmalt pinna defektidele. Seejärel võivad uued radikaalid seondueda juba pinnal olemas olevatele molekulidele. Aatomjõumikroskoopilised uuringud on näidanud, et sellisel viisil moodustunud kile pole kompaktne [71] (st osa alusmaterjalist jääb modifikaatori poolt katmata).

Viis põhilist tegurit määravad kilede struktuuri diasooniumsooladega modifitseerimisel. Need on: modifitseerimisaeg, rakendatud potentsiaal, süsinikmaterjali tüüp, diasooniumisoola keemiline loomus ja selle kontsentratsioon [70].

1.6. Süsiniku nanotorude modifitseerimine nanoosakestega

Heterogeense katalüüsi protsessides katalüsaatorikandjana on viimastel aastatel väga laialdaselt kasutatud ühte uut süsinikmaterjali tüüpi - süsiniku nanotorusid (CNT). Alates süsiniku nanotorude avastamisest 1991. a Iijima poolt [72], said nad väga atraktiivseks uurimisobjektiks. Tänu nende ainulaadsetele struktuursetele, elektroonilistele ning mehaanilistele omadustele on süsiniku nanotorud leidnud potentsiaalset rakendust paljudes nanotehnoloogia valdkondades [73]. Selleks, et optimeerida nanotorude kasutamist erinevates rakendustes, on oluline nende pinna funktsionaliseerimine, mis võimaldab teiste nanostruktuuride kinnitamist nanotorudele. Kuna süsiniku nanotorud on keemiliselt inertsed, siis nende pinna aktiveerimine on põhiline tee nano-klastrite ühendamiseks CNT-

dele. Selleks, et funktsionaliseerida nanotorude pindasid selliste funktsionaalrühmadega nagu hüdroksüül- (-OH), karboksüül- (-COOH) ja karbonüülrühmad (>C=O) kasutatakse mitmesuguseid keemilise töötlemise viise [74]. Need rühmad on vajalikud selleks, et seondada metalliioone nanotorude pinnale. Hiljuti Compton ja tema kaastöötajad andsid ülevaate meetoditest, mida saab kasutada metallide nanoosakestega modifitseeritud nanotorude valmistamiseks ning selliste struktuuride edasisest rakendamisest [76]. On pakutud erinevaid lähenemisi metallide või pooljuhtide klastrite kinnitamiseks nanotorudele. Näiteks Lin jt [77] kasutasid funktsionaliseeritud süsiniku nanotorusid, mis olid modifitseeritud Pd nanoosakestega. Lordi jt [78] kasutasid in situ K_2PtCl_4 redutseerumist ning ioonvahetust Pt-klastrite kinnitamiseks nanotorudele karboksüülrühmade kaudu. Ma jt [79] pakkusid välja meetodi kulla nanoosakeste seondamiseks CNT-de välispinnale, kasutades voluta metallidega katmise meetodit. On avaldatud ka teisi meetodeid, kaasa arvatud Pd, Pt, Ag ja Au nanoosakeste elektrosadestamist ja füüsikalist sorptsiooni eeltöödeldud nanotorudele [80,81].

Kuld on tuntud kui kõige inertsem metall, kuid nanomeetri-suurustele kulla osakestele on omane kõrge katalüütiline aktiivsus [82]. Kulla nanoosakeste (GNP) kinnitamine CNT-de välisseintele nanotoru/nanoosake komposiitmaterjali saamiseks on tänapäeval pälvinud väga suurt tähelepanu [83]. Jiang jt [84] kinnitasid GNP-d lämmastikuga dopeeritud mitmeseinaliste süsiniku nanotorude (MWCNT) külge. Carillo jt [85] kasutasid mitmekihilist polümeerkilet, et vahendada GNP-de kinnitumist MWCNT-dele. Zanella jt [86] teostasid kulla nanoosakeste kinnitamist alifaatsete bifunktsionaalsete tiolidega funktsionaliseeritud MWCNT pinnale, kasutades otsest solvendivaba meetodit. Pindaktiivne aine, naatriumdodetsüülsulfaat (SDS), interakteerub oma hüdrofoobse ahela kaudu MWCNT välisseintega. Niisugune interaktsioon viib SDS-i mittekovalentse adsorptsioonini MWCNT-l. Selle tulemusena nanotorud lahustuvad paremini destilleeritud vees ning nende pinnal tekivad mõned negatiivsed laengud [87]. Käesolevas töös valmistati GNP/MWCNT komposiitmaterjal $HAuCl_4$ redutseerumisel $NaBH_4$ -ga otseselt MWCNT-SDS vesisuspensioonis.

2. PÖÖRLEVA KETASELEKTROODI MEETOD

2.1. Pöörlev ketaselektrood

Viimastel aastakümnetel on pöörleva ketaselektroodi meetod muutunud üheks enamkasutatavamaks meetodiks elektrokeemiliste reaktsioonide mehhanismi ja kineetika uurimisel [88]. Ketaselektrood koosneb isolatsioonimaterjaliga ümbritsetud kettakujulisest elektroodist, mille pöörlemiskiirust ümber telje on võimalik reguleerida. Selle meetodi põhiliseks eeliseks teiste meetodite ees on võimalus kvantitatiivselt eristada voolu kineetilist ja difusioonilist komponenti. Pöörleva ketaselektroodi korral on hüdrodünaamika ja konvektiivse difusiooni võrrandid nõutava täpsusega lahendatavad. Statsionaarse difusiooni korral on aine vootihedus pinnale i esitatav Ficki võrrandiga:

$$i = \frac{D(C^0 - C)}{\delta_d}, \quad (56)$$

kus D on aine difusioonikoefitsient, C^0 – aine kontsentratsioon lahuses, C – aine kontsentratsioon pinna lähedal ja δ_d – difusioonikihi paksus. Piirilise difusioonivoo tihedus i_d avaldub kujul:

$$i_d = \frac{DC^0}{\delta_d}. \quad (57)$$

Kui elektroodi pinnal kaasneb reageeriva osakese muundumisega n elektroni ülekanne, avaldub voolutihedus j piirilise difusioonivoo korral võrrandiga:

$$j_d = nFi_d. \quad (58)$$

Vedeliku laminaarsel voolamisel on difusioonikihi paksus ketaselektroodil esitatav järgmiselt:

$$\delta_d = 1,61D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}, \quad (59)$$

kus ν on lahuse kinemaatiline viskoossus ja ω – ketta pöörlemiskiirus.

Võrrandite (57-59) põhjal saame piirilise difusioonivoolu avaldise ehk Levichi võrrandi:

$$j_d = 0,62nFC^0D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}, \quad (60)$$

mis, arvestades ainsa muutujana pöörlemiskiirust, avaldub

$$j_d = B\omega^{1/2}. \quad (61)$$

See võrrand eeldab, et tegemist on puhtalt difusioonilise limitatsiooniga ja j , $\omega^{1/2}$ -sõltuvus on sirge, mis läbib koordinaatide alguspunkti.

Juhul, kui elektrokeemiline staadium on aeglane, tuleb arvestada nii kineetilist kui ka difusioonilist limitatsiooni. Enamikel juhtudel mõõdetavad voolud alluvad segakineetika seaduspärasustele (massiülekanne ja elektrokeemilise staadiumi kiirused on võrreldavad) ja on vaja arvesse võtta kontsentratsioonipolarisatsiooni. Seda on võimalik teha, kasutades lihtsustatud võrrandit:

$$j_k = \frac{j_d j}{(j_d - j)}, \quad (62)$$

siin j on eksperimentaalselt saadud voolutihedus ja j_k on kineetiline voolutihedus. Samuti võib kasutada võrrandit

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} \quad (63)$$

Ketta voolu seos piirilise difusioonivoolu tihedusega on avaldatav järgmiselt:

$$j = j_d \frac{C^0 - C}{C^0}. \quad (64)$$

Esimest järku pöördumatu reaktsiooni puhul on kineetilise voolu tihedus esitatav valemiga:

$$j_k = nFkC^0, \quad (65)$$

kus k on heterogeense laenguülekanne kiiruskonstant vastaval potentsiaalil.

Eelnevatest valemitest saab tuletada Koutecky-Levichi võrrandi:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}}. \quad (66)$$

Seega, teostades mõõtmisi mitmetel elektroodi pöörlemiskiirustel ning ekstrapoleerides $1/j$, $1/\omega^{1/2}$ - teljestikus saadud sirged lõpmatu pöörlemiskiiruseni ($1/\omega^{1/2} = 0$), saame määrata kineetilised voolutihedused sõltuvalt elektroodi potentsiaalilt. Seost (66) saab esitada ka kujul:

$$j = \frac{nFkC^0}{1 + k\delta_d/D} \quad (67)$$

Võrrand (67) annab võimaluse määrata, millal on tegemist aeglase laengu- või massiülekandega, seostades kiiruskonstandi k eksperimendi tingimustega. Kui $k\delta_d/D \ll 1$, on tegemist kineetilise limitatsiooniga; kui $k\delta_d/D \gg 1$, on limiteeriv difusiooni staadium. Pöörlevat ketaselektroodi saab kasutada kineetiliste parameetrite leidmiseks, kui $k\delta_d/D < 1$.

2.2.Pöörlev ketaselektrood rõngaga

Pöörleva ketaselektroodi meetodi edasiarenduseks on pöörlev ketaselektrood rõngaga (PKER) [89,90]. See meetod võeti kasutusele 1959. aastal [91]. Meetodi põhiliseks eeliseks on see, et sellega saab kvantitatiivselt detekteerida kettal tekkivaid vaheühendeid või saadusi. Valdavalt kasutatakse PKERi meetodit hapniku elektrokeemilise redutseerimise uurimisel [1]. Hapniku redutseerumisel tekib ketaselektroodil vaheühendina vesinikperoksiid ja see detekteeritakse rõngal. Rõngaselektroodi potentsiaal valitakse selliselt, et rõngal kulgev protsess oleks difusiooniliselt limiteeritud. See on vajalik tingimus vaheühendi kvantitatiivseks detekteerimiseks. Rõnga ja ketta voolude suhte (I_R/I_D) teoreetiline väärtus on määratud elektroodide raadiustega (vt skeem 4). Seda nimetatakse kogumise efektiivsuseks (N) ja selle väärtust saab arvutada järgmisest valemist [67]:

$$N = 1 - F\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) + \beta^{\frac{2}{3}}[1 - F(\alpha)] - (1 + \alpha + \beta)^{\frac{2}{3}} \left\{ 1 - F\left[\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)(1 + \alpha + \beta)\right] \right\} \quad (68)$$

$$\text{kus } \alpha = \left(\frac{r_2}{r_3}\right)^3, \quad \beta = \frac{r_3^3}{r_1^3} - \frac{r_2^3}{r_1^3} \text{ ja}$$

$$F(\theta) = \left(\frac{r_3}{4\pi}\right) \ln \left\{ \frac{\left(1 + \theta^{\frac{1}{3}}\right)^3}{1 + \theta} \right\} + \frac{3}{2\pi} \arctan \left(\frac{2\theta^{\frac{1}{3}} - 1}{3^{\frac{1}{2}}} \right) + \frac{1}{4}$$

Tavaliselt leitakse N väärtused tabelitest etteantud r_1 , r_2 ja r_3 väärtuste korral, sest $N=f(r_1, r_2, r_3)$. Kvalitatiivselt N alati suureneb, kui ketta ja rõnga vahelise isolatsioonikihi paksus (r_2-r_1) väheneb ja rõnga laius (r_3-r_2) suureneb. N väärtus on sõltumatu elektroodi pöörlemiskiirusest [88].

