

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Keemia Instituut
Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

KRISTEL JUKK

**HAPNIKU ELEKTROREDUTSEERUMINE PALLAADIUMI
NANOOSAKESTEST NING MITMESEINALISTEST SÜSINIKNANOTORUDEST
KOOSNEVATEL KOMPOSIITMATERJALIDEL**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: dots. Kaido Tammeveski
Nadežda Aleksejeva, PhD

Tartu 2011

SISUKORD

LÜHENDID	3
SISSEJUHATUS	4
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	5
1.1 Hapniku redutseerumisreaktsiooni mehhanism	5
1.2 Hapniku redutseerumine pallaadiumelektroodidel	6
1.3 Hapniku redutseerumine PdNP/CNT komposiitmaterjalidel	7
1.4 PdNP/CNT komposiitmaterjalide valmistamine	8
2 PÖÖRLEVA KETASELEKTROODI MEETOD	11
3 EKSPERIMENDI METOODIKA.....	13
3.1 PdNP/MWCNT komposiitmaterjalide süntees	13
3.2 Elektrokeemilised mõõtmised.....	14
3.3 Elektronmikroskoopilised uuringud	15
4 TULEMUSED JA ARUTELU	16
4.1 Pinna morfoloogia elektronmikroskoopilised uuringud	16
4.2 Tsükliline voltamperomeetria ja CO oksüdeerimine	18
4.3 Hapniku redutseerumine happelises keskkonnas.....	20
4.4 Hapniku redutseerumine leeliselises keskkonnas	24
KOKKUVÕTE	29
SUMMARY	30
KASUTATUD KIRJANDUS	31

LÜHENDID

CNT	süsiniknanotorud (<i>carbon nanotubes</i>)
CV	tsükliline voltamperomeetria (<i>cyclic voltammetry</i>)
GC	klaassüsinikelektrood (<i>glassy carbon</i>)
MWCNT	mitmeseinalised süsiniknanotorud (<i>multi-walled carbon nanotubes</i>)
PdNP	pallaadiumi nanoosakesed (<i>palladium nanoparticles</i>)
PEMFC	prootonvahetusmembraaniga kütuseelement (<i>proton exchange membrane fuel cell</i>)
PVP	polüvinüülpürrolidoon (<i>polyvinylpyrrolidone</i>)
RDE	pöörlev ketaselektrood (<i>rotating disk electrode</i>)
RHE	pöörduv vesinikelektrood (<i>reversible hydrogen electrode</i>)
SA	eriaktiivsus (<i>specific activity</i>)
SEM	skaneeriv elektronmikroskoopia (<i>scanning electron microscopy</i>)
SWCNT	üheseinalised süsiniknanotorud (<i>single-walled carbon nanotubes</i>)
TEM	läbistuselektronmikroskoopia (<i>transmission electron microscopy</i>)

SISSEJUHATUS

Hapniku elektroredutseerumise reaktsioon omab suurt tehnoloogilist tähtsust nii kütuseelementides kui ka metall/õhk patareides. Hapniku redutseerumine on kineetiliselt limiteeritud katoodreaktsioon, mille tõttu kütuseelemendi efektiivsus on väga madal. Selleks, et parandada reaktsiooni kineetikat, on vaja leida sobiv hapniku redutseerumise reaktsiooni elektrokatalüsaator.

Plaatina on kõige suurema elektrokatalüütilise aktiivsusega metall hapniku redutseerumise reaktsiooni jaoks ning tänapäeva madalatemperatuursetes kütuseelementides kasutatakse peamiselt suurepinnalise süsinikmaterjaliga seondatud plaatina nanoosakesi. Hapniku redutseerumise kineetiliste piirangute tõttu ulatuvad katoodprotsessi ülepingsed põhjustatud kaod tüüpilistes PEMFC töötingimustes 0,3 – 0,4 V-ni. Mitmete aastakümnete jooksul on tehtud põhjalikke uuringuid, et leida hapniku redutseerumiseks kõrgema aktiivsusega elektrokatalüsaatorit kui Pt. Hapniku redutseerumise reaktsiooniks odavama, aktiivsema ja suurema stabiilsusega katalüsaatori otsingud on toonud kaasa arengu Pt sulamite ning Pt-vabade katalüsaatorite uurimises.

Plaatinal ja pallaadiumil on väga sarnased omadused (samasugune tahktsentreeritud kristallstruktuur, sarnane aatomi suurus). Siiski on pallaadiumi hind madalam kui plaatinal ning teda leidub maakoos vähemalt 50 korda rohkem, seega oleks ta suurepärase asendaja Pt-le kütuseelementides katalüsaatorina. Seetõttu uuritakse pallaadiumit kütuseelementides nii Pt sulamina kui ka Pt-vaba katalüsaatorina nii happelises kui ka leeliselises keskkonnas.

Selles bakalaureusetöös uuriti mitmeseinalistele süsiniknanotorudele seondatud pallaadiumi nanoosakeste (PdNP/MWCNT) elektrokatalüütilisi omadusi hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel. Uuritud komposiitmaterjalid valmistati kahel erineval sünteesimeetodil ja magnetrontolmustamise meetodil ning nende elektrokeemilisi omadusi uuriti tsüklilise voltamperomeetria ning pöörleva ketaselektroodi meetoditel. Saadud PdNP/MWCNT komposiitmaterjalide kineetilisi parameetreid võrreldi kompaktses Pd vastavate parameetritega. Katalüsaatorimaterjalide pinna morfoloogiat uuriti läbistuselektronmikroskoobi ning skaneeriva elektronmikroskoobi abil.

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Hapniku redutseerumisreaktsiooni mehhanism

Hapniku redutseerumisreaktsioon kuulub enim uuritud elektrokeemiliste reaktsioonide hulka. Seda on uuritud väga erinevatel elektrodimaterjalidel nagu plaatinal, pallaadiumil, hõbedal, kullal ja mitmetel süsinikmaterjalidel. Hapniku elektrokeemilist redutseerimist mõjutavad elektrodimaterjalide omadused, elektroodi potentsiaal ja lahuse keskkond. Põhimõtteliselt võib hapniku redutseerumisprotsess kulgeda kas otsese nelja- või kaheelektronilise reaktsioonitee kaudu:

1. Otsene neljaelektroniline 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

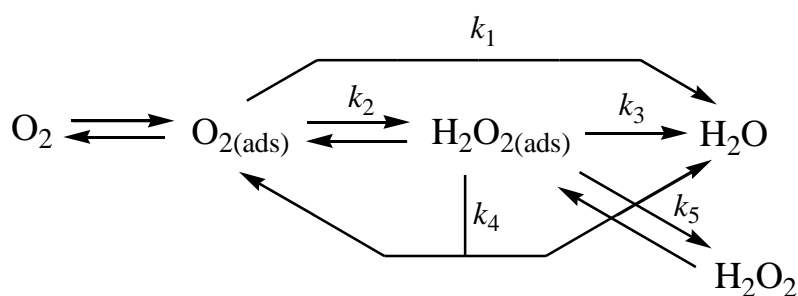


[1-4].

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

Milline reaktsioonimehhanism valdab, sõltub elektrodimaterjalist, potentsiaalist ning elektrolüüdilahuse koostisest [3,4]. Peroksiidsed ühendid tekivad hapniku redutseerumisel

kullal, elavhõbedal ning enamikul oksiididega kaetud metallidest (näiteks Ni, Co), samuti süsinikmaterjalidel. Neljalektroniline redutseerumine on domineeriv platinametallidel ja hõbedal [3]. Leeliselistes lahustes on reaktsioon (3) tavaliselt palju kiirem kui reaktsioon (1). Elektroodil adsorbeerunud lisandid pärsivad mõlemat, kuid tavaliselt rohkem neljalektronilist redutseerumist [2].



Skeem 1. Hapniku redutseerumise lihtsustatud skeem happelises lahuses. k_i on erinevate reaktsiooniteede kiiruskonstandid.

1.2 Hapniku redutseerumine pallaadiumelektroodidel

Plaatinal ning pallaadiumil on sarnased omadused, kuid Pd varud on palju suuremad ning tema hind on ka madalam [5]. Nii happelises kui ka leeliselises lahuses on hapniku redutseerumisreaktsiooni mehhanism Pd pinnal sarnane Pt omaga. Sellel toimub samuti hapniku neljalektroniline redutseerumine veeks [6-8].

Plaatinal ja pallaadiumil on hapniku redutseerumise reaktsioonis metallide hulgas kõige väiksemad ülepinged. Puhta pallaadiumi elektrokatalüütiline aktiivsus happelises keskkonnas on palju madalam kui puhtal plaatinal, mille tõttu teda otseselt kütuseelementides ei kasutata [5]. Pallaadiumi aktiivsust üritatakse suurendada uurides erikujulisi Pd nanoosakesi ning kasutades sulameid [8].

1.2.1 Hapniku redutseerumise reaktsioon happelises keskkonnas

Hapniku redutseerimist Pd elektroodidel on uuritud palju vähem kui plaatinal, kuna pallaadiumil on happelises keskkonnas väiksem elektrokatalüütiline aktiivsus ja stabiilsus [6,8]. Siiski on Pd aktiivsus teistest väärismetallidest (va Pt) happelises lahuses kõrgem.

Pallaadium on anioonide adsorptsioonile tundlikum kui plaatina, kuna pallaadiumi pinna ja anioonide (Cl^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} jt hapnikkuisaldavad ühendid) vahelised interaktsioonid on

tugevamad. Sidumisenergiad hapniku redutseerumisel tekkivate vaheühendite kui ka teiste anioonide (Cl^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} ja HSO_4^-) ning Pd pinna vahel on palju suuremad kui plaatina pinnal. Pallaadiumile tugevalt adsorbeerunud anioonid hõivavad tsentreid, mida vajatakse O_2 adsorptsiooniks ning $\text{O}=\text{O}$ sideme lõhkumiseks, mille tulemuseks happelises keskkonnas on aeglasem hapniku redutseerumise kiirus kui plaatinal [8].

