

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Keemia Instituut

Peeter Valk

**Molübdeenkarbiidi lisandi mõju hapniku elektroredutseerumise kineetikale  
molübdeenkarbiidist sünteesitud süsinikul**

Magistritöö

Juhendaja: Ph.D. Jaak Nerut

Tartu 2015

## SISUKORD

SISSEJUHATUS.....	3
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	4
1.1. Kütuseelemendid .....	4
1.2. Hapniku elektroredutseerumine.....	5
1.3. Kolmeelektroodne mõõtesüsteem.....	7
1.4. Pöörleva ketaselektroodi meetod.....	8
1.5. Tsükliline voltamperomeetria.....	11
1.6. Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia .....	12
2. EKSPERIMENDI METOODIKA .....	14
2.1. C(Mo <sub>2</sub> C) + Mo <sub>2</sub> C komposiitmaterjalide valmistamine .....	14
2.2. Materjalide füüsikaline karakteriseerimine .....	14
2.3. Katalüsaatori tindi valmistamine .....	15
2.4. Elektrokeemilised mõõtmised .....	16
3. TULEMUSED JA ARUTELU .....	18
3.1. Materjalide füüsikaline karakteriseerimine .....	18
3.2. Elektrokeemilised mõõtmised .....	20
KOKKUVÕTE.....	28
KASUTATUD KIRJANDUS .....	29
SUMMARY .....	34
TÄNUAVALDUSED .....	36
LISAD	
Lisa 1. Tabelid 1 ja 2	
Lisa 2. Joonised 2-17	

## SISSEJUHATUS

Polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelemendid (ingl. k. *polymer electrolyte membrane fuel cell*, edaspidi lühendatud PEM-FC) on perspektiivsed energiaallikad, mis on kõrge efektiivsusega ning keskkonnasõbralikud. Samas sõltub nende võimsus oluliselt hapniku redutseerumisreaktsiooni kiirusest katoodil, mida mõjutavad kasutatav katalüsaatorimaterjal ning katalüsaatorikandja omadused. [1,2] Üks parimaid hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüsaatormaterjale on plaatina, kuid selle hind moodustab ligi poole kogu kütuseelemendi hinnast. [3] Plaatina kõrge hinna ning piiratud varude tõttu uuritakse laialdaselt erinevaid alternatiive. Platinavabad katalüsaatorid oleksid märkimisväärselt odavamad, kuid nende elektrokeemiline aktiivsus on madal. [3] Üks võimalus langetada PEM-FC katoodi hinda, on vähendada Pt hulka, kasutades plaatina sulameid muude metallide või ühenditega. Selles suunas tehakse suuri pingutusi, et leida katalüsaatoreid, mis oleksid odavama hinna juures platinaga võrreldava aktiivsusega. [3,4]

Karbiidid on väga perspektiivsed materjalid nii katalüsaatorikandjana [5] kui katalüsaatorikandjaks sobivate süsinike lähteainena. Karbiididest sünteesitud süsinikud on väga stabiilsed katalüsaatori kandematerjalid, lisaks on nad mõningal määral katalüütiliselt aktiivsed hapniku redutseerimise suhtes. [6–8]

Molübdeenkarbiidi kasutatakse laialdaselt heterogeenses katalüüsis. [9] Elektrokeemias on uuritud hapniku elektroredutseerumist  $\text{Mo}_2\text{C}$  ja plaatina komposiitkatalüsaatoril, mille puhul saavutati kõrge aktiivsus. [10] Molübdeenkarbiidist on lisaks sünteesitud kloreerimise teel väga heade omadustega süsinikmaterjale (tähistatud kui  $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$ ), millel on lisaks PEM-FC katalüsaatori kandematerjali jaoks sobivale eripinnale, poorsusele ning defektide hulgale ka mõningane katalüütiline aktiivsus hapniku redutseerimise suhtes. [11–13]