Skeemil 1 toodud kiiruskonstantide leidmiseks kasutatakse mitut matemaatilist võtet [1]. Lihtsaim neist on Wroblowa meetod, kus on jäetud arvestamata molekulaarse hapniku adsorptsiooni-desorptsiooni staadium [5]:

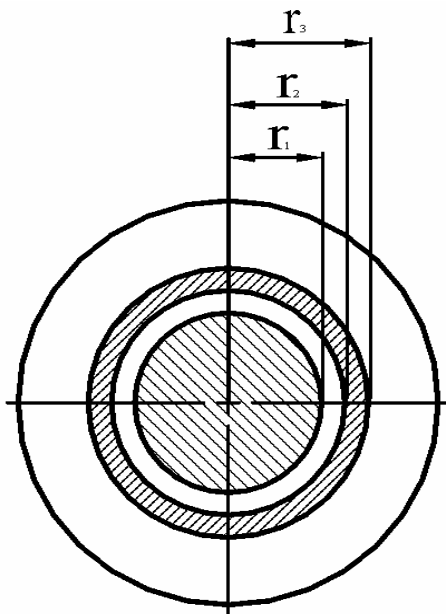
$$\frac{NI_D}{I_R} = 1 + \frac{2k_1}{k_2} + A + \frac{k_6}{Z\omega^{\frac{1}{2}}} \times A \quad (69)$$

kus $A = \left(\frac{2k_1}{k_2 \times k_5} \right) (k_{-2} + k_3 + k_4) + \frac{(2k_3 + k_4)}{k_5}$ ja $Z = 0,62D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}}$

Kahjuks pole sellel meetodil võimalik kõiki kiiruskonstante eraldi leida. Järjestikuse O_2 redutseerumise mehhanismi korral ($k_I=0$) analüüs oluliselt lihtsustub:

$$\frac{NI_D}{I_R} = 1 + \frac{(2k_3 + k_4) + \left(\frac{k_6}{Z\omega^{\frac{1}{2}}} \right) (2k_3 + k_4)}{k_5} \quad (70)$$

Kinoonidega modifitseeritud elektroodide korral on asjakohane kasutada PKER andmete analüüsil võrrandit (70) [18].



Skeem 4. Pöörlev ketaselektrood rõngaga.

3. EKSPERIMENDI METOODIKA

Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate mõõtmiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi ning pöörlev ketaselektrood rõngaga meetodeid. Pöörleva ketta seade EDI 101 oli varustatud süsteemiga CTV101 (Radiometer), mis võimaldas kontrollida pöörlemiskiiruse konstantsust. Pöörlev ketaselektrood rõngaga seade AFMSRXE oli varustatud pöörlemist reguleeriva seadmega MSRX (Pine Instrument Company). Antud töös kasutati järgmisi elektroodi pöörlemiskiirusi: 360; 610; 960; 1900; 3100; 4600 p min⁻¹. Hapniku elektrokeemilise redutseerumise mõõtmised viidi läbi potentsidünaamilisel meetodil. Tsüklilised voltamperogrammid O₂-vabas lahuses registreeriti potentsiaali laotuskiirusel 100 mV s⁻¹.

Mõõtmised teostati viiekaelalises klaasist mõõterakus, mille ruumala oli 100 cm³. Iga katseseeria eel pesti rakku kontsentreeritud väävelhappe ja vesinikperoksiidi seguga ning loputati mitu korda Milli-Q veega.

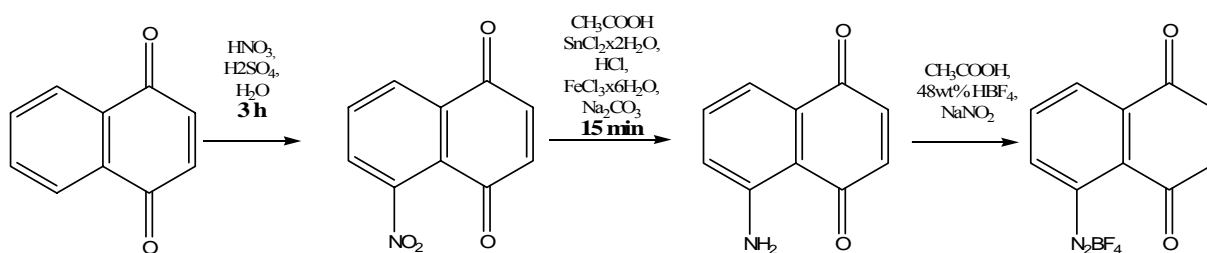
Modifitseerimiseks kasutati klaassüsinikelektroodi pindalaga 0,196 cm², kõrgorienteeritud pürolüütilisest grafiidist elektroodi pindalaga 0,196 cm², kuldelektroodi pindalaga 0,196 cm² ja klaassüsinikelektroodi kuldrõngaga, pindalad vastavalt 0,164 cm² ja 0,037 cm² ning kogumise efektiivsus $N=0,23$. Elektroodide tööpinda lihviti peene liivapaberiga (P600 ja P1200) ja poleeriti 1 µm ja 0,3 µm osakeste läbimõõduga alumiiniumoksiidi pulbritega (Buehler) ühtlase läike saavutamiseni. Seejärel puhastati elektroode ultrahelivannis (Branson 1510) Milli-Q vees 5 min.

Käesolevas töös kasutati klaassüsiniku pinna modifitseerimiseks naftokinooniga diasooniumisoola elektrokeemilist redutseerumist [69] ning süsiniku nanotorudele seondatud kulla nanoosakeste (GNP/MWCNT) füüsikalist adsorptsiooni. Töös kasutatud diasooniumsool oli sünteesitud 1,4-naftokinoonist (Fluka). 1,4-naftokinoon-5-diasooniumtetrafluoroboraadist valmistati 1 mM lahus 0,1 M tetrabutüülammoonium tetrafluoroboraadi (TBABF₄, Fluka) atsetonitriilses lahuses. Mitmeseinalised süsiniku nanotorud (MWCNT, >95%, diameeter 30±10 nm, pikkus 5-20 µm) olid sünteesitud NanoLab. Inc.-i poolt (Brighton, MA, USA). Naatriumdodetsüülsulfaat (SDS) ja HAuCl₄×3H₂O olid kommertsiaalselt päritolu (Aldrich). Töös kasutati 5% Nafioni lahust madalates alkoholides (Aldrich).

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi 0,1 M KOH ning 0,5 M H₂SO₄ lahuses pöörleva ketaselektroodi meetodil. Kõigi vajalike lahuste valmistamisel kasutati Milli-Q vett (Millipore, Inc.). Töölahused valmistati KOH (Aristar[®], BDH) tablettidest ning H₂SO₄-st (96%, Merck). Lahuste deaereerimiseks kasutati argooni (99,999%, AGA). Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate mõõtmiseks küllastati lahus hapnikuga (99,999%, AGA).

Võrdluselektroodiks oli küllastatud kalomelelektrood, edaspidi on töös potentsiaalid antud selle suhtes. Abielektroodiks oli Pt-traat või Pt-plaat, abielektroodiruum oli töölahusest eraldatud klaasfiltriga. Elektroodide polariseerimiseks kasutati Autolab PGSTAT10 (Eco Chemie B. V.) potentsiostaati ning selle töö juhtimiseks General Purpose Electrochemical System (GPES) tarkvara.

3.1. 1,4-naftokinoon-5-diasooniumtetrafluoroboraadi süntees



Skeem 5. 1,4-naftokinoon-5-diasooniumtetrafluoroboraadi kolme-etapiline süntees.

5-nitro-1,4-naftokinoon [92]

Termomeetri ja magnetsegajaga varustatud kolme kaelaga 250 ml kolvis jahutati kuni 5 °C-ni 35 ml hapete segu: HNO₃ (11 massi%), H₂SO₄ (85 massi%) ja H₂O (4 massi%). Sinna lisati 5,0 g (0,03 mol) 1,4-NQ ning jäeti segama kolmeks tunniks toatemperatuuri juures. Reaktsioonisegu lisati tilkhaaval kolmekaelalisse veega (350 ml) täidetud kolbi, millest sadenes produkt välja. Segu jäeti segama veel pooleks tunniks. Tekkinud kollane sade filtreeriti, pesti veega ja 50%-lise metanooli vesilahusega (10 g) ning kuivatati vaakumis. Produkt (saagis 90%, T_s = 160 °C) analüüsiti IP spektroskoopia abil (lisa 1).

5-amino-1,4-naftokinoon [93,94]

3,30 g (0,016 mol) 5-nitro-1,4-NQ lahustati 57,75 ml äädikhappes. 16,5 ml konts. HCl-s lahustatud 16,5 g (0,073 mol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oli lisatud reaktsioonisegusse 70 °C juures, mida segati 15 minuti jooksul 100 °C juures ning jahutati kuni 0 °C-ni. Seejärel lisati 495 ml vett. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lisati segamisel. Reaktsioonisegu neutraliseeriti (pH→5) 0,1 M Na_2CO_3 vesilahusega. Suspensioon ekstraheeriti dikloroetaaniga. Produkt (saagis 70%, $T_s = 180$ °C) analüüsiti IP spektroskoopia ja TMR abil (lisad 2, 3).

1,4-naftokinoon-5-diasooniumtetrafluoroboraat [95]

5-amino-1,4-NQ (5 mmol) lahustati äädikhappes (10 ml), ja sellele lisati 48 massi% fluoroboorhapet (10 ml). Suspensioon jahutati 10-12 °C-ni, kuhu 30-60 minuti jooksul lisati väikestes hulkades hästi pihustatud NaNO_2 (0,6 g, 8 mmol), ning jäeti segama kolmeks tunniks toatemperatuuril. Tekkinud sade filtriti, pesti kolm korda vee, metanooli ja dietüüleetri ja kuivatati. Produkti analüüsiti IP spektroskoopia ja TMR abil (lisa 4).

Tuumamagnetresonantsspektrid mõõdeti spektromeetril Bruker AC 200P (Spectrospin AG, Šveits) TÜ orgaanilise- ja bioorgaanilise keemia instituudi töötajate O. Tšubriku ja A. Bredihhini poolt. Spektri andmed on esitatud ppm skaalas ja sidestuskonstandid on toodud Hz. Enne TMR mõõtmist vakumeeriti proove rõhul ~1mmHg. Sulamistemperatuurid määrati Gallenkamp digitaalse sulamistemperatuuri määramise seadmega. IP spektrid mõõdeti FT IR spektromeetriga Perkin Elmer PC 16. Proovide analüüsimiseks valmistati KBr tabletid.

3.2 GNP/MWCNT-modifitseeritud klaassüsinikelektroodide valmistamine

Enne kasutamist töödeldi süsiniku nanotorud $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1) segus, pidevalt segades 2 h 55 °C juures ning seejärel 3 h 80 °C juures. Saadud suspensioon pesti Milli-Q veega ning kuivatati vaakumis. MWCNT-de funktsionaliseerimist naatriumdodetsüülsulfaadiga teostati vastavalt Zhang'i jt poolt pakutud protseduurile [87]. 1,0 mg MWCNT disperseeriti 1 ml 1%-se SDS vesilahuses (SDS kontsentratsioon oli suurem kriitilisest mitselli moodustumise kontsentratsioonist) ning saadud dispersiooni töödeldi ultrahelivannis 30 min jooksul musta homogeense suspensiooni saamiseni. GNP/MWCNT

komposiitmaterjal valmistati 60 μl 1%-se $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ lahuse lisamisel 2 ml MWCNT-SDS suspensioonile pideval segamisel, millele järgnes 60 μl 0,75% NaBH_4 vesilahuse lisamine. Suspensiooni segati veel 5 min jooksul, filtreeriti filtermembraaniga (0,22 μm , Millipore Inc.), pesti 2 korda Milli-Q veega ning kuivatati õhu käes. 20 μl värskelt valmistatud GNP/MWCNT suspensiooni pipeteeriti klaassüsinikelektroodi pinnale ning kuivatati õhu käes. GNP/MWCNT modifitseeritud elektrood kaeti seejärel 0,5 μm paksuse Nafion kilega, viies 4 μl 0,5% Nafioni etanoolilahuse elektroodi pinnale ja lastes solvendil aurustuda.