1.2.2 Hapniku redutseerumise reaktsioon leeliselises keskkonnas

Uuringud on näidanud, et pallaadium on leeliselises keskkonnas tunduvalt aktiivsem kui happelises lahuses ning hapniku redutseerimisreaktsiooni aktiivsus on väga lähedane plaatina omale.

Leeliselises lahuses, kus on ainult OH^- anioonid, on anioonide adsorptsioonist põhjustatud inhibeerimise efekt palju väiksem kui happelises lahuses, mille tulemuseks on kõrgem hapniku redutseerumise aktiivsus [8].

Plaatina ja pallaadium on mõlemad leeliselises keskkonnas stabiilsed ning Pt-rühma metallidest on neil kõige kõrgemad hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsused. Hapniku redutseerumise mehhanism on pallaadiumil sama, mis on plaatinal [1,3,7].

1.3 Hapniku redutseerumine PdNP/CNT komposiitmaterjalidel

Üldiselt on Pd-põhistel katalüsaatoritel suuremad osakesed kui Pt-põhistel katalüsaatoritel. Selle tagajärjel on neil väiksem eripind kui Pt-põhistel katalüsaatoritel, mille põhjuseks on ka nende väiksem katalüütiline aktiivsus. Osakeste suurus süsinikkandjal väheneb üldiselt sellises järjekorras $\text{Pt} \rightarrow \text{Pt-Pd} \rightarrow \text{Pd}$ [9-14]. Sõltumata valmistusviisist, metalli osakeste suurus suureneb Pd sisalduse kasvuga katalüsaatoris. Metalli osakeste kasv on eriti märgatav, kui Pd sisaldus on üle 50%. Metalli nanoosakeste erinev jaotumine süsinikmaterjalidel tuleneb erinevatest Pt/C ja Pd/C katalüsaatorite metalli nanoosakeste keskmete kasvamise mehhanismidest [5].

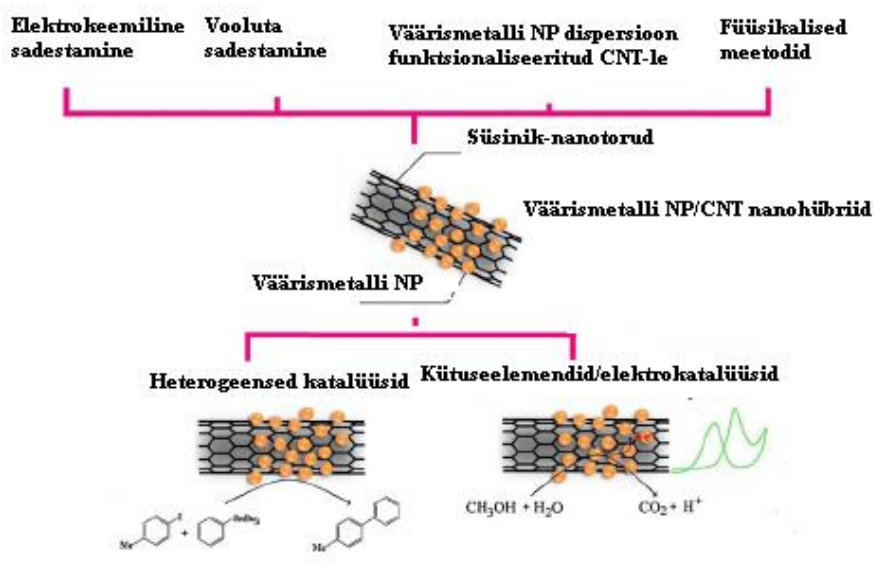
Seega on Pd-põhiste katalüsaatorite uuringute eesmärgiks arendada sünteesimeetodeid, mis suurendaksid Pd eripinda [5,15,16].

1.4 PdNP/CNT komposiitmaterjalide valmistamine

Alates süsiniknanotorude avastamisest Iijima poolt on neid intensiivselt uuritud ning nad on leidnud laialdaselt tähelepanu oma kasutusvõimaluste pärast, kuna neil on suurepäraseid omadused: kõrge eripind, suur elektronjuhtivus, väljapaistev keemiline ja elektrokeemiline stabiilsus, ühedimensionaalne torujas struktuur jne [17,18].

Väärismetallide nanoosakestest ning CNTdest koosnevad nanohübridid on uut laadi komposiitmaterjalid, mis edukalt integreerivad mõlema materjali unikaalsed omadused ja ilmutavad mõningaid uusi funktsioone, mis on põhjustatud CNTde ja väärismetallide nanoosakeste omavahelistest mõjudest. Seetõttu on süsiniknanotorudele seondatud väärismetalli nanoosakeste nanohübridid huvi pakkunud mitmetes valdkondades, aga eriti heterogeenses katalüüsis ja kütuseelementides.

Väärismetalli nanoosakestest-süsiniknanotorudest nanohübridide valmistamiseks on välja töötatud palju sünteesimeetodeid (joonis 1), millest igauks kajastab erinevaid võimalusi kontrollimaks metalli nanoosakeste suurust ja jaotust nanotorude pinnal. Neid mooduseid saab jagada nelja rühma: elektrokeemiline sadestamine, vooluta sadestamine, väärismetalli nanoosakeste disperseerimine funktsionaliseeritud nanotorude pinnale ning füüsikalised meetodid [18].



Joonis 1. Lühülevaade väärismetallide nanoosakestest-süsiniknanotorudest nanohübridide valmistamisest ning kasutusvaldkondadest [18].

1.4.1 Elektrokeemiline sadestamine

Elektrosadestamine on hea moodus, et sadestada erinevaid nanoosakesi (eriti metalli nanoosakesi), kuna see võimaldab tõhusamalt kontrollida metalli nanoosakeste keskmete moodustumist ning kasvu. Selle meetodiga saadakse väärismetalli nanoosakestest-süsiniknanotorudest nanohübriidid vastava väärismetalli kompleksi redutseerimisel (elektronidega) nagu näiteks $H[AuCl_4]$, $H_2[PtCl_4]$ ja $(NH_4)_2[PdCl_4]$ [19]. Süsiniknanotorud soodustavad väärismetallide nanoosakeste sadestumist. Oluline on, et väärismetalli nanoosakeste suurust ja nende jaotumist süsiniknanotorude külgedele saab kontrollida väärismetalli soola kontsentratsiooniga ning erinevate elektrokeemilise sadestamise parameetritega, sealhulgas keskmete moodustumine ning sadestamise aeg. Elektrokeemilise sadestamise eelisteks on veel ka väärismetalli nanoosakeste väga kõrge puhtusaste, kiire moodustumine ja hea adhesioon nanotorude pinnaga [19,20].

1.4.2 Vooluta sadestamine

Vooluta sadestamise meetod põhineb vastupidiselt elektrokeemilisele redutseerumisele keemilisel protsessil, kus keemilised ained, mille redokspotentsiaal on sobivalt madalam kui redutseeritavatel metalli ioonidel, tagavad reaktsiooniks liikumapaneva jõu [19,21]. Paljud metalli nanoosakestest ning CNTdest nanohübriidid, eriti väärismetalli nanoosakestest ja süsiniknanotorudest nanohübriidid, on valmistatud vooluta sadestamise meetodil. Võrreldes elektrosadestamisega, on vooluta sadestamise protsess limiteeritud sellega, et metalli ioone saab muuta metalli nanoosakesteks süsiniknanotorudest kandjal ainult siis, kui metalli ioonide redokspotentsiaal ületab CNT oma [22-24].

1.4.3 Väärismetalli nanoosakeste disperseerimine funktsionaliseeritud süsiniknanotorude pinnale

On ammu teada, et kui süsiniknanotorude pinda ei ole modifitseeritud, siis on metalli ioonidest või metalli nanoosakestest prekursorite sidumine pinnale vähene ning selle tagajärjeks on väike dispersioon ja suured metalli nanoosakesed, eriti kui on tegemist kõrgete sisaldustega. Et luua rohkem sidemeid ning pinnale seondavaid rühmi, viiakse läbi CNT pinna funktsionaliseerimine. Süsiniknanotorude pinda saab üldiselt funktsionaliseerida (a) funktsionaalrühmade kovalentsete sidemetega, et tekiks kovalentsed sidemed π -konjugatsioonis oleva CNT skeletiga, või mittekovalentse adsorptsiooniga,

näiteks π - π -interaktsioonid, hüdrofoobne interaktsioon, elektrostaatiline atraktsioon või erinevate polümeeride ning funktsionaalrühmade pakkimine [25-27].

1.4.4 Füüsikalised meetodid

Füüsikalisi meetodeid, nende hulgas tolmustav sadestamine, ioon- ja elektronikiire radiatsiooniga sadestamine, kasutatakse samuti laialdaselt väärismetalli nanoosakestest ja CNTdest nanohübridide valmistamiseks, kuna nad kindlustavad suurepärase kontrolli väärismetalli nanoosakeste suuruse, kuju ja ühtsuse [28-30].

Antud töös kasutati mitmeseinalistele süsiniknanotorudele seondatud Pd nanoosakeste valmistamiseks erinevaid meetodeid ja testiti katalüsaatorimaterjalide aktiivsust hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel nii happelises kui ka leeliselises lahuses.

2 PÖÖRLEVA KETASELEKTROODI MEETOD

Pöörleva ketaselektroodi meetod on üks enamkasutatavam meetod elektrokeemiliste reaktsioonide mehhanismi ja kineetika uurimisel. 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 [31]. Pöörleva ketaselektroodi korral on hüdrodünaamika ja konvektiivse difusiooni võrrandid nõutava täpsusega lahendatavad.