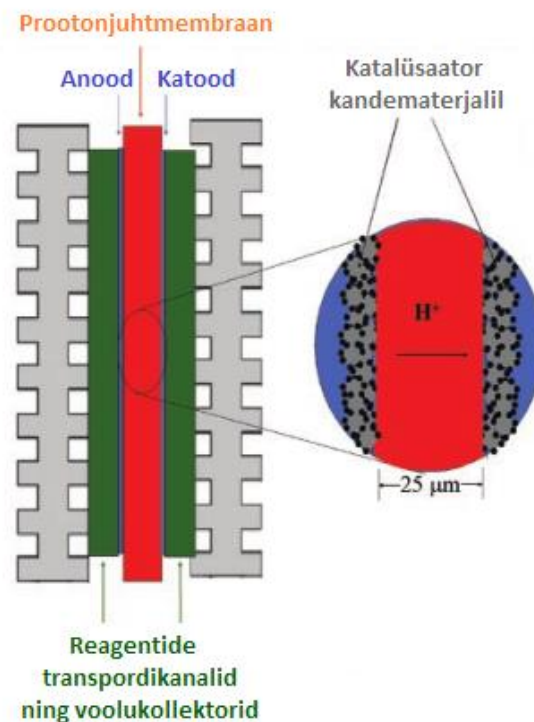
Uurimaks kuivõrd on võimalik ühendada  $\text{Mo}_2\text{C}$  ning  $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$  väga häid elektrokeemilisi omadusi, uuriti selles töös uudsete  $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C}) + \text{Mo}_2\text{C}$  komposiitmaterjalide struktuuri, stabiilsust ning füüsikalisi ja elektrokeemilisi omadusi, et hinnata nende sobivust polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelemendi katoodi alusmaterjalidena. Elektrokeemilised mõõtmised teostati 0,5 M väävelhappe lahuses argooni ja hapniku keskkonnas.

# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1. Kütuseelemendid

Kütuseelemendid on elektrokeemilised seadmed, mis muundavad reagentide keemilise sideme energiat vahetult elektrienergiaks ja soojuseks. Kütuseelementide teoreetiline efektiivsus on kõrgem kui sisepõlemismootoritel, mille efektiivsus on piiratud Carnot' tsükliga. Lisaks jäävad ära mehhaanilise elektrienergia genereerimise etapi kaod. Kütuseelemendi ühikrakk koosneb katoodist, anoodist, nendevahelisest elektrolüüdist ja voolukollektoritest ning kanalitest reagentide ja produktide juhtimiseks kütuseelemendi sees. Peamised uuritavad ning kasutatavad kütuseelementide liigid on tahkeoksiidne kütuseelement, sulakarbonaat-kütuseelement, fosforhappe-kütuseelement, leeliseline kütuseelement ning PEM-FC. [14]

PEM-FC on madaltemperatuurne kütuseelement, milles toodetakse elektrienergiat vesiniku ja hapniku vahelisel elektrokeemilisel redoksreaktsioonil.

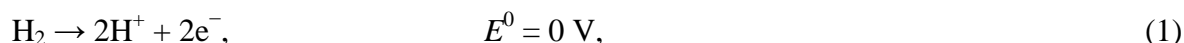


**Joonis 1.** Polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelemendi skeem. Kohandatud allikast [15].

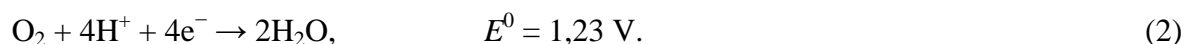
PEM-FC-s kasutatakse vesinikku kütusena, mis oksüdeerub anoodiruumis, tekkinud prootonid juhitakse protonjuhtmembraani (tavaliselt Nafion<sup>®</sup> ehk perfluorosulfoonhapest

koosnev ionomeer) kaudu katoodiruumi, kus need reageerivad hapnikuga. Klassikalise vesinik-hapnik PEM-FC töö käigus tekib saadusena ainult vesi ning eraldub soojus. PEM-FC keskkonnasõbralikkus on üks peamisi positiivseid aspekte ning põhjuseid, miks nende uurimine on väga perspektiivne. [14]

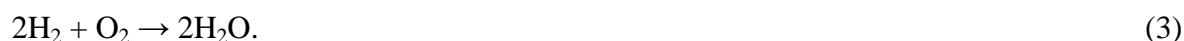
PEM-FC-s toimub anoodil reaktsioon: [14–16]



ning katoodil reaktsioon: [14–16]