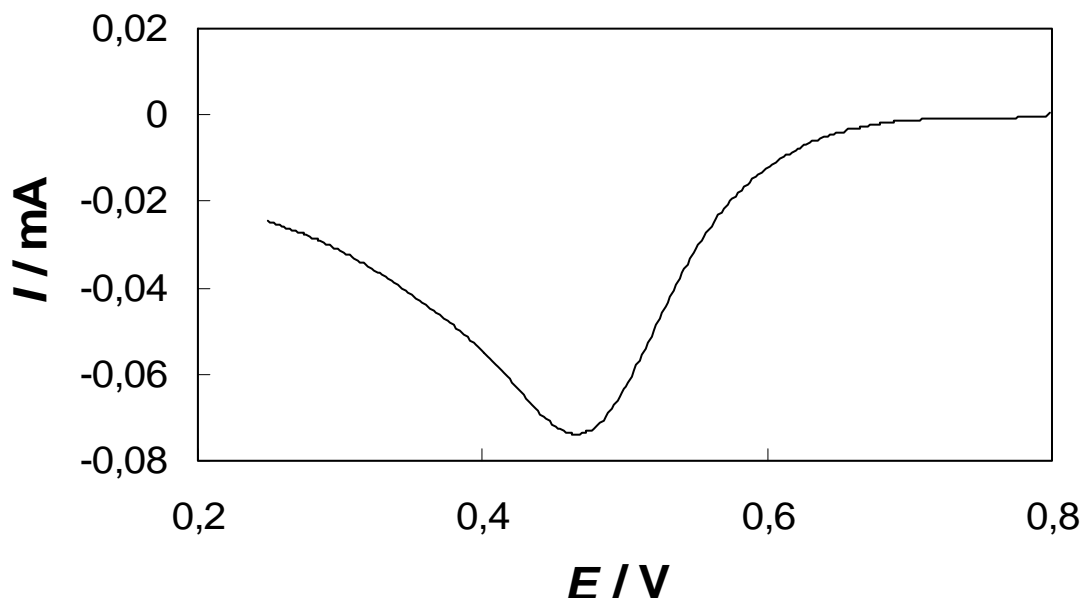
Valmistatud GNP/MWCNT katalüsaatori pinna morfoloogiat uuriti läbiva elektronmikroskoobi (TEM) abil. Mõõtmised teostati Tecnai 12 instrumendiga 120 kV kiirendava pingega juures. Proovid olid valmistatud viies 5 μl GNP/MWCNT suspensiooni formvar/süsinikukilega kaetud vaskvõrgustikule ning kuivatades õhu käes. TEM-mõõtmised viidi läbi Helsingi Tehnoloogiaülikoolis ja mõõtmised teostas dr. Timo Laaksonen.

4. TULEMUSED JA ARUTELU

4.1. Hapniku redutseerumine 1,4-NQ-5-diasooniumtetrafluoroboraadiga modifitseeritud klaassüsinik- ning kõrgorienteeritud pürograafitelektroodidel

4.1.1. Elektroodide pinna modifitseerimine

Hapniku redutseerumisreaktsiooni kiirendamiseks modifitseeriti süsinikelektroodid 1,4-naftokinoon-5-diasooniumtetrafluoroboraadiga. Elektroodide modifitseerimisel kasutati diasooniumsoola elektrokeemilise redutseerumise meetodit. See meetod seisneb järgnevas (vt skeem 3): esimeses staadiumis redutseeritakse vastav diasooniumkatioon ning moodustub väga aktiivne arüülradikaal, mis teises staadiumis seondub kovalentselt süsinikelektroodi pinnaga ning moodustub C-C side. 1,4-naftokinoon-5-diasooniumtetrafluoroboraadiga modifitseerimiseks tsükleeriti elektroode selle soola 1 mM atsetonitriilses lahuses potentsiaalide vahemikus 0,8 kuni 0,2 V, tsükleerimist alustati positiivsemast potentsiaalist. Vastav tsükliline voltamperogramm on esitatud joonisel 1.



Joonis 1. Klaassüsinikelektroodi pinna modifitseerimine 1 mM 1,4-naftokinoon-5-diasooniumtetrafluoroboraadi atsetonitriilses lahuses, mis sisaldab 0,1 M TBABF₄. A=0,2 cm², potentsiaali laotuskiirus 50 mV s⁻¹.

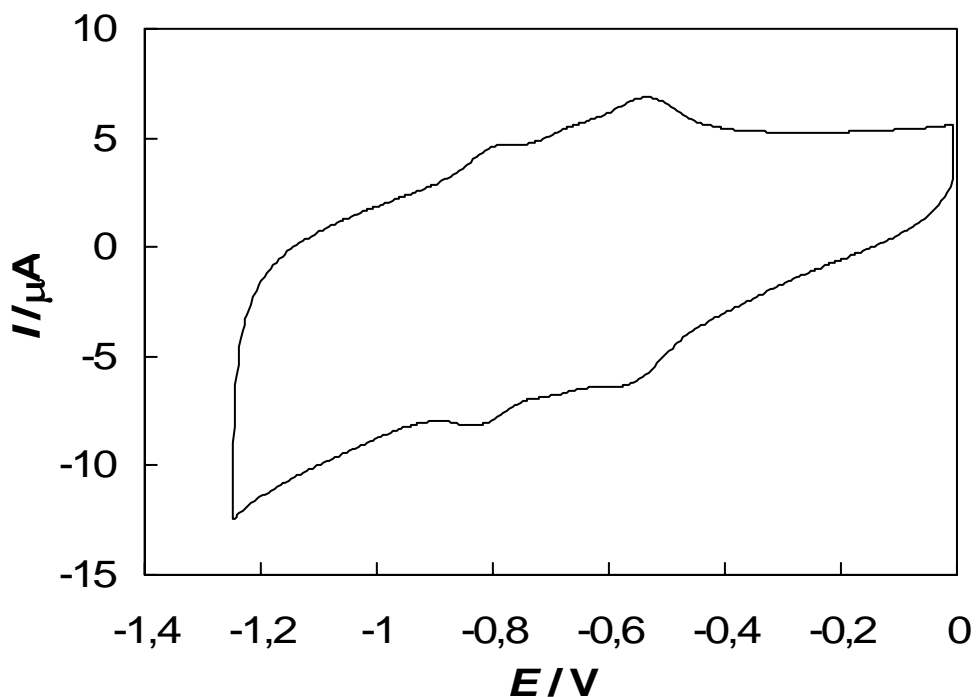
HOPG elektroodi puhul modifikaatori pindkontsentratsiooni suurendamiseks hoiti elektroodi modifitseerimislahuses potentsiaalil 0 V 5 minuti vältel.

Pinna modifitseerimisel toimuvad protsessid on esitatud järgnevalt (vt ka skeem 3):



4.1.2. Naftokinooniga modifitseeritud elektroodide tsüklilised voltamperogrammid

Modifitseeritud elektroodi tsükleeriti argooniga küllastatud 0,1 M KOH lahuses potentsiaalide vahemikus 0 V kuni -1,25 V potentsiaali laotuskiirusel 100 mV s⁻¹. Kokku oli tehtud 25 tsüklit. Naftokinooniga modifitseeritud stabiliseerunud elektroodi tsükliline voltamperogramm on toodud joonisel 2. Joonisel on selgelt näha kaks piikide paari, mis meie arvates vastavad NQ/NQ^{•-} ja NQ^{•-}/NQ²⁻ redoksprotsessidele. Pinnaga seotud naftokinooni redokspotentsiaal leiti olevat -0,683 V.



Joonis 2. Naftokinooniga modifitseeritud klaasüsinikelektroodi tsükliline voltamperogramm argooniga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. Potentsiaali laotuskiirus on 100 mV s⁻¹.

Kinooni pindkontsentratsioon (Γ_Q) leiti vastavalt valemile (73):

$$\Gamma_Q = \frac{Q}{nFA} \quad (73)$$

kus Q on foonivoolu osas korrigeeritud piikidele vastav laengu hulk, A on elektroodi pindala ja n elektronide arv reaktsioonist osavõtva molekuli kohta ($n = 2$). Modifikaatori pindkontsentratsioon leiti olevat ligikaudu $1,8 \times 10^{-10}$ mol cm^{-2} GC korral ning $1,6 \times 10^{-10}$ mol cm^{-2} HOPG korral. Arvutusel on võetud aluseks elektroodi geomeetiline pindala. Varasemad uurimused on näidanud, et sageli on kinooni pindkontsentratsioon suuremgi, kui oleks vaja monokihi moodustumiseks [13]. Seda põhjendatakse sellega, et pindkontsentratsioon sõltub molekuli orientatsioonist, samuti tuleks arvestada pinna karedusfaktorit. Viimane on poleeritud klaassüsiniku korral tavaliselt vahemikus 1,5 kuni 2, mis on kindlaks määratud elektrilise kaksikkihi mahtuvuse alusel [96]. Diasooniumisoola redutseerumisel pole välistatud ka polükihi moodustumine sõltuvalt protsessi läbiviimise tingimustest.

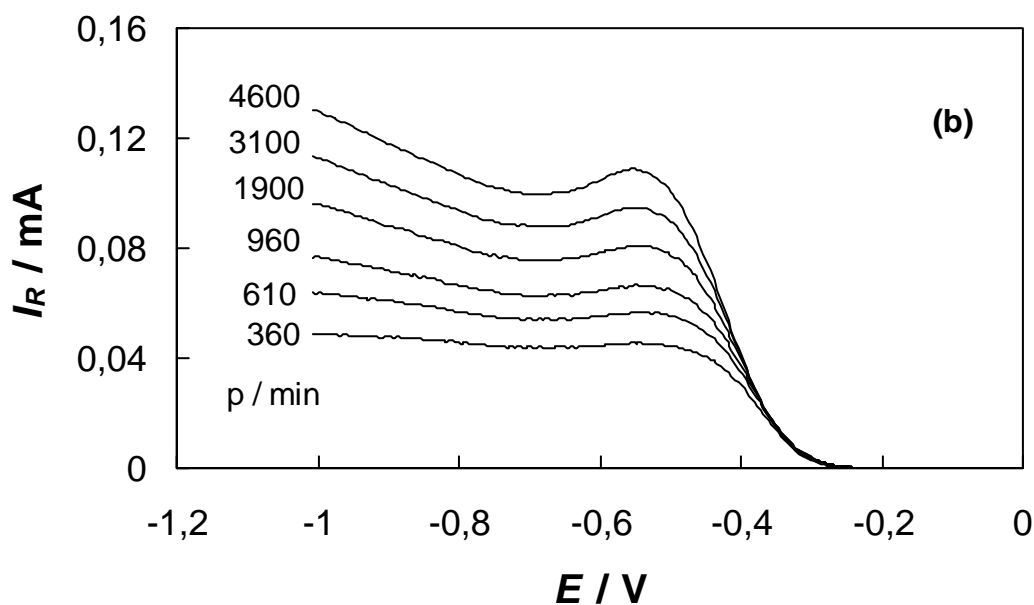
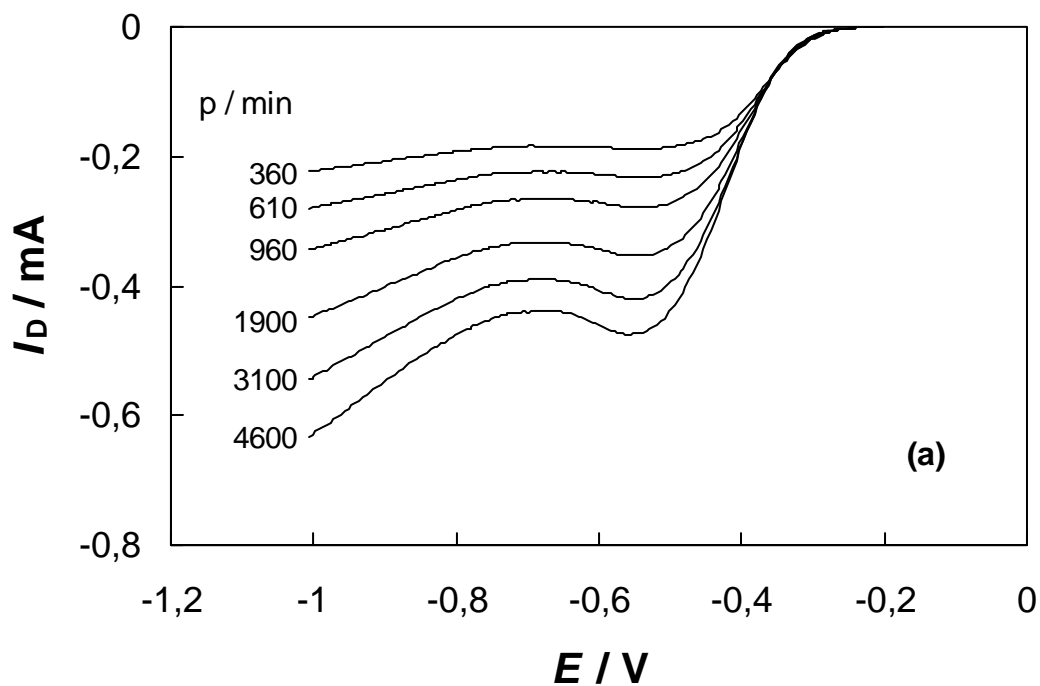
4.1.3. Hapniku redutseerumine naftokinooniga modifitseeritud elektroodidel

Varasemast on teada, et hapniku redutseerumist katalüüsivad ka süsinikelektroodi pinnale spontaanselt tekkinud kinoonsed rühmad [13]. Kahjuks on nende kinoonsete rühmade hulk poleeritud elektroodidel suhteliselt väike ning seetõttu ka elektroodide aktiivsus hapniku redutseerumisel on küllaltki madal. Seetõttu on eellaine voolu maksimum oluliselt madalam võrreldes piirilise difusioonivooluga. Et tõsta elektroodide aktiivsust, modifitseerisime neid naftokinooniga.