Statsionaarse difusiooni korral on aine vootihedus pinnale i esitatav Ficki võrrandiga:

$$i = \frac{D(C^0 - C)}{\delta_d} \quad (9)$$

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:

$$i_d = \frac{DC^0}{\delta_d} \quad (10)$$

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

$$j_d = nFi_d \quad (11)$$

Vedeliku laminaarsel voolamisel on difusioonikihi paksus ketaselektroodil esitatav järgmiselt:

$$\delta_d = 1,61D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (12)$$

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

Võrrandite (10-12) põhjal saame piirilise difusioonivoolu avaldise ehk Levichi võrrandi:

$$j_d = 0,62nFC^0D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}, \quad (13)$$

mis, arvestades ainsa muutujana pöörlemiskiirust, avaldub

$$j_d = B\omega^{1/2}. \quad (14)$$

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:

$$j_k = \frac{j_d j}{j_d - j}, \quad (15)$$

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

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d}. \quad (16)$$

Ketta voolu seos piirilise difusioonivoolu tihedusega on avaldatav järgmiselt:

$$j = j_d \frac{c^0 - c}{c^0}. \quad (17)$$

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

$$j_k = nFkC^0, \quad (18)$$

kus k on heterogeense laenguülekande kiiruskonstant vastaval potentsiaalil.

Eelnevatest valemitest saab tuletada Koutecky-Levichi võrrandi:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}}. \quad (19)$$

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 (19) saab esitada ka kujul:

$$j = \frac{nFkC^0}{1 + k\delta_d/D}. \quad (20)$$

Võrrand (20) 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 $k\delta_d/D < 1$. Sellest lähtudes on pöörleva ketaselektroodi seadmega, mille suurim pöörlemiskiirus on 5000 pööret minutis, võimalik uurida protsesse kiiruskonstandi väärtusega alla 3×10^{-2} cm/s [31].

3 EKSPERIMENDI METOODIKA

3.1 PdNP/MWCNT komposiitmaterjalide süntees

3.1.1 Süsiniknanotorude töötlemine

Süsiniknanotorusid töödeldi hapetega, kasutades varem avaldatud protseduuri [32]. Antud töös kasutati kommertsiaalset päritolu mitmeseinalisi süsiniknanotorusid (MWCNT, puhtus > 95%, diameeter 30 ± 10 nm, pikkus 5 – 20 μm) NanoLab-ist, Inc., (Brighton, MA, USA). Nanotorusid töödeldi kontsentreeritud väävelhappe ja lämmastikhappe segus (1:1, v/v), kuumutades neid püstjahutiga varustatud nõus 2 h 55 °C juures ning seejärel 3 h 80 °C juures. Seejärel pesti nanotorusid Milli-Q (Millipore, Inc) veega tsentrifuugides (3000 p min⁻¹, 10 min), protseduuri korrati mitu korda ning nanotorud suspendeeriti Milli-Q vees. Lõpuks kuivatati süsiniknanotorusid vaakumis 15 h. See protseduur lühendas nanotorusid, tekitas nii torude otstesse kui ka külgedele juurde karboksüülrühmi, tekitades juurde negatiivseid laenguid ja soodustades dispersiooni vees [32-34].

3.1.2 Nafioniga stabiliseeritud PdNP/MWCNT komposiitmaterjalide valmistamine (1-PdNP/MWCNT)

0,0098 g PdCl₂ ($\geq 99,9\%$, Aldrich) lahustati 9,8 μL kontsentreeritud HCl lahuses (tekkis kollane lahus), seejärel lisati 2 mL etanooli ning 3 mL Milli-Q vett. Kogu lahus asetati magnetsegajale ning juurde lisati 0,0104 g töödeldud nanotorusid. Seejärel lisati tilkhaaval lahusele 0,1 mL Nafioni lahust (5%, Aldrich). Kogu reaktsioonianumat töödeldi 30 minutit ultrahelivannis [35].

Tekkinud suspensioonile lisati 4 tabletti KOHi ja asetati uuesti magnetsegajale 5 minutiks. Seejärel jäeti lahus ööpäevaks settima ning järgneval päeval vaakuumfiltreeriti (~10 atm), pestes lahust Milli-Q veega ning kasutades polüamiidmembraanfiltreid (PDF, Himifil) pooride suurusega 0,45 μm ja läbimõõduga 47 mm. Produkt suspendeeriti seejärel 1:1 Milli-Q vees.

3.1.3 PVPga stabiliseeritud PdNP/MWCNT katalüsaatorite valmistamine (2-PdNP/MWCNT)

0,0048 g PdCl₂ lahustati 4,8 μL kontsentreeritud HCl lahuses (tekkis kollane lahus), seejärel lisati 2 mL etanooli ning 3 mL Milli-Q vett. Kogu lahus asetati magnetsegajale

ning juurde lisati 0,0048 g nanotorusid. Seejärel lisati lahusesse 0,0048 g polüvinüülpirrolidooni (PVP). Kogu segu töödeldi 30 minutit ultrahelivannis [35].

Seejärel lisati tekkinud suspensioonile 4 tabletti KOHi ja asetati uuesti 5 minutiks magnetsegajale. Seejärel jäeti lahus ööpäevaks settima ning järgneval päeval vaakuumfiltreeriti (~10 atm), pestes lahust Milli-Q veega ning kasutades PDF membraanfiltreid pooriraadiusega 0,45 µm. Produkt lahustati seejärel 1:1 Milli-Q vees.

3.1.4 Magnetrontolmustamise meetod (3-PdNP/MWCNT)

4 mm läbimõõduga GC substraadile kanti 12,3 µL MWCNT suspensiooni, mis valmistati 0,0012 g MWCNTst ja 1,2 mL dimetüülformamiidist (DMF). Seejärel viidi objektid TÜ Füüsika Instituuti, kus toimus Pd magnetrontolmustamine, mille teostas Peeter Ritslaid.

Õhukeste pallaadiumikilede valmistamiseks kasutati mittestandardset alalispinge magnetronsadestamise seadet. Magnetronkatood paigutati silindrilisse vaakuumkambrisse, mida pumbatakse vedela N₂ lõksuga varustatud difusioonpumbaga, mis garanteerib kambris rõhu 6×10^{-7} mmHg umbes 2 h jooksul. Argooni (99,999%) rõhku kambris reguleeritakse piesoventiili abil, mis võimaldab rõhu hoidmist suure täpsusega. Planaarse magnetronkatoodi magnetahelas on kasutatud NdFeB magneteid, mis annavad võimaluse genereerida plasmal laias rõhu diapasaonis suurusjärgus $10^{-1} - 10^{-4}$ mmHg.

Pd-kilede sadestamise režiim oli: $p = 1 \times 10^{-3}$ mmHg, $U = 900$ V, $I = 1$ mA, kus p on argooni rõhk, U – pinge katoodil, I – lahenduse vool. Kilede massipaksused mõõdeti mikroanalüsaatoriga JSM-840A ning paksused arvutati Stratagem programmiga. Kilede paksus oli 5 – 10 nm.

3.2 Elektrokeemilised mõõtmised

Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate mõõtmiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi (RDE) meetodit. Eksperimentide teostamiseks kasutati EDI101 pöörleva ketta seadet, mis oli varustatud süsteemiga CTV101 (Radiometer), millega reguleeriti pöörlemiskiiruseid. Antud töös kasutati kuut erinevat pöörlemiskiirust: 360, 610, 960, 1900, 3100 ja 4600 p min⁻¹.

Mõõtmised viidi läbi 0,5 M H₂SO₄ ja 0,1 M KOH lahustes. Lahused valmistati vastavalt 96% väävelhapest (Suprapur, Merck) või KOH tablettidest (pro analysi, Merck) ja

Milli-Q (Millipore, Inc) veest. Lahuste deaereerimiseks kasutati argooni (99,999%, AGA). Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate mõõtmiseks küllastati lahus hapnikuga (99,999%, AGA). Kasutatud mõõterakk oli viiekaelaline ning ruumalaga 100 cm³.

Tööelektroodideks kasutati klaassüsinikelektroode (GC) pindaladega 0,196 cm² ja 0,071 cm². Elektroodide tööpinda lihviti peene liivapaberiga ja poleeriti ühtlaselt siledaks 1 µm ning 0,3 µm osakeste läbimõõduga alumiiniumoksiidi pulbritega (Buehler). Seejärel töödeldi elektroode ultrahelivannis 5 min Milli-Q vees ning 5 min isopropanoolis. Katalüsaatorite suspensioonid kanti GC kettale (vastavalt 0,196 cm²-le 20 µL ja 0,071 cm²-le 7,5 µL), kasutades mikropipetti.

Võrdluselektroodiks oli pöörduv vesinikelektrood (RHE), töös on potentsiaalid antud selle suhtes. Abielektroodiks oli Pt-traat. Elektroodide polariseerimiseks kasutati Autolab PGSTAT30 (Eco Chemie B. V.) potentsiostaati ning selle töö juhtimiseks General Purpose Electrochemical System (GPES) tarkvara. Kõik eksperimendid viidi läbi toatemperatuuril 23 ± 1 °C.