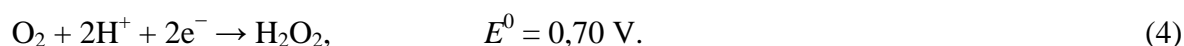
Kokkuvõtlikult toimub rakus järgnev reaktsioon:



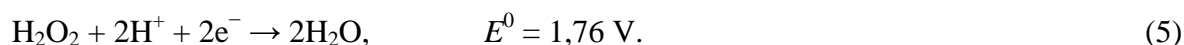
Seega on PEM-FC teoreetiline rakupotentsiaal toatemperatuuril ligikaudu 1,23 V. [15,16] Tegelik kasutatav potentsiaal on väiksem ülepinge tõttu. Ülepinge koosneb üldiselt kolmest osast: aktivatsiooniülepinge, oomiline pingelangus elektrolüüdis ning kontsentratsiooniülepinge. Ülepinge allikate kombinatsioon põhjustab kütuseelemendis väljundpinge langust voolutiheduse kasvades. [14,15,17]

## 1.2. Hapniku elektroredutseerumine

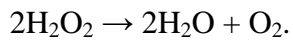
Üks peamisi probleeme PEM-FC-s on hapniku elektroredutseerumise aeglus, mis põhjustab hinnanguliselt ligi kaks kolmandikku summaarsest ülepingest. [4,18] Hapniku elektroredutseerumine vesilahustes võib toimuda kahel viisil. Neljalektronset protsessi kirjeldab reaktsioonivõrrand (2) ja kahelektronse protsessi võtab kokku järgnev reaktsioonivõrrand: [16]



Kahelektronsele protsessile võib järgneda tekkinud peroksiidi edasi redutseerumine: [16]



või peroksiidi lagunemine:



(6)

Kõik toodud reaktsioonid koosnevad mitmest elementaarreaktsioonist. [18–20]

Neljaelektroonsest protsessist saadav energiatihedus on suurem kui kaheelektroonsest protsessist ning kuna selle käigus ei teki vesinikperoksiidi, mis võib lagundada membraani või elektrodimaterjale, on neljaelektroonne protsess see, mille poole uurimustöodes pürgitakse. [16]

Hapniku redutseerumise kineetika kiirendamiseks PEM-FC-s tuleb kasutada katalüsaatoreid. Kõige levinum katoodmaterjal on suure eripinnaga süsinik, millele on katalüsaatorina sadestatud plaatina nanoosakesed. [1] Plaatina on kõige sobivamate omadustega katalüsaator PEM-FC jaoks, kuid Pt kõrge hinna tõttu ning suurema võimsustihedusega kütuseelementide saamiseks uuritakse ulatuslikult erinevaid alternatiive. Üks võimalus on kasutada Pt-vabasid katalüsaatoreid, kuid hetkel ei ole nendega jõutud lähedale plaatinal mõõdetud tulemustele. Teine ulatuslik uurimissuund on plaatina sulamid muude metallidega ja nende katalüütilise aktiivsuse kasutamine  $\text{O}_2$  elektrokeemiliseks redutseerimiseks. [4]

Plaatina sulamid nikli, koobalti ning muude d-metallidega on andnud väga häid tulemusi ning on saadud väga kõrgeid võimsusi väiksema plaatina sisalduse juures. [2,21] Lisaks on tehtud esialgseid elektrokeemilisi mõõtmisi plaatina-haruldane muldmetall sulamitest polükristallelektroodidel [18,22] ning näiteks  $\text{Pt}_5\text{Gd}$  korral on saadud kordades suuremaid aktiivsusi hapniku redutseerumise suhtes kui puhta Pt polükristallelektroodi korral. [23] Nende ühiseks omaduseks on sulamina kasutatava metalli odavam hind võrreldes platinaga.