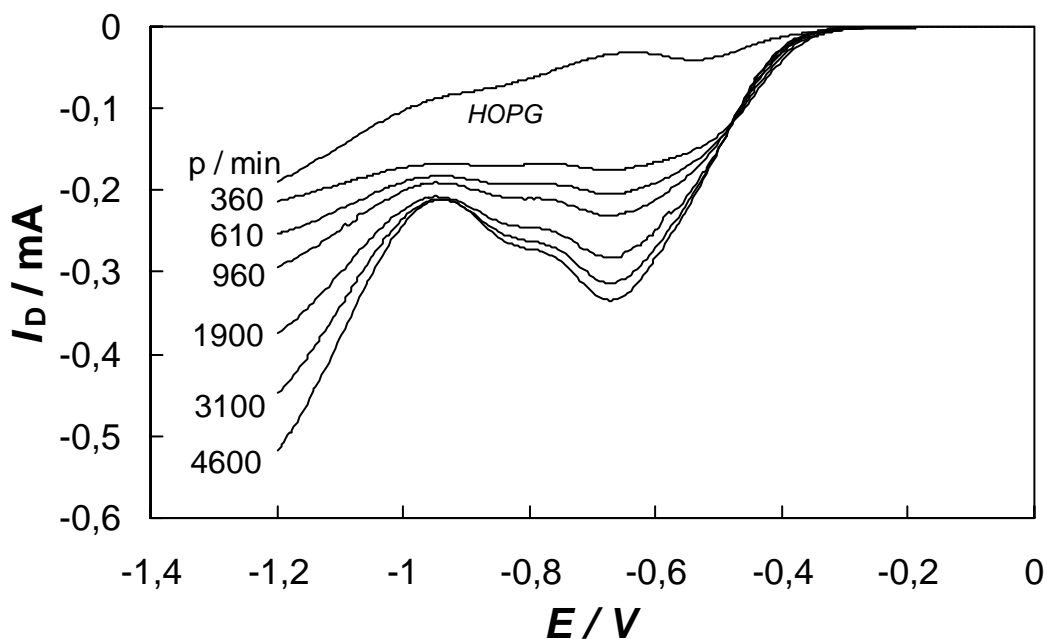
Joonistel 3 ja 4 on toodud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad naftokinooniga modifitseeritud klaassüsinikelektroodil ($\Gamma_{NQ} = 1,8 \times 10^{-10}$ mol cm^{-2}) ning kõrgorienteeritud pürograafitelektroodil ($\Gamma_{NQ} = 1,6 \times 10^{-10}$ mol cm^{-2}) hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. Naftokinooniga modifitseeritud elektroodide elektrokatalüütiline aktiivsus hapniku redutseerumisel on kõrgem kui puhtal GC-l ja HOPG-l. Need andmed on kooskõlas redokskatalüütilise tsükli mudeliga, mis väidab, et hapniku redutseerumise kiirus on sõltuv kinooni radikaalaniooni pindkontsentratsioonist. Seega, kui on toimunud redokspotentsiaali nihkumine positiivses suunas, siis nihkub ka hapniku redutseerumise poollaine potentsiaal positiivsemas suunas, kui reaktsioon (18) on termodünaamiliselt ja

kineetiliselt soodustatud. Kuid positiivne poollainepotentsiaali nihe pole ainus parameeter iseloomustamaks elektroodi elektrokatalüütilist aktiivsust, samuti tuleb arvesse võtta reaktsiooni (32) kiiruskonstanti. Täpsemalt tuleb sellest juttu hiljem.

Joonisel 3a võime näha potentsiaalil ca $-0,55$ V voolu maksimumi, mis on eriti hästi näha suurematel pöörlemiskiirustel. HOPG/NQ elektroodi puhul (joonis 4) esineb voolu maksimum potentsiaalil ca $-0,68$ V. Negatiivsematel potentsiaalidel hakkab vool taas vähenema, see on kooskõlas redokskatalüütilise tsükli mudeliga [13]. Naftokinooniga modifitseeritud klaassüsinikelektroodil võib täheldada voolu olulist tõusu kõrgematel negatiivsetel potentsiaalidel ($E < -0,8$ V). See on seotud klaassüsiniku pinnatsentrite katalüütilise toimega. Elektrokatalüütilise käitumise erinevus nendel potentsiaalidel (vt joonised 3a ja 4) on seotud HOPG oluliselt väiksema aktiivsusega võrreldes GC-ga.



Joonis 3. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad naftokinooniga modifitseeritud klaassüsinikust ketaselektroodil ja vesinikperoksiidi oksüdeerumine kuldrõngal hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses potentsiaali laotuskiirusel 20 mV s^{-1} . Rõnga potentsiaal 0,05 V, rõnga voolu on korrigeeritud algvoolu osas. $\Gamma_{NQ} = 1,8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$. a) ketta voolud, b) rõnga voolud.



Joonis 4. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad naftokinooniga modifitseeritud kõrgorienteeritud pürolüütilisest grafiidist elektroodil hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses potentsiaali laotuskiirusel 20 mV s^{-1} . Võrdluseks on toodud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõver modifitseerimata HOPG puhul kõige madalamal pöörlemiskiirusel.

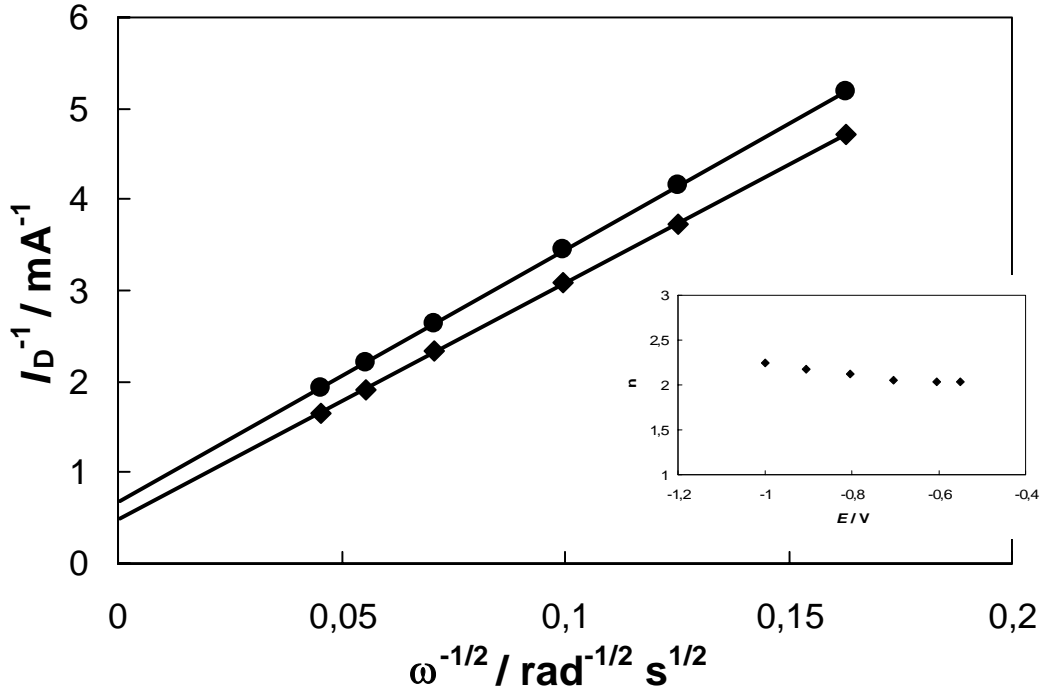
Koutecky-Levichi (K-L) analüüsist ($j^{-1/2}$, $\omega^{-1/2}$ sõltuvus) arvatud üleminevate elektronide arvu n väärtused GC/NQ elektroodi korral on toodud joonisel 5. Joonisel 6 esitatud K-L sirge tõusu võrdlemisel teoreetilise väärtusega leiti, et $n = 2$ (HOPG/NQ korral).

Üleminevate elektronide arv ühe hapniku molekuli kohta on arvatud vastavalt võrrandile:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_{dl}} = -\frac{1}{nFkc_{O_2}^b} - \frac{1}{0.62nFD_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}c_{O_2}^b\omega^{1/2}} \quad (74)$$

kus j_k ja j_{dl} on vastavalt kineetilise ja piirilise difusioonivoolu tihedused; k on hapniku redutseerumise kiiruskonstant, D_{O_2} on hapniku difusioonikoefitsient ($1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [97], $c_{O_2}^b$ on hapniku kontsentratsioon lahuses ($1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) [97] ja v on lahuse viskoossus ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Kõik need andmed on esitatud 0,1 M KOH lahuse kohta. Ekstrapoleerides K-L sõltuvusest saadud sirget potentsiaalil $-0,55 \text{ V}$, saame lõikepunkti nullist erineva I_D^{-1} väärtuse juures, mis näitab, et hapniku redutseerumine GC/NQ

elektroodil toimub segakineetika tingimustes (joonis 5). Telglõigu väärtusest arutati võrrandi (74) alusel kiiruskonstant k , mis GC/NQ elektroodil oli $0,04 \text{ cm s}^{-1}$ ($-0,55 \text{ V}$ juures). K-L sirge poleeritud klaassüsiniku korral ($E = -0,5 \text{ V}$) lõikub y -teljega veelgi kõrgema I_D^{-1} väärtuse juures, kuigi üleminevate elektronide arv on sama ($n = 2$). Seega on ka klaassüsinikelektroodi korral samal potentsiaalil tegemist segakineetikaga, kuid kineetilise komponendi osatähtsus on veelgi suurem [13].

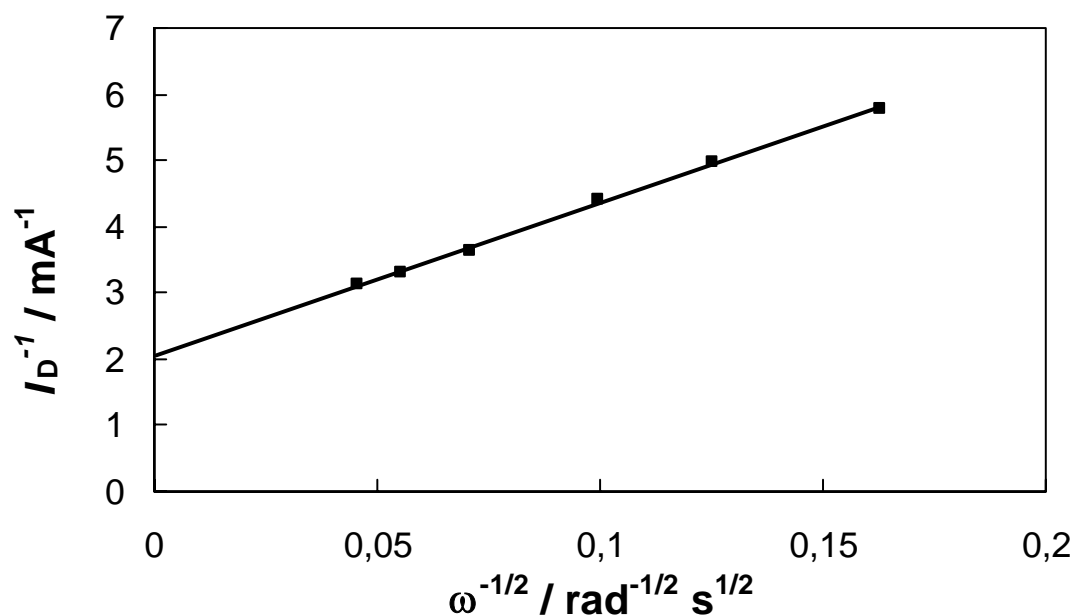


Joonis 5. Koutecky-Levichi sõltuvus hapniku redutseerumisel GC/NQ elektroodil potentsiaalidel $-0,55 \text{ V}$ (●) ja $-1,0 \text{ V}$ (◆) hapnikuga küllastatud $0,1 \text{ M KOH}$ lahuses. Üleminevate elektronide arvu sõltuvust potentsiaalst GC/NQ elektroodi korral on näha sissepaigutatud jooniselt.