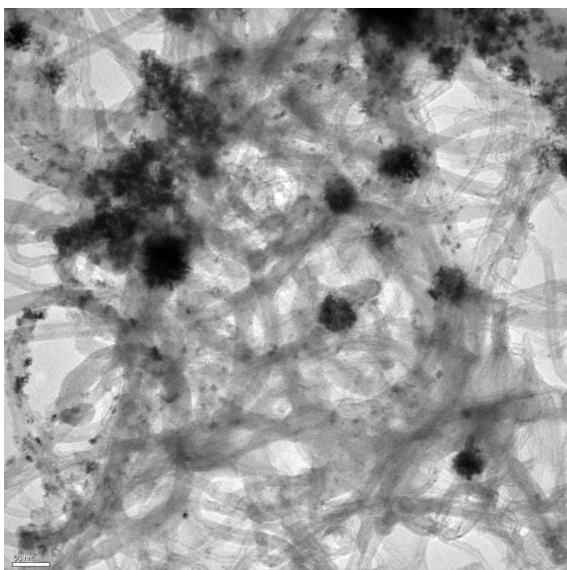
3.3 Elektronmikroskoopilised uuringud

Sünteesitud PdNP/MWCNT katalüsaatorite pinna morfoloogia uurimiseks kanti teatud kogus komposiitmaterjali suspensiooni spetsiaalsetele alustele (formvar/süsinikkilega kaetud vaskvõre). Morfoloogiat iseloomustati, kasutades läbistuselektronmikroskoopi Tecnai F20 200 kV kiirendava pingega. Need uuringud viidi läbi Aalto Ülikoolis (Soome). Klaassüsinikkettale kanti süsiniknanotorud, millele sadestati magnetrontolmustamisel pallaadium. Valmistatud näidiseid uuriti skaneeriva elektronmikroskoobiga HeliosTM NanoLab 600 (FEI) Füüsika Instituudis. Mõõtmised teostas doktorant Jekaterina Kozlova.

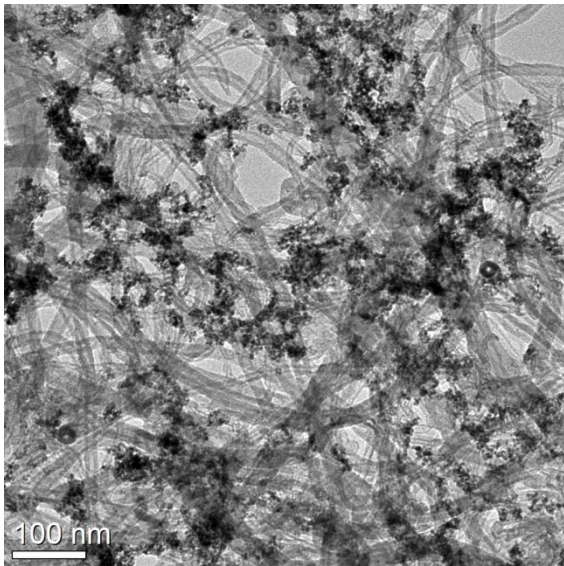
4 TULEMUSED JA ARUTELU

4.1 Pinna morfoloogia elektronmikroskoopilised uuringud

Mikrofotod saadi skaneeriva läbistuselektronmikroskoopia (STEM) režiimis. Joonisel 2 on toodud 1-Pd/MWCNT TEM mõõtmisel saadud mikrofoto. Kujutiselt on näha, et Pd nanoosakesed on jaotunud ühtlaselt pinnale. Mõlemas proovis on näha suhteliselt suurt aglomeraatide hulka, mis muudab morfoloogiliste omaduste määramise keeruliseks. Pd osakeste suurus varieerus 3 – 12 nm. 1-PdNP/MWCNT komposiitmaterjalil (joonis 2) leiti suuremad osakeste suurused kui 2-PdNP/MWCNT korral (joonis 3). See on tingitud ilmselt keskmete moodustumise erinevatest tasemetest erinevate sünteesimeetodite käigus. Seetõttu on ka oodata erinevaid elektrokeemilisi omadusi nende nanokomposiitidega kaetud elektroodide kohta.

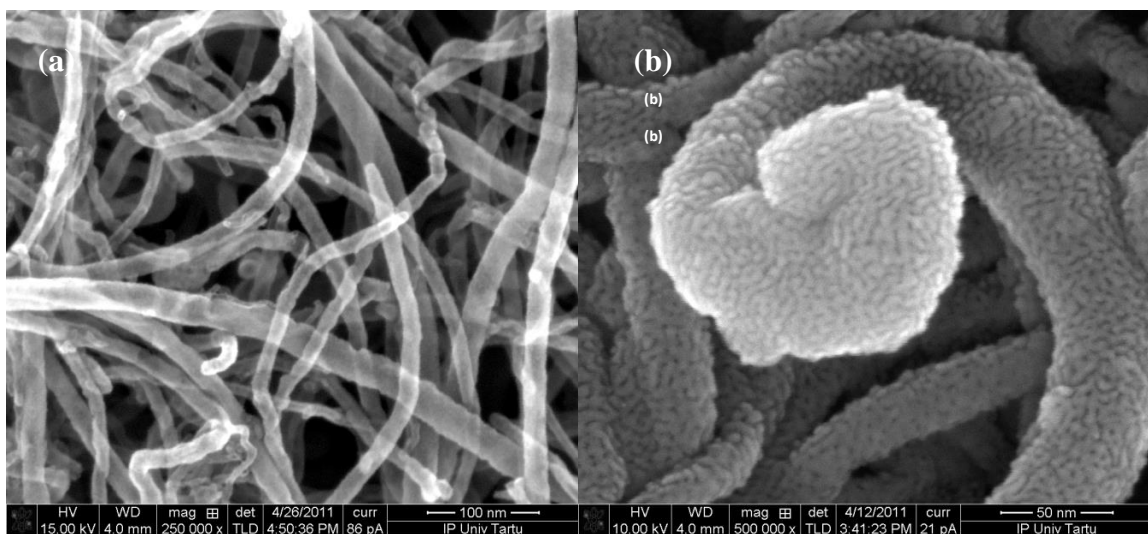


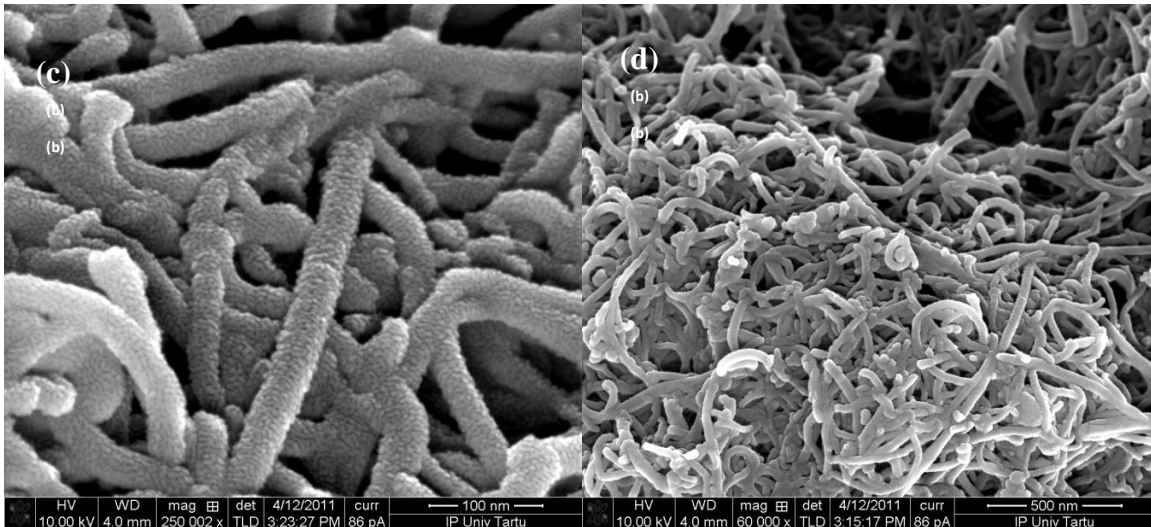
Joonis 2. TEM mikrofoto 1-Pd/MWCNT katalüsaatorist.



Joonis 3. TEM mikrofoto 2-Pd/MWCNT katalüsaatorist.

Joonisel 4a on esitatud mikrofoto hapetes töödeldud mitmeseinalistest süsiniknanotorudest ning joonistel 4(b-d) on süsiniknanotorude pinnale tolmustatud Pd. Nendelt piltidelt on näha, et Pd on ühtlaselt jaotunud nanotorudele.



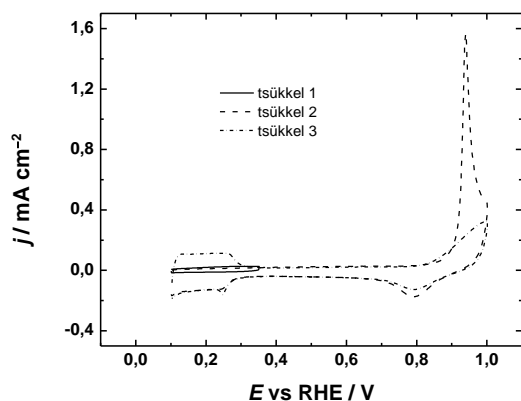


Joonis 4. SEM mikrofotod: (a) puhtad MWCNT, (b-d) 3-PdNP/MWCNT.

4.2 Tsükliline voltamperomeetria ja CO oksüdeerimine

Elektroodide pinna elektrokeemiliseks iseloomustamiseks kasutati tsüklilist voltamperomeetria. Kõigepealt teostati 2 tsüklit argooniga küllastatud 0,5 M H_2SO_4 lahuses potentsiaalide vahemikus 0,1 – 0,8 V ning laotuskiirusel 50 mV s^{-1} .

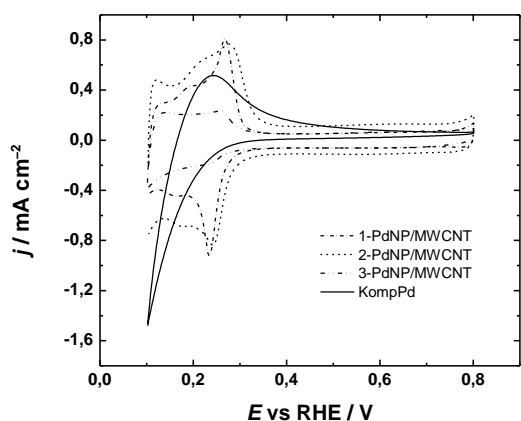
CO oksüdeerimise reaktsioon viidi läbi, küllastades lahust süsinikmonooksiidiga (99%, Linde) umbes 20 s ning hoides potentsiaali 0,1 V, kuni kogu pind oli täielikult blokeeritud, mida jälgiti, tsükleerides elektroodi potentsiaalide vahemikus 0,1 – 0,35 V. Seejärel küllastati lahust 20 – 25 min argooniga, millele järgnes CO oksüdeerimine. Kui CO oli pinnalt lõplikult oksüdeerunud, registreeriti uus voltamperogramm veendumaks, et pind on CO-vaba. Tüüpiline näide sellisest tsüklilisest voltamperogrammist on toodud joonisel 5. Üldiselt olid kõikide uuritud elektroodide CV kõverad sarnased. 0,9 V juures oli näha hästi-defineeritud CO oksüdeerumise piik. CO adsorptsioon ja sellele järgnev oksüdatsioon puhastab katalüsaatori pinda ning hoiab ära edasise elektrokeemilise saastumise ilma pinna omadusi muutmata [36-38].