Lisaks katalüsaatorile, on PEM-FC omaduste jaoks väga oluline katalüsaatori kandjamaterjal. Reeglina kasutatakse selleks suure eripinnaga süsinikmaterjale. [1] Üks perspektiivsemad katalüsaatorikandjate liike on karbiididest sünteesitud süsinikud. [8,13] Karbiididest sünteesitud süsinikel on kitsas poorijaotus ning lähtekarbiidi ning sünteesitingimusi valides on võimalik saada väga erinevate omadustega süsinikke. Nende materjalide puhul on matriitsiks lähtekarbiidi kristallvõre, kust eemaldatakse tavaliselt kloorerimise teel metalli aatomid, mille tõttu tekivad materjali poorid. Kuna metalli aatomeid eemaldatakse järkjärgult, on võimalik peaaegu aatomtasandil kontroll materjali omaduste üle. Süsiniku struktuuri saab modifitseerida muutes sünteesitemperatuuri, reageeriva gaasi koostist ja muid sünteesitingimusi. [24]

Molübdeenkarbiidist sünteesitud süsinike elektrokeemiliste omaduste sõltuvust süsiniku sünteesitingimustest on uuritud süstemaatiliselt. [12,13,25–28] Väga häid tulemusi on saadud molübdeenkarbiidist 750°C juures sünteesitud süsiniku puhul. Tegemist on mikropoorse-mesopoorse materjaliga, mille struktuur aitab kaasa reagentide difusioonile, samas on seal lisaks suur hulk grafiitseid alasid, mis tagavad hea elektroonse juhtivuse, ning piisavas koguses defekte heterogeense reaktsiooni toimumiseks. [12]

Ilma katalüsaatorita süsinikmaterjalidel toimub hapniku redutseerumine reeglina kaheelektroonse protsessina, ehk süsinik katalüüsib põhiliselt vesinikperoksiidi moodustumist. Oksüdeeritud klaassüsinik- ning grafiitelektroodidel on negatiivsematel potentsiaalidel võimalik peroksiidi edasi redutseerida veeks. Üldiselt arvatakse, et süsinikul toimub hapniku redutseerumine hapnikku sisaldavate pindühendite kaudu, ehk analoogselt sellele, kuidas kinoonid katalüüsivad vesinikperoksiidi teket. [16]

### **1.3. Kolmeelektroodne mõõtesüsteem**

Elektrokeemilise kineetika uurimiseks kasutatakse kolmeelektroodset süsteemi, mis koosneb töö-, abi- ja võrdluselektroodist. Kui elektrokeemilist ahelat läbib vool, kaldub süsteem tasakaaluolekust kõrvale ning elektrokeemilise ahela otstel ei ole potentsiaal võrdne elektromotoorjõuga. Seda kõrvalekallet põhjustab elektroodide polariseerumine ning oomiline pingelangus. Tööelektroodi polariseerumise hindamiseks mõõdetakse tööelektroodi potentsiaali võrdluselektroodi suhtes polariseerides seda olukorras, kus voolutugevus võrdlusahelas on ligilähedaselt null. Elektrokeemilise protsessi poolt põhjustatud voolutugevust mõõdetakse abielektroodi ahela kaudu. Võrdluselektroodina kasutatakse tavaliselt elektroode, mille potentsiaal ei ole mõjutatud lahuse koostisest ja mõningasest polariseerumisest näiteks kalomelektrood või elavhõbe/elavhõbesulfaat-elektrood. Võrdluselektroodid on ligilähedaselt ideaalselt mittepolariseeritavad. Abielektroodina kasutatakse üldiselt suure eripinnaga inertsest materjalist elektroode, näiteks Pt-võrk, mis on võimelised taluma suuri potentsiaalikäikumisi ning voolutihedusi. [17]