Ketta ja rõnga voolu andmeid analüüsiti vastavalt võrrandile:

$$\frac{NI_D}{I_R} = 1 + \frac{(2k_3 + k_4) + (k_6 / Z\omega^{1/2})(2k_3 + k_4)}{k_5} \quad (75)$$

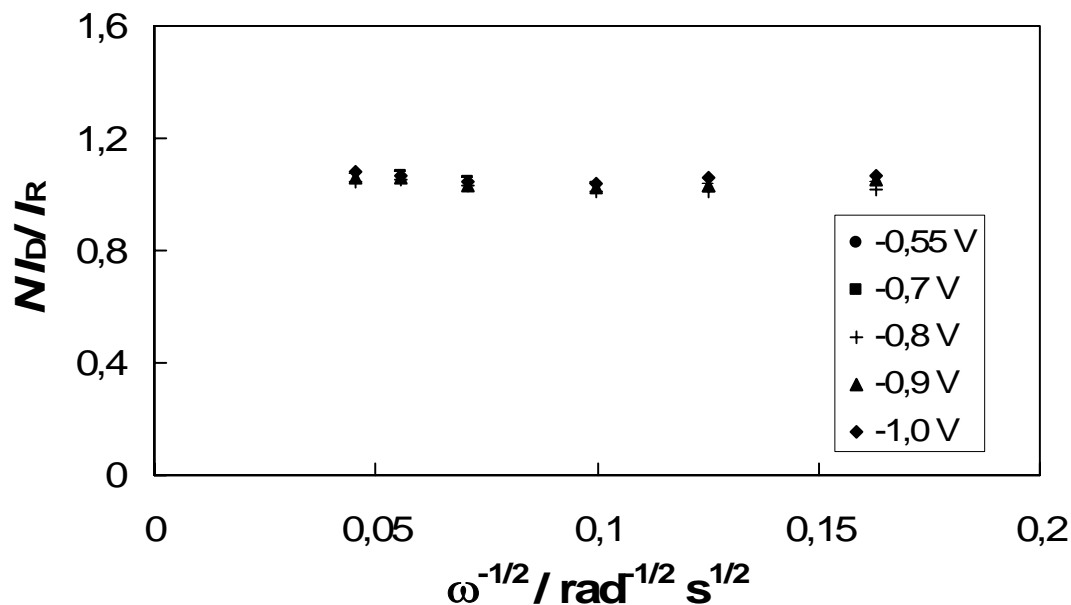
kus N on kogumisefektiivsus, $Z = 0,62D^{2/3} \nu^{-1/6}$ ja kiiruskonstandid k_3 , k_4 , k_5 ja k_6 vastavad HO_2^- edasisele redutseerumisele, katalüütilisele lagunemisele, peroksiidse vaheühendi desorptsioonile ja adsorptsioonile, (vt PKER andmete analüüs Wroblowa meetodil [5]). Siinkohal eeldatakse, et hapniku neljalelektronilise redutseerumise kiiruskonstant $k_l = 0$ (vt skeem 1).



Joonis 6. Koutecky-Levichi sõltuvus hapniku redutseerumisel HOPG/NQ elektroodil potentsiaalil -0,7 V hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.

Joonisel 7 on toodud hapniku redutseerumise NI_D/I_R , $\omega^{-1/2}$ sõltuvus. Jooniselt on näha, et tulemuste hajuvus on väga väike ning seega võib väita, et I_D/I_R väärtused on sõltumatud elektroodi potentsiaalst ning pöörlemiskiirusest. Ekstrapoleerides sirget NI_D/I_R vs $\omega^{-1/2}$ joonisel 7, saame lõikepunkti praktiliselt ühe juures. Ketta ja rõnga andmete analüüs Wroblowa meetodil näitab, et hapniku redutseerumine toimub sel juhul täielikult üle kaheelektronilise reaktsioonitee [5]. Seda kinnitavad ka K-L sõltuvustest arvatud üleminevate elektronide arvu n väärtused (vt joonis 5).

Väga väike negatiivne tõus NI_D/I_R , $\omega^{-1/2}$ sõltuvusel on tingitud peroksiidi mittekvantitatiivsest detekteerimisest kuldrõngal, kuna suuritel pöörlemiskiirustel limiteerib seda osaliselt HO_2^- oksüdatsiooni kineetika [6].



Joonis 7. NI_D/I_R sõltuvus $\omega^{-1/2}$ -st hapniku redutseerumisel 1,4-naftokinooniga modifitseeritud klaassüsinikelektroodil hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.

Peroksiidi tekkimise protsenti kettal (Φ) on võimalik arvutada järgmisest võrrandist:

$$\Phi = \frac{200 \frac{I_R}{N}}{I_D + \frac{I_R}{N}} \quad (76)$$

H_2O_2 moodustumise protsent naftokinooniga modifitseeritud elektroodil oli keskmiselt 98%. Negatiivsematel potentsiaalidel võis täheldada Φ väärtuse langust, mis on tingitud vesinikperoksiidi mittekvantitatiivsest detekteerimisest rõngal [6].

4.1.4. Hapniku redutseerumise kineetiliste parameetrite määramine

Hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid arvutati pinnal kulgeva redoks-katalüütilise tsükli mudeli kohaselt, mille matemaatiline tuletuskäik on toodud peatükis 1.4. [13]. Selle mudeli aluseks on see, et vastavalt elektrokatalüütilise protsessi mehhanismile on kiirust limiteerivaks staadiumiks molekulaarse hapniku keemiline

reaktsioon kinooni radikaalaniooniga (vt reaktsioonid (31)-(33)). Lähtudes redoks-katalüütilise tsükli mudelist, võime kasutada järgmist võrrandit:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{dl}} - \left[2Fc_{O_2}^b k^0 e^{-f\alpha(E-E^0)} + \frac{2Fc_{O_2}^b k_c \Gamma}{1 + e^{f(E-E_{Q/Q^{2-}}^0)} e^{(f/2)\Delta E} + e^{-f(E-E_{Q/Q^{2-}}^0)} e^{(f/2)\Delta E}} \right]^{-1} \quad (77)$$

kus j_{dl} on piirilise difusioonivoolu tihedus; k^0 on heterogeense laenguülekande kiiruskonstant; α on ülekandekoefitsient; E^0 on O_2/HO_2^- redokspaari standardpotentsiaal (-0,065 V vs SHE); k_c on reaktsiooni $Q^{\bullet-} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-} + Q$ kiiruskonstant; Γ on kinooni pindkontsentratsioon; $E_{Q/Q^{2-}}^0$ on Q/Q^{2-} redokspaari standardpotentsiaal; ΔE on $Q^{\bullet-}/Q^{2-}$ ja $Q/Q^{\bullet-}$ standardpotentsiaalide erinevus; $C_{O_2}^b$ on O_2 kontsentratsioon 0,1 M KOH lahuses ($1,2 \times 10^{-6}$ mol cm^{-3} [97]); $f=F/RT$. Põhimõtteliselt võib süsinikelektroodide pinnaga siduda üheaegselt mitmeid kinoonseid ühendeid. Sel juhul on mudeli kasutamine keerulisem, sest tuleb leida kineetilised parameetrid iga kinooni jaoks. Ilmselt pole praktiliselt võimalik määrata kineetilisi parameetreid rohkem kui kahe kinooniga modifitseeritud elektroodide korral (vt kahe kinooni mudel [13]). Ühe kinooniga mudel sobib väga hästi analüüsivaks fenantreenkinooniga (PQ) modifitseeritud elektroode [15]. Kuna hapniku redutseerumisprotsess GC/PQ ja GC/NQ elektroodidel on sarnane, siis on ka selles töös kasutatud kineetiliste parameetrite määramiseks ühe kinooniga mudelit.

Hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid leiti mittelineaarse regressioonanalüüsi abil erinevatel pöörlemiskiirustel saadud j, E kõveratest. Piirilise difusioonivoolu tihedused arvutati hapniku redutseerumise K-L sõltuvustest ja need väärtused loeti fikseerituks analüüsil. Saadud kineetilised parameetrid on toodud tabelis 1, võrdluseks on toodud poleeritud klaassüsiniku [30] ja GC/PQ [15] vastavad parameetrid.

Tabel 1. Hapniku redutseerumise kineetiliste parameetrite võrdlus kinoonidega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\Gamma_{PQ} = 2,1 \times 10^{-10}$ mol cm^{-2} [15] ja $\Gamma_{NQ} = 1,8 \times 10^{-10}$ mol cm^{-2}

Elektrood	$E_{Q/Q^{2-}}^0$ (V)	$10^4 k^0$ ($cm\ s^{-1}$)	α	ΔE (V)	$k_c \Gamma$ ($cm\ s^{-1}$)
GC [30]	-0,516±0,004	7,2±1,9	0,18±0,01	-0,192±0,004	0,025±0,001
GC/PQ [15]	-0,56±0,01	4,7±0,8	0,21±0,01	-0,21±0,01	0,17±0,02
GC/NQ	-0,58±0,01	3,5±0,4	0,26±0,01	-0,31±0,01	0,037±0,002

GC/NQ ja HOPG/NQ mittelineaarsel regressioonanalüüsil arvatud redokspotentsiaalid olid vastavalt -0,58 V ning -0,65 V. Hapnikuvabas lahuses määratud redokspotentsiaalid olid vastavalt -0,683 V ning -0,67 V. Keemilise staadiumi kiirust iseloomustav parameeter $k_c\Gamma$ oli ligilähedane K-L sõltuvusest leitud kiiruskonstandi väärtusega ($k = 0,04 \text{ cm s}^{-1}$).

Kinoonidega modifitseeritud elektroodi redoks-katalüütilise tsükli mudelist [13] tulenevalt võib hapniku redutseerumise aktiivsus suurenda kahe teguri tõttu. Esiteks, mida positiivsem on pinnaga seotud kinooni redokspotentsiaal ($E_{O/O}^0$), seda positiivsematel potentsiaalidel algab kinooni radikaalanioonide teke (31) ning sellega muutub redutseerumisprotsess soodsamaks (termodünaamiline faktor). Teiselt poolt on O_2 redutseerumise kiirus määratud kiiruskonstandi k_c poolt ja mida suurem see on, seda aktiivsem on ka vastav kinoonidega modifitseeritud elektrood (kineetiline faktor). Meie poolt varem väljapakutud mehhanismi kohaselt on kiirust limiteeriv staadium (32). Hapniku redutseerumisreaktsiooni keemilise staadiumi kiiruskonstandi väärtuseks naftokinooniga modifitseeritud elektroodil saadi $2 \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Kui seda võrrelda GC/AQ elektroodi kiiruskonstandiga, mis on $4,7 \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [30], saame teha järelduse, et naftokinooniga modifitseeritud elektroodi korral on keemiline staadium mõnevõrra aeglasem kui antrakinooniga modifitseeritud elektroodil.

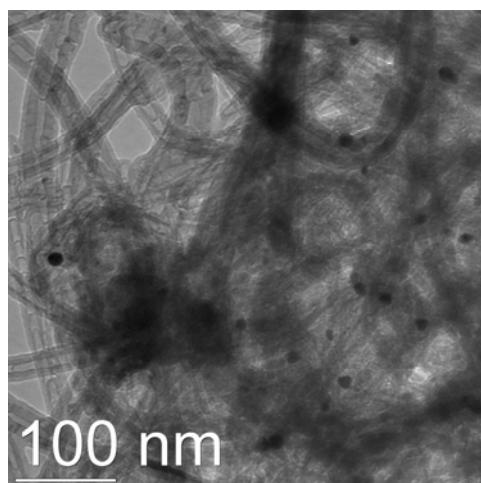
Kineetika analüüs näitas, et GC/NQ elektroodi elektrokatalüütiline aktiivsus hapniku redutseerumisel on kõrgem kui antrakinooniga modifitseeritud elektroodil, kuid madalam võrreldes GC/PQ elektroodiga. Seega on NQ keskmise aktiivsusega hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüsaator.

4.2. Hapniku redutseerumine GNP/MWCNT-ga modifitseeritud elektroodil

4.2.1. GNP/MWCNT kilede pinna morfoloogia

Läbivat elektronmikroskoopiat kasutati süsiniku nanotorude pinnale seondunud kulla nanoosakeste suuruse ning jaotuse hindamiseks. Joonisel 8 on toodud tüüpiline mikrofoto GNP/MWCNT proovidest. TEM mõõtmised näitasid, et kahjuks on kulla nanoosakesed suhteliselt hõredalt jaotunud MWCNT välisseintel. Seda on põhjendatud nõrgema

adhesiooniga kulla ja süsiniku vahel. Ilmneb, et enamus GNP-dest on kinnitunud nanotorude pundarde vahele.