Joonis 5. CO oksüdeerumise voltamperogramm 1-PdNP/MWCNT elektroodil. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Seejärel registreeriti teinegi CV samades tingimustes (potentsiaalide vahemik 0,1 – 0,8 V, laotuskiirus 50 mV s^{-1}). PdNP/MWCNT katalüsaatorite ning kompakse pallaadiumi voltamperogrammid on toodud joonisel 6.

Stabiilselt tsükliliselt voltamperogrammilt määrati vesiniku desorptsiooni piigi pindalale vastava laengu integreerimisel pallaadiumi (tegelik) elektroaktiivne pindala. Voltamperogrammil (joonis 6) on näha kahte piiki potentsiaalide vahemikus 0,10 – 0,30 V, mis on seotud vesiniku adsorptsiooni/desorptsiooniga ja on iseloomulikud puhtale polükristalsele pallaadiumile.

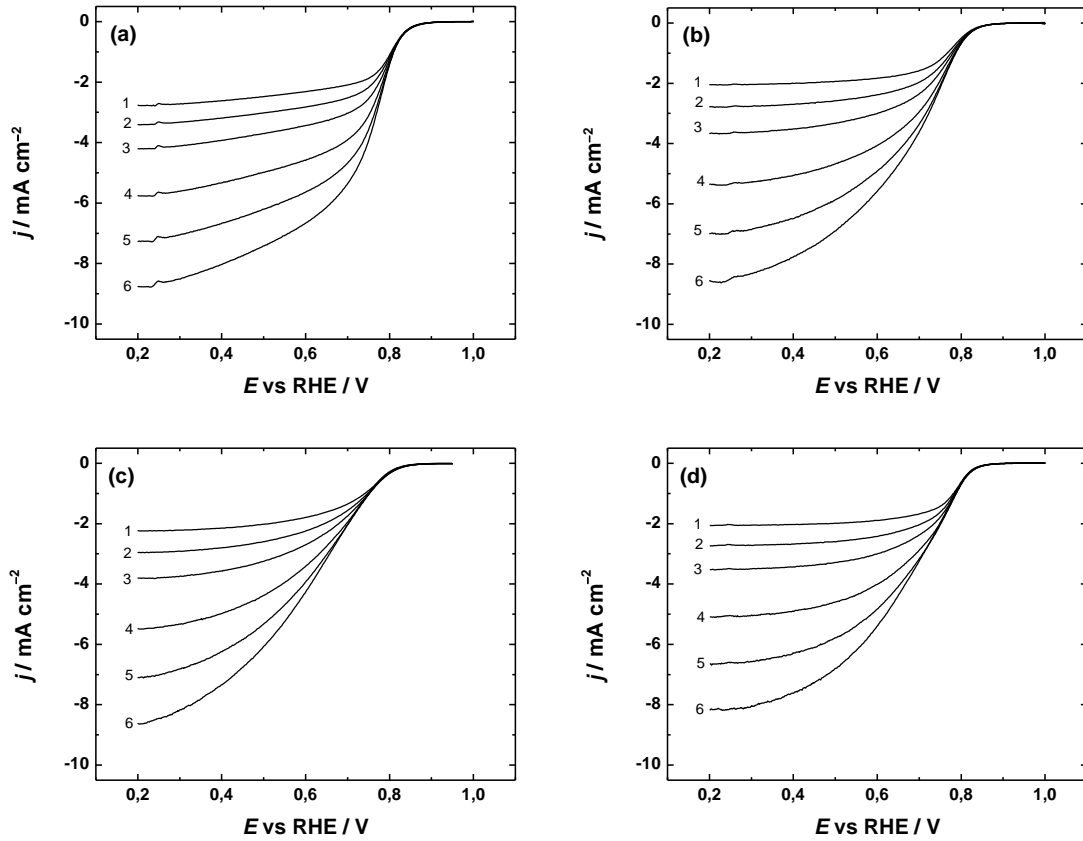


Joonis 6. Tsüklilised voltamperogrammid argooniga küllastatud $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ lahuses laotuskiirusel 50 mV s^{-1} .

4.3 Hapniku redutseerumine happelises keskkonnas

Hapniku redutseerumisreaktsiooni uuriti, kasutades pöörleva ketaselektroodi (RDE) meetodit. RDE mõõtmised viidi läbi 0,5 M H₂SO₄ lahuses erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel, et leida redutseerumisprotsessi iseloomustavad kineetilised parameetrid ning teha kindlaks milline reaktsioonitee (2- või 4-elektroniline) elektroodil domineerib. Iga katalüsaatori kohta saadud voolutihedus-potentsiaali kõverad on toodud joonisel 7, nendest on maha lahutatud foonivool, mis mõõdeti argooniga küllastatud lahuses samadel tingimustel, mis hapniku redutseerumise polarisatsioonikõveradki (potentsiaalide vahemikus 1 – 0,1 V ning laotuskiirusel 10 mV s⁻¹). Voolutihedused arvutati GC elektroodi geomeetrilise pindala kohta. Esitatud on ainult negatiivses suunas registreeritud *j-E* kõverad ja edasised arvutused tehti samuti nendega.

Hästi-defineeritavat piirilise voolu platood võib näha ainult madalatel elektroodi pöörlemiskiirustel. Kõrgetel pöörlemiskiirustel redutseerumisvool järk-järgult tõuseb jõudes difusioon-limiteeriva väärtuseni kõrgetel negatiivsetel potentsiaalidel. See viitab aeglasemale O₂ redutseerumise kineetikale Pd katalüsaatoritel H₂SO₄ lahuses nagu ka PtNP/CNT modifitseeritud GC elektroodidel [39].



Joonis 7. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) 1-PdNP/MWCNT, (b) 2-PdNP/MWCNT ja (c) 3-PdNP/MWCNT ning (d) kompaktse Pd elektroodidel hapnikuga küllastatud 0,5 M H₂SO₄ lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$. 1) 360 p min⁻¹; 2) 610 p min⁻¹; 3) 960 p min⁻¹; 4) 1900 p min⁻¹; 5) 3100 p min⁻¹; 6) 4600 p min⁻¹.

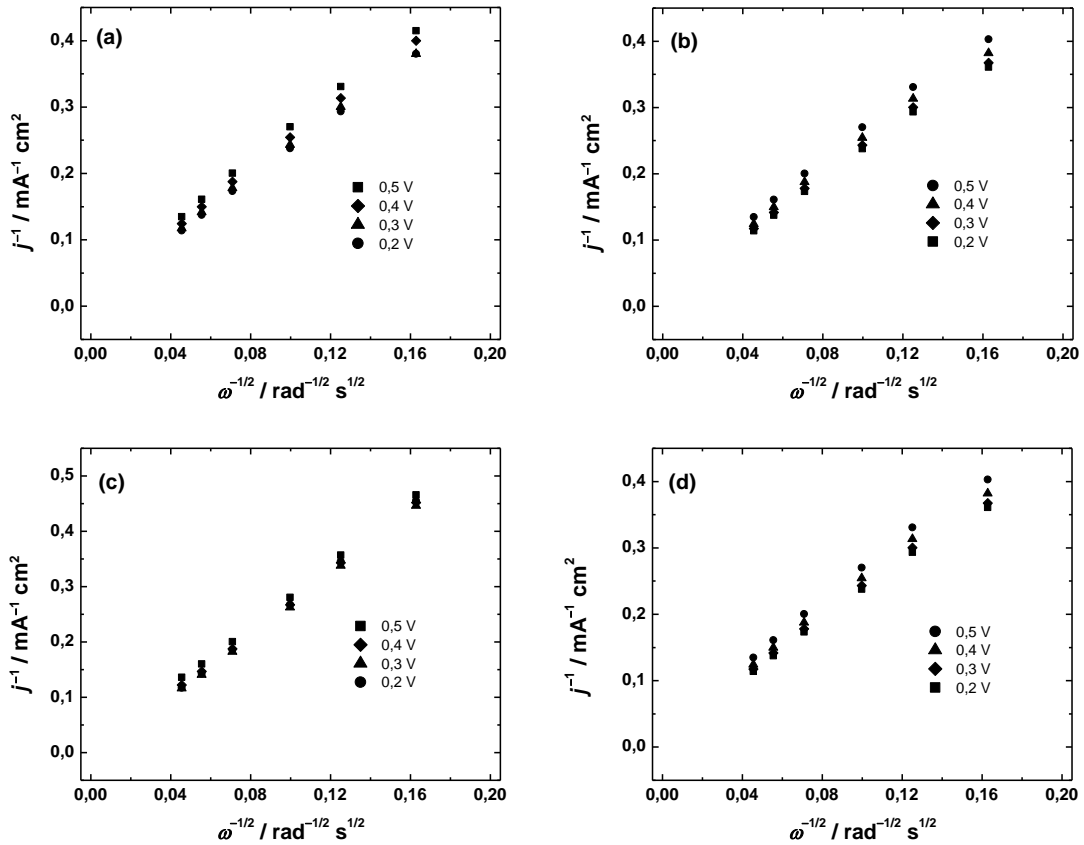
Hapniku redutseerumise algus- ja poollainepotentsiaalid ($E_{1/2}$) erinesid katalüsaatoritel sõltuvalt nende aktiivsusest. Algapotentsiaalid olid 0,91; 0,88; 0,88 ja 0,87 V vastavalt 1-PdNP/MWCNT, 2-PdNP/MWCNT, 3-PdNP/MWCNT ja kompaktse Pd korral. Poollainepotentsiaalide väärtused pöörlemiskiirusel 1900 p min⁻¹ on toodud tabelis 1.

Pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud hapniku redutseerumise andmeid analüüsiti, kasutades Koutecky-Levichi (K-L) võrrandit [31]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = -\frac{1}{nFkC_{\text{O}_2}^b} - \frac{1}{0.62nFD_{\text{O}_2}^{2/3}V^{-1/6}C_{\text{O}_2}^b\omega^{1/2}}, \quad (21)$$

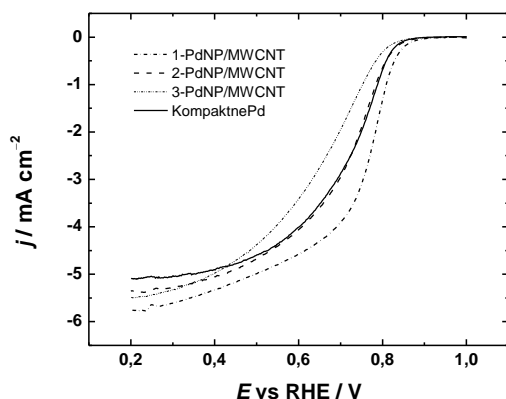
kus $F=96485 \text{ C mol}^{-1}$, $C^0=1,13 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ [40], $D=1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [40] ja $\nu=0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [41].

Vastavad Koutecky-Levichi sõltuvused on esitatud joonisel 8 ning antud graafiku tõusudest leiti üleminevate elektronide arv (n) O_2 molekuli kohta. Üleminevate elektronide arvuks saadi $n \approx 4$, mis on kooskõlas varasemate töödega O_2 redutseerumisest Pd pinnal [42].



Joonis 8. Hapniku redutseerumise Koutecky-Levichi sõltuvused (a) 1-PdNP/MWCNT, (b) 2-PdNP/MWCNT ja (c) 3-PdNP/MWCNT ning (d) kompaktse Pd elektrodide korral.

Kõigi uuritud katalüsaatorite paremaks võrdlemiseks koostati võrdlev j - E joonis kasutades pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} kogutud hapniku redutseerumise andmeid (joonis 9). Sellelt on näha, et 1-PdNP/MWCNT modifitseeritud GC elektrood näitab parimat tulemust. Nii hapniku redutseerumislaine algus- kui ka poollainepotentsiaal on sellel elektroodil kõrgemad.



Joonis 9. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate võrdlus 0,5 M H₂SO₄ lahuses. $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

Tafeli sõltuvused pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} on toodud joonisel 10. Kaks piirkonda erinevate tõusudega on selgelt eristatavad. Madalatel ülepingetel on iseloomulik tõusu väärtus -60 mV dec^{-1} , mis näitab, et limiteerivaks on esimese elektroni ülekanne [7,42]. Kõigi katalüsaatorite korral muutub Tafeli tõus suuremaks, kui potentsiaal läheb negatiivsemaks kui 0,8 V (kõrge ülepinge piirkond). Võrreldes saadud Tafeli tõuse Pt katalüsaatorite andmetega, võib oletada, et Pd ja Pt katalüsaatoritel toimub hapniku redutseerumine sarnase mehhanismiga [1,3,7]. Tabelis 1 on esitatud O₂ redutseerumise kineetilised parameetrid PdNP/MWCNT komposiitmaterjalide ja kompaktse Pd elektroodi korral.

Tabel 1. Hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid PdNP/MWCNT-ga modifitseeritud GC-1 ja kompaktse Pd elektroodil 0,5 M H₂SO₄ lahuses. $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

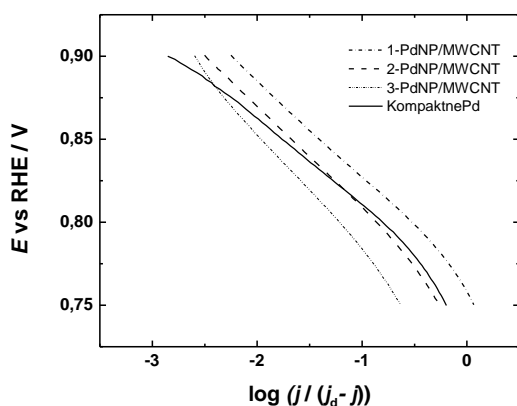
Elektrood	$A_r \text{ (cm}^2\text{)}$	Tafeli tõus (mV dec^{-1}) Piirkond I*	Tafeli tõus (mV dec^{-1}) Piirkond II*	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	SA 0.85 V (mA cm^{-2})
Kompaktne Pd	0,69	-0,050	-0,082	0,72	0,025
1-PdNP/MWCNT	0,50	-0,058	-0,084	0,76	0,061
2-PdNP/MWCNT	0,88	-0,061	-0,083	0,71	0,025
3-PdNP/MWCNT	0,51	-0,065	-0,085	0,65	0,029

*Piirkond I vastab madalatele voolutihedustele ning piirkond II vastab kõrgetele voolutihedustele.

Elektroodide eriaktiivsus (SA) arvutati, kasutades järgnevat valemit:

$$SA = \frac{i_k}{A_r}, \quad (22)$$

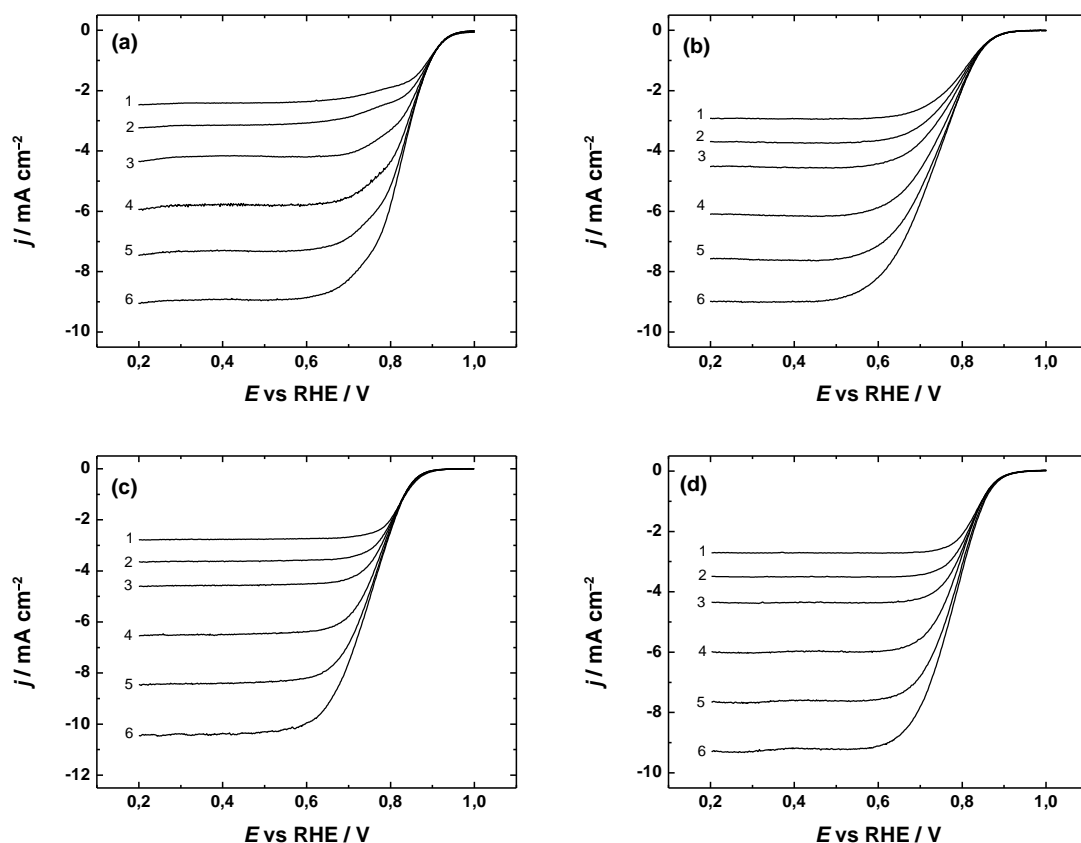
kus I_k on voolu kineetiline komponent ja A_r on pallaadiumi tegelik pindala. Eriaktiivsuse väärtused potentsiaalil $E = 0,85$ V on toodud tabelis 1. Pd/C katalüsaatorite eriaktiivsused langesid kokku varasemates töodes uuritud andmetega [36]. Uuritud PdNP/MWCNT katalüsaatorid näitasid hapniku redutseerimisel head stabiilsust ning kõrget elektrokatalüütilist aktiivsust.



Joonis 10. Hapniku redutseerumise Tafeli sõltuvused 1-PdNP/MWCNT, 2-PdNP/MWCNT, 3-PdNP/MWCNT elektroodidel ja kompaktsel pallaadiumil 0,5 M H_2SO_4 lahuses. $\omega = 1900$ p min^{-1} .