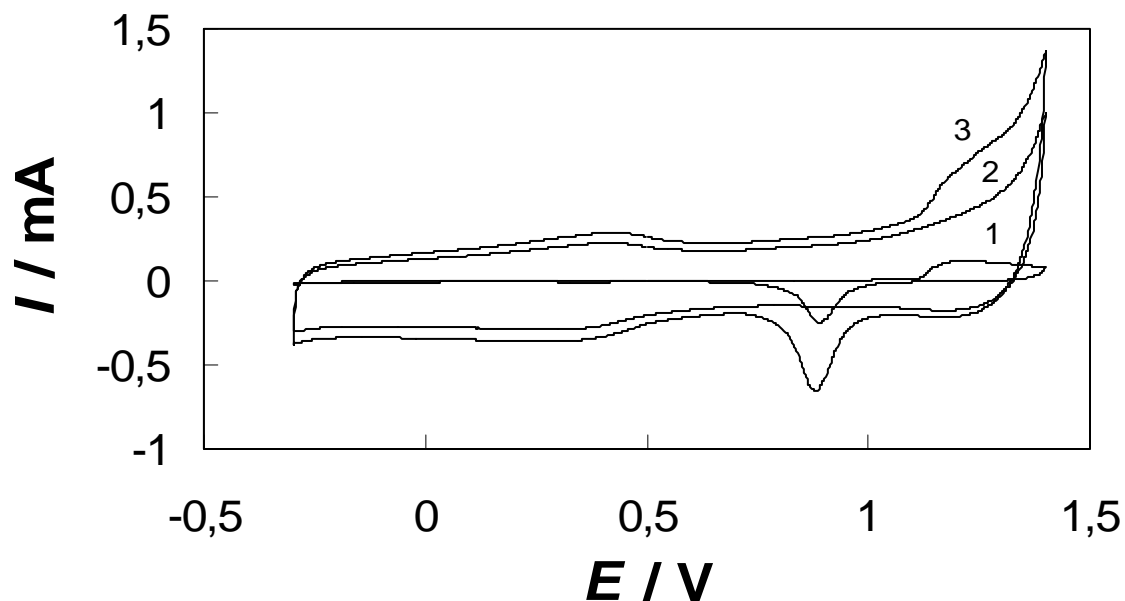


Joonis 8. TEM mikrofoto GNP/MWCNT proovist.

Mikrofotodelt on näha, et Au nanoosakeste suuruse jaotus vastab polüdisperssele süsteemile. Esinevad individuaalsed GNP-d, mis on kinnitunud MWCNT-dele, kuid on olemas ka suuremad aglomeraadid. Sellest võib järeldada, et katalüsaatori valmistamise meetod nõuab täiendavat optimeerimist. Selleks, et saavutada paremat GNP/MWCNT katalüsaatori struktuurset terviklikkust, on edasises töös elektrodid kaetud Nafioni kilega elektrokeemiliste eksperimentide teostamiseks.

4.2.2. GNP/MWCNT-ga modifitseeritud elektrodide tsüklilised voltamperogrammid

GNP/MWCNT-ga modifitseeritud GC elektrodide tsüklilised voltamperogrammid registreeriti O_2 -vabas 0,5 M H_2SO_4 lahuses. CV kõverate võrdlemiseks olid salvestatud ka kõverad modifitseerimata MWCNT ja poleeritud kulla jaoks. Kõik uuritud elektrodid olid kaetud Nafioni kilega (0,5 μm). Nafioni kilega katmine tagab GNP/MWCNT katalüsaatori stabiilsuse. Elektrodide tüüpilised tsüklilised voltamperogrammid on toodud joonisel 9.



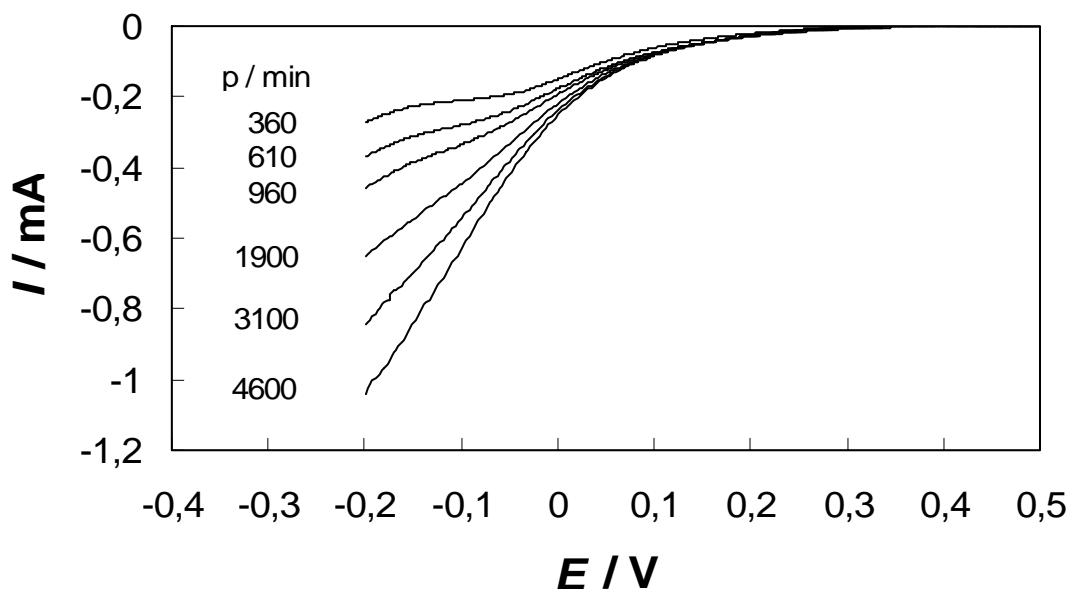
Joonis 9. Poleeritud Au elektroodi (1), MWCNT-ga modifitseeritud GC elektroodi (2) ning GNP/MWCNT-ga modifitseeritud GC elektroodi (3) tsüklilised voltamperogrammid argooniga küllastatud 0,5 M H₂SO₄ lahuses potentsiaali laotuskiirusel 100 mV s⁻¹. Kõik elektroodid olid kaetud Nafioni kilega (0,5 μm).

Jooniselt on näha suurt foonivoolu puhta MWCNT-ga modifitseeritud elektroodidel. See on seotud nanotorukeste suure pindalaga. On märgatav selge piikide paari esinemine ligikaudu 0,4 V juures (joonis 9, kõver 2) ning see võib vastata süsinik-hapnik funktsionaalrühmadele MWCNT-de pinnal. Momendil ei ole täpselt teada, millised funktsionaalsed rühmad vastutavad nähtud kvaasi-pöörduva redoks-käitumise eest, kuid suure tõenäosusega on need kinooni-tüüpi rühmad.

GNP/MWCNT-ga modifitseeritud GC elektroode tsükleeriti 20 korda potentsiaalide vahemikus -0,3÷1,4 V, et saada stabiilseid CV kõveraid. Kulla nanoosakeste tüüpilised tunnused on esitatud joonisel 9 (kõver 3). Halvasti määratletud anoodne piik *ca.* 1,15 V juures ja suur katoode piik *ca.* 0,88 V juures vastavad kulla pindoksiidide tekkimisele ning redutseerumisele. Järsk voolutõus veidi madalamatel potentsiaalidel kui 1,4 V-le vastab protsessidele, mis toimuvad MWCNT-del (joonis 9, kõver 2). GNP-de tõeline pindala (A_r) leiti kasutades kulla pindoksiidi redutseerumiskiigile vastava laengu integreerimisel. Laengutiheduseks, mis vastab oksidi monokihile, võeti 400 μC cm⁻² [98]. GNP-de summaarne pindala ületab elektroodi geomeetrilist pindala ($A=0,196$ cm²) 6 korda. Kompaktse kuldelektroodi karedusfaktor ($f_r=A_r/A$) oli 3,2.

4.2.3. Hapniku redutseerumine GNP/MWCNT-ga modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel

Hüdrodünaamilise voltamperomeetria kõverad hapniku redutseerumisel GNP/MWCNT-modifitseeritud GC elektroodidel on toodud joonisel 10.



Joonis 10. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad GNP/MWCNT-ga modifitseeritud GC elektroodil hapnikuga küllastatud 0,5 M H_2SO_4 lahuses potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s^{-1} . Elektrood oli kaetud Nafioni kilega ($0,5 \mu\text{m}$).

Foonivool on eksperimentaalsetest andmetest maha lahutatud. O_2 redutseerumise laine algab küllaltki positiivsel potentsiaalil ($0,2 \text{ V vs. SCE}$). On märgatav ka voolu platoo, mis esineb madalamatel pöörlemiskiirustel, samas kui kõrgematel ω väärtustel redutseerumisvool järk-järgult suureneb. Hapniku redutseerumise I,E-kõverad on toodud ainult kuni $-0,2 \text{ V}$ -ni, sest sellel potentsiaalil O_2 redutseerumine toimub märgatavalt ka MWCNT-tsentritel. Joonisel 10 esitatud andmed näitavad kulla nanoosakeste tugevat elektrokatalüütilist efekti hapniku redutseerumisel. Üldiseks arvatakse, et kuld ei ole hea katalüsaator sellele reaktsioonile happelises keskkonnas, kusjuures need seisukohad lähtuvad hapniku nelja-elektronilise redutseerumise ülepinge väärtusest (vt. ptk. 1.3.3. kirjanduse ülevaates). Tõepoolest, esineb suur erinevus O_2 redutseerumise poollainepotentsiaali ($E_{1/2}$) ning $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ redokspaari standardpotentsiaali vahel. On kindlaks tehtud, et kuldelektroodidel domineerib hapniku kahe-elektroniline redutseerumine happelises keskkonnas [44]. $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ redokspaari standardpotentsiaal (võrrand 78) on $0,67 \text{ V vs. SHE}$ [1].

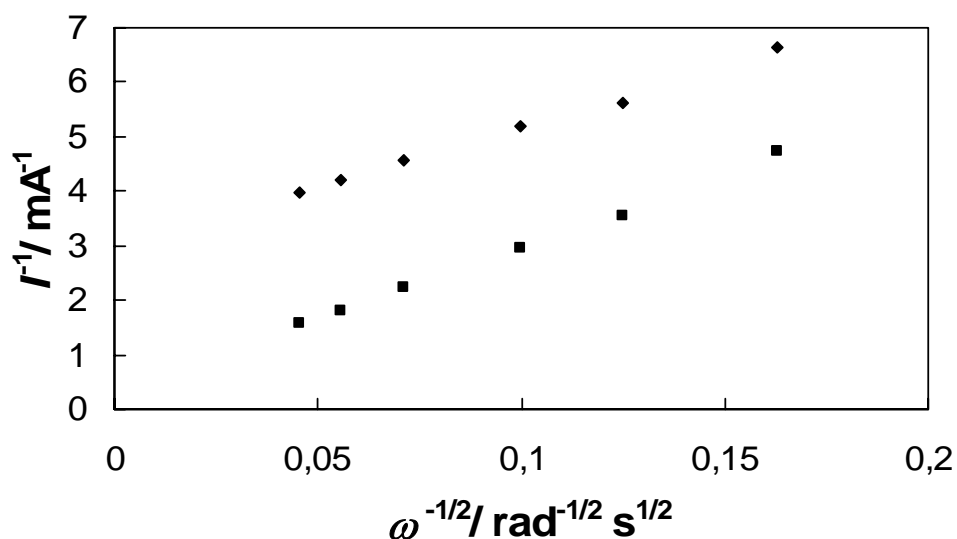


Siingi on ülepinge üle 0,2 V hapniku $2e^-$ redutseerumisel peroksiidini, kuid see ei tähenda, et uuritud kulla nanoosakesi võiks pidada kehvaks elektrokatalüsaatoriks O_2 redutseerumisel happelises keskkonnas.