4.4 Hapniku redutseerumine leeliselises keskkonnas

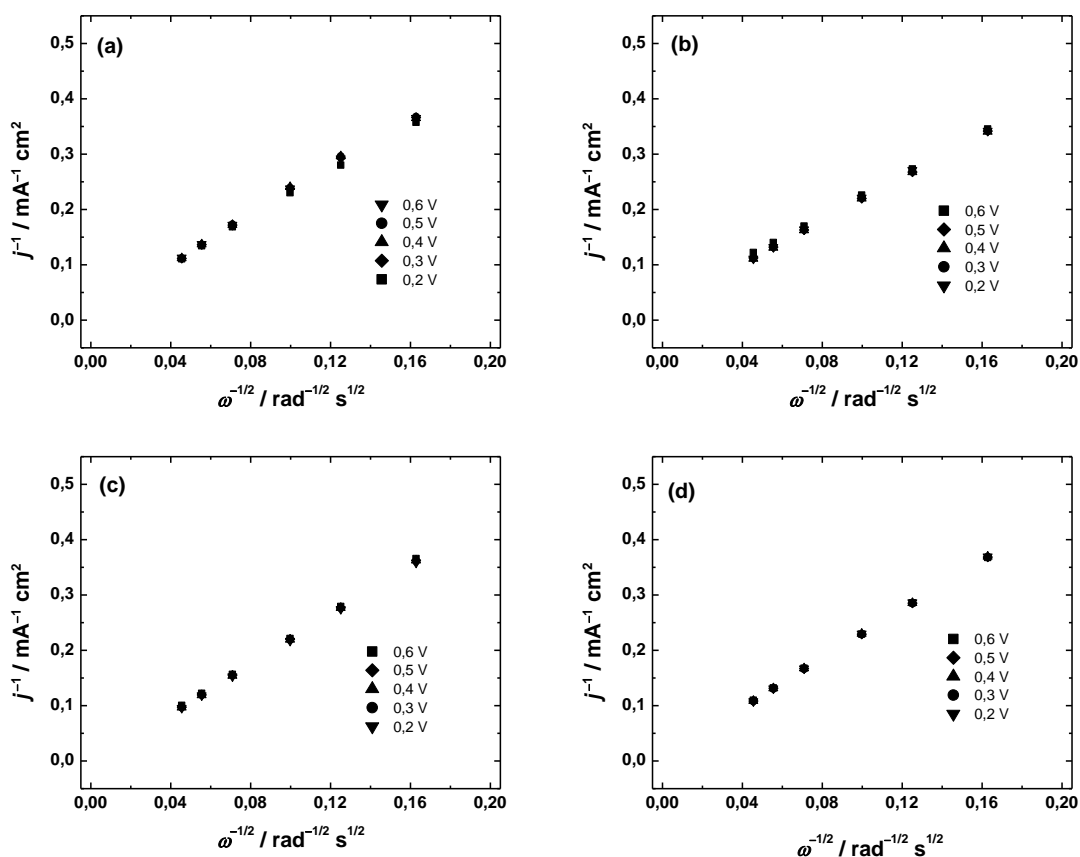
Leeliselises keskkonnas uuriti hapniku redutseerumist PdNP/MWCNT katalüsaatoritel samuti RDE meetodiga. Lahusena kasutati siin 0,1 M KOH. Joonisel 11 on toodud erinevatel pöörlemiskiirustel saadud polarisatsioonikõverad. Kõigi uuritud elektrodide korral saadi selgelt määratletava voolutugevuse platooga ühelainelised polarisatsioonikõverad.



Joonis 11. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) 1-PdNP/MWCNT, (b) 2-PdNP/MWCNT ja (c) 3-PdNP/MWCNT ning (d) kompaktsed Pd elektroodidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. 1) 360 p min^{-1} ; 2) 610 p min^{-1} ; 3) 960 p min^{-1} ; 4) 1900 p min^{-1} ; 5) 3100 p min^{-1} ; 6) 4600 p min^{-1} .

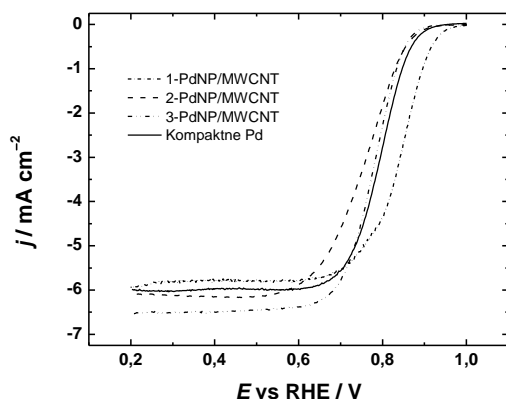
Hapniku redutseerumise algus- ja poollainepotentsiaalid ($E_{1/2}$) erinesid kasutatud katalüsaatoritel sõltuvalt nende aktiivsusest. Alguspotentsiaalid olid 0,99; 0,94; 0,96 ja 0,95 V vastavalt 1-PdNP/MWCNT, 2-PdNP/MWCNT, 3-PdNP/MWCNT ja kompaktsed Pd kohta. Poollainepotentsiaalide väärtused pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} on toodud tabelis 2 ning kõrgeimat poollainepotentsiaali näitas 1-PdNP/MWCNT komposiitmaterjal. Võrreldes PdNP/MWCNT laine algus- ja poollainepotentsiaale happelises ja aluselises keskkonnas, saab järeldada, et aluselises keskkonnas on komposiitmaterjalid tunduvalt aktiivsemad kui happelises. Peamine põhjus näib olevat sulfaatanioonide tugevas adsorptsioonis, mis blokeerivad hapniku redutseerumise reaktsiooniks aktiivsed tsentrid katalüsaatori pinnal. On leitud, et Pd osakesed on anioonide adsorptsiooni suhtes palju tundlikumad kui Pt osakesed [8].

Andmeid analüüsiti, kasutades Koutecky-Levichi võrrandit (21) ning järgmisi konstante: $F=96485 \text{ C mol}^{-1}$, $C^0=1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ [43], $D=1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [43] ja $\nu=0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [41]. Vastavad Koutecky-Levichi sõltuvused on toodud joonisel 12. Saadud sõltuvused on paralleelsed ning lineaarsed. Kõigi sõltuvuste tõusudest leitud üleminevate elektronide arv oli 4 lähedal, mis on kooskõlas ka eelnevates hapniku redutseerumise uuringutes saadud tulemustega, seega O_2 redutseerus täielikult veeks [44].



Joonis 12. Hapniku redutseerumise Koutecky-Levichi sõltuvused 0,1 M KOH lahuses (a) 1-PdNP/MWCNT, (b) 2-PdNP/MWCNT ja (c) 3-PdNP/MWCNT komposiitmaterjalidel ning (d) kompaktsel pallaadiumelektroodil.

Hapniku redutseerumise reaktsiooni kõigi katalüsaatorite paremaks võrdlemiseks koostatii võrdlev j - E graafik pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} (joonis 14). Sellelt on näha, et 1-PdNP/MWCNT modifitseeritud GC elektrood näitab parimat tulemust. Nii hapniku redutseerumislaine algus- kui ka poollainepotentsiaal on sellel elektroodil kõrgemad.



Joonis 13. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate võrdlus 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

Tabelis 2 on toodud andmed hapniku redutseerumise kohta 0,1 M KOH lahuses PdNP/MWCNT katalüsaatoritel ja kompaktsel Pd elektroodil pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} . Leitud Tafeli tõusud on esimeses piirkonnas sarnased happelise keskkonna omadele. Uuritud kirjanduse põhjal on tõusu väärtus -60 mV dec^{-1} leeliselises lahuses tüüpiline kompaktsel pallaadiumile [7], aga teise piirkonna tõusud jäävad väiksemaks kui kirjanduses toodud -120 mV dec^{-1} [45], mille tegelik põhjus ei ole veel selge.

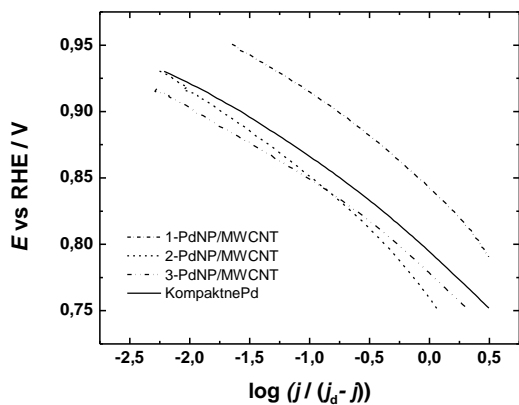
Tabel 2. Hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid PdNP/MWCNT-ga modifitseeritud GC-1 ja kompaktsel Pd elektroodil 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

Elektrood	$A_r \text{ (cm}^2\text{)}$	Tafeli tõus (mV dec^{-1}) Piirkond I*	Tafeli tõus (mV dec^{-1}) Piirkond II*	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	SA 0.85 V (mA cm^{-2})
Kompaktne Pd	0,64	-0,055	-0,080	0,79	0,12
1-PdNP/MWCNT	0,84	-0,064	-0,101	0,84	0,37
2-PdNP/MWCNT	0,56	-0,063	-0,080	0,76	0,08
3-PdNP/MWCNT	0,48	-0,058	-0,086	0,82	0,17

*Piirkond I vastab madalatele voolutihedustele ning piirkond II vastab kõrgetele voolutihedustele.

Eriaktiivsused arvutati leeliselise lahuse jaoks samamoodi kui happelises keskkonnas (võrrand (22)). Leitud eriaktiivsused 0,85 V juures on esitatud tabelis 2. Sarnaselt happelisele keskkonnale on kõige kõrgem eriaktiivsus 1-PdNP/MWCNT katalüsaatoril. Joonisel 14 on toodud hapniku redutseerumise Tafeli sõltuvused leeliselises keskkonnas. Sõltuvustest määrati samuti kaks erinevate tõususega piirkonda. Madalatel ülepingetel oli

tõus -60 mV dec^{-1} lähedal, analoogselt eelnevate uurimustega [7]. Kõrgematel ülepingetel tõusu väärtus kasvas.



Joonis 14. Hapniku redutseerumise Tafeli sõltuvused 1-PdNP/MWCNT, 2-PdNP/MWCNT, 3-PdNP/MWCNT elektroodidel ja kompaktsel pallaadiumil 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

KOKKUVÕTE

Bakalaureusetöös on uuritud pöörleva ketaselektroodi meetodil hapniku elektrokeemilist redutseerumist klaassüsinikelektroodile kantud PdNP/MWCNT katalüsaatoritel nii happelises kui ka leeliselises lahuses.