Pöörleva ketaselektroodiga saadud hapniku redutseerumise andmeid analüüsiti Koutecky-Levichi võrrandi abil [67]:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d} = -\frac{1}{nFAkC_{O_2}^b} - \frac{1}{0,62nFAD_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}C_{O_2}^b\omega^{1/2}} \quad (79)$$

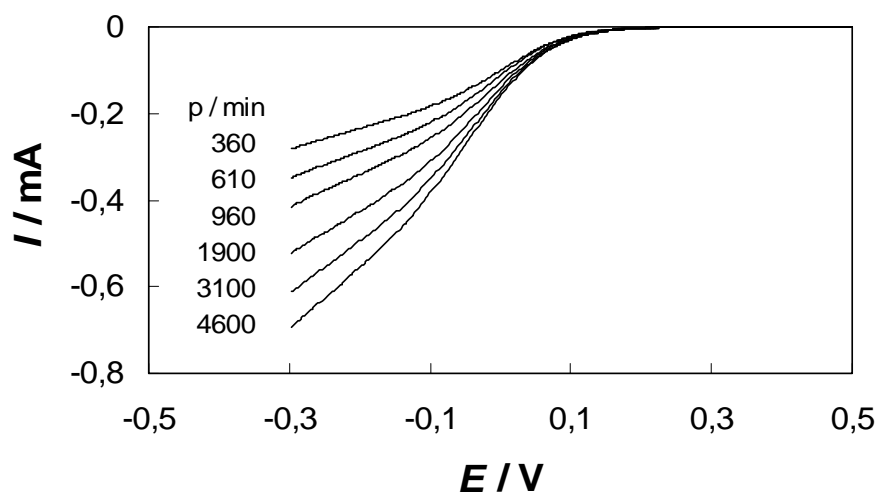
kus I on mõõdetud vool, I_k ja I_d on vastavalt kineetilise ja piirilise difusioonivoolu tugevused, n on üleminevate elektronide arv ühe O_2 molekuli kohta, k on hapniku redutseerumisreaktsiooni kiiruskonstant, F on Faraday konstant (96485 C mol^{-1}), A on elektroodi geomeetiline pindala, ω on elektroodi pöörlemiskiirus, $C_{O_2}^b$ on hapniku kontsentratsioon lahuses ($1,13 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ [99]), D_{O_2} on hapniku difusioonikoefitsient ($1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [99]) ning ν on lahuse kinemaatiline viskoossus ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [100]). GNP/MWCNT modifitseeritud GC elektroodidel toimuva O_2 redutseerumise Koutecky-Levichi sõltuvuse graafikud on toodud joonisel 11.



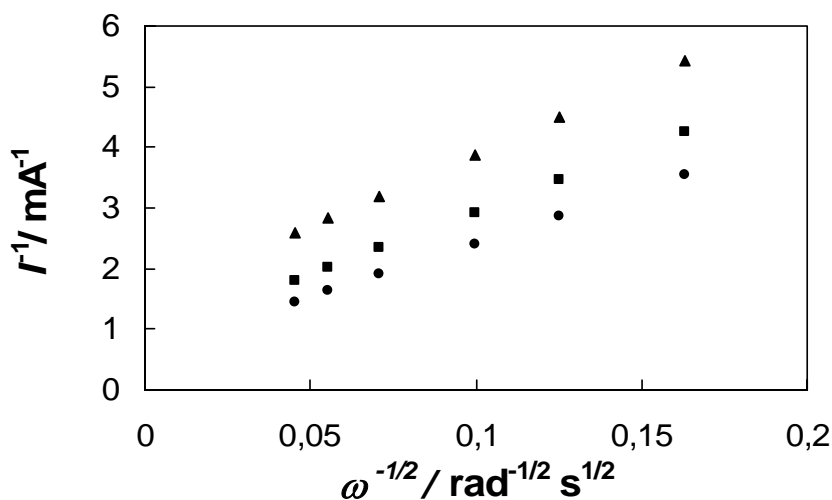
Joonis 11. Koutecky-Levichi sõltuvus hapniku redutseerumisel GNP/MWCNT-ga modifitseeritud GC elektroodil 0,5 M H_2SO_4 lahuses potentsiaalidel 0 V (♦) ja -0,1 V (■).

Üleminevate elektronide arvu n väärtus arvutati võrrandi (79) abil. Uuritud potentsiaalide vahemikus oli n väärtus lähedane kahele, näidates, et hapniku redutseerumine toimub kahe-elektronilisel teel. Ekstrapoleerides K-L sõltuvusest saadud sirget potentsiaalil $-0,1$ V, saame lõikepunkti koordinaatide alguspunktis, mis näitab, et sellel potentsiaalil on protsess massiülekanne poolt limiteeritud.

Võrdluseks on toodud O_2 redutseerumise polarisatsioonikõverad ja Koutecky-Levichi sõltuvused Nafioni kilega kaetud kompaktsel kuldelektroodi korral (joonised 12 ja 13). Madalatel ülepingetel on $n = 2$ ja see kasvab kõrgematel negatiivsetel potentsiaalidel.

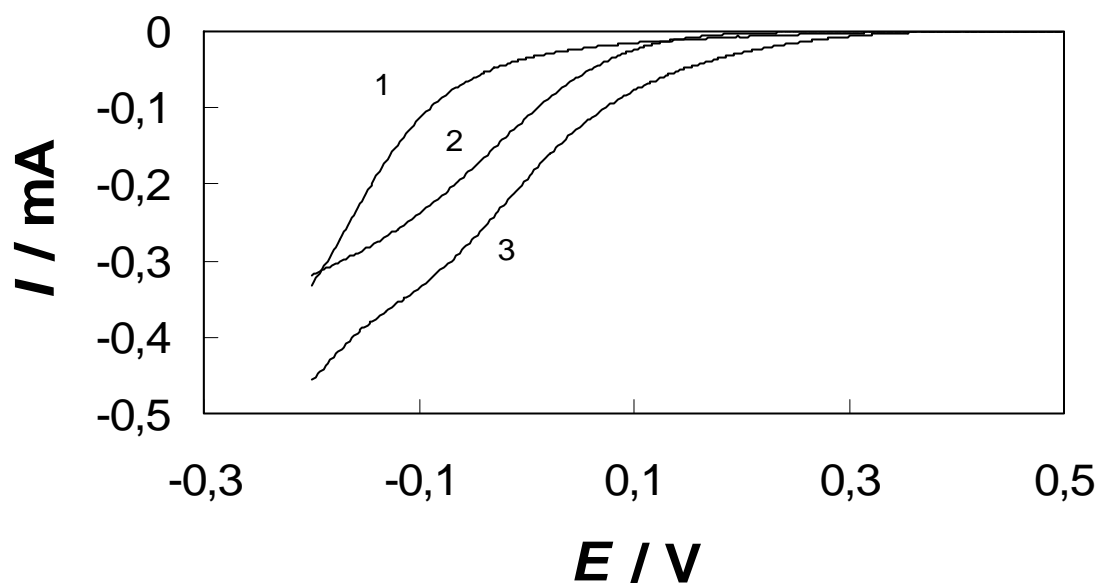


Joonis 12. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad Nafioni kilega kaetud Au elektroodil O_2 -ga küllastatud $0,5$ M H_2SO_4 lahuses potentsiaali laotuskiirusel 10 $mV s^{-1}$.



Joonis 13. Koutecky-Levichi sõltuvus hapniku redutseerumisel poleeritud Au elektroodil $0,5$ M H_2SO_4 lahuses potentsiaalidel $-0,1$ V (\blacktriangle), $-0,2$ V (\blacksquare) ja $-0,3$ V (\bullet).

Kolmel erineval elektroodil toimuva redutseerumisprotsessi võrdlus on esitatud joonisel 14.



Joonis 14. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad MWCNT-ga modifitseeritud GC (1), poleeritud Au (2) ja GNP/MWCNT-ga modifitseeritud GC elektroodidel (3). $\omega = 960 \text{ p min}^{-1}$. Kõik elektroodid on kaetud õhukese Nafioni kilega ($0,5 \text{ }\mu\text{m}$).

Poollainepotentsiaali ($E_{1/2}$) väärtus GNP/MWCNT poolt katalüüsitud O_2 redutseerumisel on nihkunud *ca* 50 mV võrra positiivsematele potentsiaalidele võrreldes poleeritud Au elektroodiga, mis oli kaetud sama paksusega Nafioni kilega (joonis 12, kõverad 2 ja 3). See on oluline efekt, mis näitab GNP/MWCNT-ga modifitseeritud elektroodide märgatavat elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel. Meie tulemused on võrreldavad El-Deab'i ja Ohsaka esitatud tulemustega O_2 redutseerumisel kulla nanoosakestega modifitseeritud kuldelektroodidel happelises keskkonnas [52,53]. Meid huvitavas potentsiaalide vahemikus on modifitseerimata MWCNT pind passiivne O_2 redutseerumisel, kuid redutseerumisvool suureneb potentsiaalidel $E < 0 \text{ V}$ (joonis 14, kõver 1).

On väga oluline interpreteerida saadud elektrokatalüütilist efekti, kuid see on erakordselt keeruline ülesanne ning on lootust, et teoreetiline modelleerimine võiks anda täiendavat informatsiooni mõne nanomeetri suuruste kulla osakeste elektrokatalüütiliste omaduste kohta.

5. KOKKUVÕTE

Käesolevas töös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist naftokinooniga modifitseeritud klaassüsinik- (GC) ning kõrgorienteeritud pürolüütilisest grafiidist (HOPG) elektroodidel leeliselises lahuses ning süsiniku nanotorudele seondatud kulla nanoosakestel (GNP/MWCNT) happelises keskkonnas, kasutades pöörleva ketaselektroodi ja pöörlev ketaselektrood rõngaga meetodeid. Võrdluskatsed teostati ka modifitseerimata GC, HOPG ja Au elektroodidega. Mõõtmised viidi läbi 0,1 M KOH ja 0,5 M H₂SO₄ lahustes.

Klaassüsiniku pinna modifitseerimiseks naftokinooniga kasutati diasooniumisoola redutseerumise meetodit. Töös kasutatud 1,4-naftokinoon-5-diasooniumtetrafluoroboraat sünteesiti 1,4-naftokinoonist. Naftokinooni (NQ) pindkontsentratsioon elektroodil oli suhteliselt madal, sellele vaatamata näitasid naftokinooniga modifitseeritud elektroodid märkimisväärset elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel.

GC/NQ ja HOPG/NQ elektroodide tsüklilistel voltamperogrammidel esines kaks piikide paari, millest esimene vastab NQ/NQ^{•-} ja teine NQ^{•-}/NQ²⁻ redokspaarile. Pinnaga seotud naftokinooni redokspotentsiaalid 0,1 M KOH lahuses olid GC/NQ ja HOPG/NQ elektroodidel vastavalt -0,683 V ning -0,670 V.

Hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid naftokinooniga modifitseeritud elektroodidel arvutati pinnal kulgeva redoks-katalüütilise tsükli mudeli alusel. Naftokinooni radikaaliooni ja molekulaarse hapniku vahelise reaktsiooni kiiruskonstandi (k_c) väärtuseks saadi $2 \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. See on madalam võrreldes pinnaga seotud antrakinooni ja fenantreenkinooni k_c väärtusega 0,1 KOH lahuses.

Pöörlev ketaselektrood rõngaga meetodil määrati vesinikperoksiidi tekkimise protsendimäärad ja naftokinooniga modifitseeritud elektroodi korral jääb see 100 % lähedale.

GNP/MWCNT katalüsaator seondati GC elektroodi pinnale füüsikalise adsorptsiooni teel. Pinna morfoloogia uuringud teostati läbiva elektronmikroskoobi abil. Optimaalsete modifitseerimistingimuste väljaselgitamine nõuab täiendavat uurimist. GNP/MWCNT-ga modifitseeritud elektroodide elektrokatalüütiline aktiivsus hapniku redutseerumisel 0,5 M H₂SO₄ lahuses on oluliselt kõrgem võrreldes MWCNT-ga modifitseeritud GC ja kompaktse Au elektroodidega. Koutecky-Levichi sõltuvusest määrati üleminevate elektronide arv ühe hapniku molekuli kohta ning see oli võrdne kahega laias potentsiaalide vahemikus, mis annab tunnistust sellest, et pinnaga seondatud GNP/MWCNT-ga modifitseeritud elektrood katalüüsib hapniku redutseerumist vesinikperoksiidiks.

6. SUMMARY

Electrocatalytic reduction of oxygen on naphthoquinone and gold nanoparticles modified electrodes

The electrochemical reduction of oxygen on naphthoquinone (NQ) modified glassy carbon (GC) and highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) electrodes in alkaline solution and on gold nanoparticle/multi-walled carbon nanotubes (GNP/MWCNT) modified GC electrodes in acidic media has been studied using the rotating disk and rotating ring-disk electrode (RRDE) methods. Comparative measurements were performed with unmodified carbon electrodes. The electrochemical measurements were carried out in 0.1 M KOH and 0.5 M H₂SO₄ solutions.

NQ was covalently attached to the surface of glassy carbon by the electrochemical reduction of the corresponding diazonium salt. 1,4-NQ-5-diazonium tetrafluoroborate was synthesized from 1,4-naphthoquinone. Even though, the surface concentration of NQ was rather low, the electrodes grafted with naphthoquinone demonstrated high electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction.

An interesting feature of the cyclic voltammetric behaviour of GC/NQ and HOPG/NQ electrodes is the presence of two pairs of CV peaks, which correspond to the NQ/NQ^{•-} and NQ^{•-}/NQ²⁻ redox couples. The redox potentials of surface-bound naphthoquinone in 0.1 M KOH were found to be -0.683 V and -0.670 V for the GC/NQ and HOPG/NQ electrodes, respectively.

The kinetic parameters of O₂ reduction have been calculated following the surface redox catalytic cycle model using the non-linear regression analysis of the current-potential data at different rotation rates. The rate constant (k_c) for the reaction between NQ^{•-} and molecular O₂ was found to be $2 \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, which is lower than that of surface-bound anthraquinone and phenanthrenequinone in 0.1 M KOH.

The percentage yield of peroxide formation was calculated from the RRDE data of O₂ reduction and NQ-modified electrodes showed almost 100% production of peroxide.

The oxygen reduction behaviour of GNP/MWCNT electrodes was compared with that of a bulk gold electrode. Electrochemical studies indicate that the GNP/MWCNT catalyst shows a remarkable electrocatalytic activity towards O₂ reduction in acid media. Optimum modification conditions need to be further studied. It was confirmed by the Koutecky-Levich method of analysis that the reduction of O₂ proceeds by the 2e⁻ pathway.

7. KASUTATUD KIRJANDUS

1. M.R. Tarasevich, A. Sadkowski, E. Yeager, in: B.E. Conway, J.O'M. Bockris, E. Yeager, S.U.M. Khan, R.E. White (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 7, Plenum Press, New York, 1983, p.301.
2. R. Adžić, in: J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.), *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York, 1998, p.197.
3. E. Yeager, *J. Mol. Cat.*, 38 (1986) 5.
4. K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley, New York, 1992.
5. H.S. Wroblowa, Y.-C. Pan, G. Razumney, *J. Electroanal. Chem.*, 69 (1976) 195.
6. C. Paliteiro, A. Hamnett, J.B. Goodenough, *J. Electroanal. Chem.*, 233 (1987) 147.
7. E. Yeager, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 1527.
8. B. Šljukić, C.E. Banks, R.G. Compton, *J. Iranian Chem. Soc.*, 2 (2005) 1.
9. M.S. Hossain, D. Tryk, E. Yeager, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 1733.
10. I. Morcos, E. Yeager, *Electrochim. Acta*, 15 (1970) 953.
11. B. Šljukić, C.E. Banks, S. Mentus, R.G. Compton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6 (2004) 992.
12. K. Vaik, U. Mäeorg, F.C. Maschion, G. Maia, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 5126.
13. K. Tammeveski, K. Kontturi, R.J. Nichols, R.J. Potter, D.J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 515 (2001) 101.
14. K. Vaik, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, *Electrochem. Commun.*, 6 (2004) 1.
15. K. Vaik, A. Sarapuu, K. Tammeveski, F. Mirkhalaf, D.J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 564 (2004) 159.
16. R.J. Taylor, A.A. Humffray, *J. Electroanal. Chem.*, 64 (1975) 63.
17. A.J. Appleby, J. Marie, *Electrochim. Acta*, 24 (1978) 1243.
18. Z.W. Zhang, D.A. Tryk, E.B. Yeager, in *Proc. Workshop on the Electrochemistry of Carbon*, S. Sarangapani, J.R. Akridge, B. Schumm (Eds.), The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, 1984, p. 158.
19. M. Davies, M. Clark, E. Yeager, F. Hovorka, *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959) 56.
20. J. Xu, W. Huang, R.L. McCreery, *J. Electroanal. Chem.*, 410 (1996) 235.
21. A.J. Downard, *Electroanalysis*, 12 (2000) 1085.
22. J. Yang, J.J. Xu, *Electrochem. Commun.*, 5 (2003) 306.

23. S. Cere, M. Vazquez, S.R. de Sa'nchez, D.J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 505 (2001) 118.
24. A. Sarapuu, K. Tammeveski, T.T. Tenno, V. Sammelselg, K. Kontturi, D.J. Schiffrin, *Electrochem. Commun.*, 3 (2001) 446.
25. J. Qu, Y. Shen, X. Qu, S. Dong, *Chem. Commun.*, 1 (2004) 34.
26. S.M. Golabi, J.B. Raoof, *J. Electroanal. Chem.* 416 (1996) 75.
27. A. Salimi, H. Eshghi, H. Sharghi, S.M. Golabi, M. Shamsipur, *Electroanal.*, 11 (1999) 114.
28. A. Sarapuu, K. Helstein, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8 (2005) E30.
29. A. Salimi, C.E. Banks, R.G. Compton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 3988.
30. A. Sarapuu, K. Vaik, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, *J. Electroanal. Chem.*, 541 (2003) 23.
31. M.P. Soriaga, A.T. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2735.
32. P. He, R.M. Crooks, L.R. Faulkner, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 1135.
33. J. Zhang, F.C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, 331 (1992) 945.
34. T. Nagaoka, T. Sakai, K. Ogura, T. Yoshino, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 1953.
35. A. Salimi, M.F. Mousavi, H. Eshghi, H. Sharghi, M. Shamsipur, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72 (1999) 2121.
36. T. Nagaoka, T. Sakai, K. Ogura, T. Yoshino, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 58 (1987) 1823.
37. G.S. Calabrese, R.M. Buchanan, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5786.
38. G.S. Calabrese, R.M. Buchanan, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5594.
39. F. Mirkhalaf, K. Tammeveski, D.J. Schiffrin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6 (2004) 1321.
40. M.-C. Pham, J.-E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.*, 199 (1986) 153.
41. R. Adžić, in: R.E. White, J.O'M. Bockris, B.E. Conway (Eds.), *Modern aspects of electrochemistry*, Vol. 21, Plenum Press, New York, 1990, p.163.
42. R.R. Adžić, S. Strbac, N. Anastasijević, *Mater. Chem. Phys.*, 22 (1989) 349.
43. M. Alvarez-Rizatti, K. Jüttner, *J. Electroanal. Chem.* 144 (1983) 351.
44. S. Strbac, R.R. Adžić, *J. Serb. Chem. Soc.*, 57 (1992) 835.
45. M.A. Genshaw, A. Damjanovic, J. O'M. Bockris, *J. Electroanal. Chem.*, 15 (1967) 163.
46. P. Fischer, J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.* , 112 (1980) 231.
47. T. Abe, Y. Miki, K. Itaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67 (1994) 2075.

48. J.X. Wang, N.S. Marinković, R.R. Adžić, *Coll. Surf., A*, 134 (1998) 165.
49. R.R. Adžić, J.X. Wang, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 4203.
50. J. Maruyama, M. Inaba, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta*, 45 (1999) 415.
51. J. Maruyama, M. Inaba, Z. Ogumi, *J. Electroanal. Chem.*, 458 (1998) 175.
52. M.S. El-Deab, T. Ohsaka, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 288.
53. M.S. El-Deab, T. Ohsaka, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 4255.
54. F. Gao, M.S. El-Deab, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1226.
55. M.S. El-Deab, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A851.
56. M.S. El-Deab, T. Sotomura, T. Ohsaka, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) C730.
57. M.S. El-Deab, T. Sotomura, T. Ohsaka, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) C1.
58. M.S. El-Deab, T. Sotomura, T. Ohsaka, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 29.
59. C.R. Raj, A.I. Abdelrahman, T. Ohsaka, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 888.
60. Y. Zhang, S. Asahina, S. Yoshihara, T. Shirakashi, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 741.
61. Y. Zhang, V. Suryanarayanan, I. Nakazawa, S. Yoshihara, T. Shirakashi, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 5235.
62. I. Yagi, T. Ishida, K. Uosaki, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 773.
63. J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, *J. Electroanal. Chem.* 574 (2004) 185.
64. J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12651.
65. C. Paliteiro, A. Hamnett, J.B. Goodenough, *J. Electroanal. Chem.* 234 (1987) 193.
66. C. Paliteiro, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1633.
67. A.J. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, 1980.
68. R.L. McCreery, in A. Wieckowski (ed.), *Interfacial Electrochemistry*, Dekker, New York, 1999, p. 631.
69. P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 201.
70. J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.*, 34 (2005) 429.
71. P.A. Brooksby, A.J. Downard, *Langmuir*, 20 (2004) 5038.
72. S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
73. M. Meyyappan, *Carbon Nanotubes: Science and Applications*, CRC Press, Moffett Field, 2005.
74. Y. Li, C. Xu, B. Wei, X. Zhang, M. Zheng, D. Wu, P.M. Ajayan, *Chem. Mater.* 14 (2002) 483.
76. G.G. Wildgoose, C.E. Banks, R.G. Compton, *Small* 2 (2006) 182.

77. Y. Lin, C. Cui, X. Ye, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 267.
78. V. Lordi, N. Yao, J. Wei, *Chem. Mater.* 13 (2001) 733.
79. X. Ma, N. Lun, S. Wen, *Diamond Relat. Mater.* 14 (2005) 68.
80. L. Qu, L. Dai, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 16290.
81. B. Xue, P. Chen, Q. Hong, J. Lin, L.T. Kuang, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2378.
82. G.C. Bond, *Gold Bull.* 34 (2001) 117.
83. H.C. Choi, M. Shim, S. Bangsaruntip, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 9058.
84. K. Jiang, A. Eitan, L.S. Schadler, P.M. Ajayan, R.W. Siegel, *Nano Lett.* 3 (2003) 275.
85. A. Carillo, J.A. Swartz, J.M. Gamba, R.S. Kane, *Nano Lett.* 3 (2003) 1437.
86. R. Zanella, E.V. Basiuk, P. Santiago, V.A. Basiuk, E. Mireles, I. Puente-Lee, J.M. Saniger, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 16290.
87. M. Zhang, L. Su, L. Mao, *Carbon* 44 (2006) 276.
88. J.V. Pleskov, V.J. Filinovski, *Vrshajushijsja diskovoj elektrod*, Nauka, Moskva, 1972.
89. M.R. Tarasevich, E.I. Hrusheva, V.J. Filinovski, *Vrshajushijsja diskovoj elektrod s kolcom*, Nauka, Moskva, 1987.
90. W.J. Albery, M.L. Hitchman, *Ring-Disc Electrodes*, Clarendon Press, Oxford, 1971 .
91. A.N. Frumkin, L.N. Nekrasov, *Dokl. Acad. Nauk SSSR*, 126 (1959) 115.
92. H. Koike, A. Fukui, T. Tanaka, Y. Okuda, *Process of the preparation of 5-nitro-1,4-naphthoquinone*, US Patent 3941815 (1976).
93. N.V. Ivashkina, V.S. Romanov, A.A. Moroz, M.S. Shvartsberg, *Bull. Acad. Sci., USSR div. Chem. Sci.*, 33 (1984) 2345.
94. M.C. Pham, B. Piro, E.A. Bazzaoui, M. Hedyatullah, J.C. Lacroix, P. Novak, O. Haas, *Synth. Met.*, 92 (1998) 197.
95. M.F.W. Dunker, E.B. Starkey, G.L. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 2308.
96. E. Lust, K. Lust, A. Jänes, *Acta Comm. Univ. Tartuensis*, 975 (1994) 45.
97. R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, *Electrochim. Acta*, 12 (1967) 287.
98. H. Angerstein-Kozłowska, in: E. Yeager, J.O'M. Bockris, B.E. Conway, S. Sarangapani (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 9, Plenum Press, New York, 1984, p. 15.
99. S. Gottesfeld, I.D. Raistrick, S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1455.
100. D.R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2001.

8. TÄNUAVALDUS

Avaldan tänu Eesti Teadusfondile (grant nr 5831), Euroopa Liidu 6-nda Raamprogrammi projektile Nanostructures for Energy and Chemicals Production “NENA” (lepingu nr NMP3-CT-2004-505906) ja Tartu Ülikooli Sihtasutusele (August Parise stipendiumifond) töö osalise finantseerimise eest.

Väga suur tänu dr Timo Laaksonenile Helsingi Tehnoloogiaülikoolist TEM mõõtmiste läbiviimise eest.

8. LISAD