Katalüsaatoreid valmistati nii keemilistel meetoditel kui ka füüsikalisel meetodil (magnetrontolmustamisel). Keemilisel sünteesil kasutati kahte erinevat protseduuri, kus esimeses oli stabilisaatoriks Nafion ja teises polüvinüülpürrolidooni.

PdNP/MWCNT katalüsaatorite pinna morfoloogiat uuriti läbistuselektronmikroskoobi ja skaneeriva elektronmikroskoobi abil. Komposiitmaterjalide elektrokeemiliseks iseloomustamiseks teostati tsüklilise voltamperomeetria ja CO oksüdatsiooni eksperimendid. Tsüklilistel voltamperogrammidel saadi 2 piiki, mis on seotud vesiniku adsorptsiooni/desorptsiooniga ning on tüüpilised polükristalsele pallaadiumile. Pallaadiumkatalüsaatoritel esines iseloomulik CO oksüdatsiooni piik 0,9 V juures.

Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad 0,5 M H₂SO₄ lahuses olid kõigil uuritud elektroodidel ühelainelised ning selget piirilise difusioonivoolu platood välja ei kujunenud. Koutecky-Levichi analüüsist selgus, et uuritud elektroodidel toimus 4-elektroniline hapniku redutseerumine. Uuritud PdNP/MWCNT katalüsaatorid näitasid hapniku redutseerimisel head stabiilsust ning elektrokatalüütilist aktiivsust. Hapniku redutseerumise Tafeli sõltuvustel esines kaks erineva tõusuväärtusega piirkonda.

Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad 0,1 M KOH lahuses olid samuti ühelainelised ning nendel olid välja kujunenud ka selgelt määratletavad piirilise difusioonivoolu platood. Üleminevate elektronide arv leeliselises keskkonnas oli samuti ligikaudu 4 ning hapnik redutseerus täielikult veeks. Sarnaselt happelises keskkonnas leitud Tafeli sõltuvustele oli ka siin madalatel voolutihedustel tõus ligikaudu -60 mV dec⁻¹. Kokkuvõtvalt võib öelda, et süsiniknanotorudele seondatud pallaadiumi nanoosakeste elektrokatalüütiline aktiivsus O₂ redutseerumisel oli sarnane kompaktsel pallaadiumi omaga. Hapniku redutseerumise mehhanism PdNP/MWCNT katalüsaatoritel ning kompaktsel pallaadiumielektroodil on sama.

SUMMARY

Electroreduction of oxygen on palladium nanoparticle/multi-walled carbon nanotube composite materials

The aim of this work was to examine the electrocatalytic properties of multi-walled carbon nanotube supported palladium catalysts (PdNP/MWCNT) for oxygen reduction.

The reduction of oxygen has been studied on PdNP/MWCNT catalysts in 0.5 M H₂SO₄ and in 0.1 M KOH solutions using the rotating disk electrode method.

The composite catalysts were prepared by both chemical and physical methods. Two procedures were used to synthesise the PdNP/MWCNT catalysts by chemical route, employing Nafion and PVP as stabilisers. Magnetron sputtering was also used to deposit Pd on MWCNTs. The surface morphology of PdNP/MWCNT composites was examined by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM).

Cyclic voltammetry and CO oxidation experiments were used for the electrochemical characterisation of the composite materials. The CV curves recorded in Ar saturated 0.5 M H₂SO₄ showed two peaks, which could be assigned to hydrogen adsorption/desorption. A CO oxidation peak appeared at 0.9 V, which is typical for palladium catalysts.

For all the catalysts studied, single-wave oxygen reduction polarisation curves with ill-defined current plateau were observed in 0.5 M H₂SO₄ solution. The Koutecky-Levich analysis was carried out in order to determine the number of electrons (n) transferred per oxygen molecule. The values of n were close to 4 and therefore H₂O is the final product of O₂ reduction. The PdNP/MWCNT catalysts showed good electrocatalytic activity for oxygen reduction. The Tafel plots were constructed and two regions of distinct slope were observed. This is typical Tafel behaviour of Pd electrodes.

In 0.1 M KOH solution all the PdNP/MWCNT catalysts showed single-wave polarisation curves of O₂ reduction with well-defined current plateau. The number of electrons transferred per O₂ molecule was also close to four in alkaline media. Analogous to the results obtained in acid solution, the Tafel slope value close to -60 mV dec⁻¹ was observed at low current densities.

In summary, one can state that the electrocatalytic activity of multi-walled carbon nanotube supported Pd catalysts for oxygen reduction is similar to that of bulk palladium. The mechanism of O₂ reduction is the same on PdNP/MWCNT catalysts and bulk Pd.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley, New York, 1992.
2. E. Yeager, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1527.
3. R. Adžić, in: J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.), *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York, 1998, pp. 197-242.
4. M.R. Tarasevich, A. Sadkowski, E. Yeager, in: B.E. Conway, J.O. Bockris, E. Yeager, S.U.M. Khan, R.E. White (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 7, Plenum Press, New York, 1983, pp. 301-398.
5. E. Antolini, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 915.
6. A. Kiani, E.N. Fard, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 7254.
7. H. Erikson, A. Kasikov, C. Johans, K. Kontturi, K. Tammeveski, A. Sarapuu, *J. Electroanal. Chem.* 652 (2011) 1.
8. M. Shao, *J. Power Sources* 196 (2011) 2433.
9. H. Li, G. Sun, N. Li, S. Sun, D. Su, Q. Xin, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 5605.
10. H. Li, Q. Xin, W. Li, Z. Zhou, L. Jiang, S. Yang, G. Sun, *Chem. Commun.* (2004) 2776.
11. A.C. Garcia, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4309.
12. Z. Liu, L. Hong, M.P. Tham, T.H. Lim, H. Jiang, *J. Power Sources* 161 (2006) 831.
13. W. Wang, Q. Huang, J. Liu, Z. Zou, Z. Li, H. Yang, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1396.
14. J. Yang, J.Y. Lee, Q. Zhang, W. Zhou, Z.L. Yang, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B776.
15. S. Takenaka, N. Susuki, H. Miyamoto, E. Tanabe, H. Matsune, M. Kishida, *J. Catal.* 279 (2011) 381.
16. J.Y. Kim, Y. Jo, S.-K. Kook, S. Lee, H.C. Choi, *J. Mol. Catal. A* 323 (2010) 28.
17. S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
18. B. Wu, Y. Kuang, X. Zhang, J. Chen, *Nano Today* 6 (2011) 75.
19. C.R.N. Rao, D.C. Trivedi, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 613.
20. C. Paoletti, A. Cemmi, L. Giorgi, R. Giorgi, L. Pilloni, E. Serra, M. Pasquali, *J. Power Sources* 183 (2008) 84.
21. M. Ohashi, K.D. Beard, S. Ma, D.A. Blom, J. St-Pierre, J.W. Van Zee, J.R. Monnier, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7376.

22. J.H. Byeon, J. Hwang, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 357.
23. C.Y. Chen, K.Y. Lin, W.T. Tsai, J.K. Chang, C.M. Tseng, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 5490.
24. X.M. Chen, Z.M. Cai, Z.J. Lin, T.T. Jia, H.Z. Liu, Y.Q. Jiang, X. Chen, *Biosens. Bioelectron.* 24 (2009) 3475.
25. Y.L. Li, F.P. Hu, X. Wang, P.K. Shen, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1101.
26. S.P. Somani, P.R. Somani, A. Sato, M. Umeno, *Diamond Relat. Mater.* 18 (2009) 497.
27. H. Xu, L.P. Zeng, S.J. Xing, G.Y. Shi, Y.Z. Xian, L.T. Jin, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1839.
28. N. Soin, S.S. Roy, L. Karlsson, J.A. Mclaughlin, *Diamond Relat. Mater.* 19 (2010) 595.
29. H.D. Wang, X.Q. Sun, Y. Ye, S.L. Qiu, *J. Power Sources* 161 (2006) 839.
30. J.-S. Ye, Y.-C. Bai, W.-D. Zhang, *Microchim. Acta* 165 (2009) 361.
31. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
32. N. Alexeyeva, K. Tammeveski, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) F18.
33. S. Shanmugam, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 2037.
34. I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Kozlova, L. Matisen, V. Sammelselg, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, *Carbon* 49 (2011) 4031.
35. Z.Q. Tian, S.P. Jiang, Z. Liu, L. Li, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1613.
36. N. Alexeyeva, A. Sarapuu, K. Tammeveski, F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 6702.
37. Y. Huang, J. Liao, C. Liu, T. Lu, W. Xing, *Nanotechnology* 20 (2009) 105604.
38. L. Xiao, L. Zhuang, Y. Liu, J. Liu, H.D. Abruña, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 602.
39. N. Alexeyeva, K. Tammeveski, A. Lopez-Cudero, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 794.
40. S. Gottesfeld, I.D. Raistrick, S.Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1455.
41. D.R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2001.
42. Lj.M. Vracar, D.B. Sepa, A. Damjanovic, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1835.
43. R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, *Electrochim. Acta* 12 (1967) 287.
44. L. Jiang, A. Shu, D. Chu, R. Chen, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B643.
45. M.H. Shao, K. Sasaki, P. Liu, R.R. Adžić, *Z. Phys. Chem.* 221 (2007) 1175.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina Kristel Jukk (sünnikuupäev: 12. detsember 1989.a) annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose:

Hapniku elektroredutseerumine pallaadiumi nanoosakestest ning mitmeseinalistest süsiniknanotorudest koosnevatel komposiitmaterjalidel,

mille juhendajad on Kaido Tammeveski ja Nadežda Aleksejeva,

reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 1. juuni 2011.a