#### 1.4. Pöörleva ketaselektroodi meetod

Elektrokeemilise kineetika uurimiseks kasutatakse laialdaselt pöörleva ketaselektroodi meetodit (ingl. k. *rotating disk electrode*, RDE). Kütuseelemendi ühe elektroodi elektrokeemiliseks kirjeldamiseks on pöörleva ketaselektroodi meetodit võimalik kasutada, kuna suure eripinnaga materjali õhukest kihti pöörleval ketaselektroodil saab modelleerida kasutades samu mudeleid, mis on välja töötatud sileda metallelektroodi kirjeldamiseks. [29,30] Pöörleva ketaselektroodi meetodi puhul on tööelektroodiks Teflonisse või muusse inertsesse ning elektrit mitte juhtivasse materjali pressitud silindrikujuline elektrood, millest puutub lahusega kokku ainult Teflonäärega ühel tasandil olev silindri alumisest küljest moodustuv ketas. Tööelektrood pannakse pöörlema, mistõttu paisatakse elektroodiga kokkupuutuv vedelik tsentrifugaaljõu abil elektroodi tsentrist eemale raku äärte suunas. Samal ajal liigub elektroodi alt uus kogus lahust elektroodi keskele. Hüdrodünaamika seaduste järgi moodustub vedeliku laminaarse voolurežiimi korral elektroodilähedases kihis konstantse paksusega kiht, kus vedeliku liikumiskiirus elektroodi pinna lähedal langeb sujuvalt nullini. Selles elektroodilähedases alas on reagentide liikumine määratud ainult difusiooni poolt. Pöörleva ketaselektroodi meetodi abil on võimalik määrata reaktsiooni kiirust limiteerivat staadiumit, heterogeense reaktsiooni kiiruskonstanti, laengu ülekandekoefitsienti ning muid süsteemi iseloomustavaid elektrokeemilisi parameetreid. [17]

Elektrokeemilise reaktsiooni puhul võib massiülekanne toimuda kolmel viisil: difusioon, migratsioon ja konvektsioon. Summarne aine voog  $J_{\Sigma}$  on väljendatav kui

$$J_{\Sigma} = J_d + J_m + J_k, \quad (7)$$

kus  $J_d$ ,  $J_m$  ja  $J_k$  on vastavalt difusiooni-, migratsiooni- ning konvektsioonivood.

Difusioonivoog on avaldatav valemiga:

$$J_d = -D \text{grad}c, \quad (8)$$

kus  $D$  on difusioonikoefitsient ja  $\text{grad}c$  on kontsentratsioonigradient.

Jadareaktsiooni kiiruse määrab ära kõige aeglasema kiirusega staadium. Kui reaktsioon on limiteeritud difusiooni poolt, saame vastavalt Faraday seadusele voolutiheduse  $j$  avaldise:

$$j = -nFJ_d = nFD \text{grad}c, \quad (9)$$

kus  $F$  on Faraday arv ja  $n$  kogu reaktsioonis üleminevate elektronide arv. Pöörleva ketaselektroodi meetodi korral ei mõjuta elektrokeemilisest reaktsioonist põhjustatud voolu elektrilise kaksikkihi laadimisvool, kuna süsteem on statsionaarses olekus. [17]

Pöörleva ketaselektroodi puhul on massitransport kogu elektroodi ulatuses ühtlane ning elektrodilähedases alas toimub difusioon piki elektroodi pinnanormaali. Kui kontsentratsioonijaotus selles alas ei muutu, saab kontsentratsioonigradiendi avaldist lihtsustada:

$$\text{grad}c = \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c^0 - c^s}{\delta} = \text{const} , \quad (10)$$

kus  $c^0$  ja  $c^s$  on vastavalt kontsentratsioonid lahuse sisemuses ning elektroodi pinnal, ning  $\delta$  on difusioonilise kihi paksus. Seega saame voolutiheduse avaldiseks

$$j = nFD \frac{c^0 - c^s}{\delta} . \quad (11)$$

Vool saab kasvada teatud piirini, s.o.  $c^s \rightarrow 0$  – sel puhul on tegemist difusioonilimeeritud voolutihedusega  $j_d$ :

$$j_d = nFD \frac{c^0}{\delta} . \quad (12)$$

Elektroodi pöörlemiskiiruse kasvades väheneb difusioonilise kihi paksus  $\delta$ . Seetõttu kasvab piirilise voolu väärtus. Pöörleva ketaselektroodi meetodi jaoks välja töötatud matemaatiline mudel [17] annab difusioonilise kihi paksuseks:

$$\delta = 1,61D^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6} , \quad (13)$$

kus  $\nu$  on lahuse kinemaatiline viskoossus ja  $\omega$  on elektroodi pöörlemise ringsagedus. Asendades selle avaldisse (12), saame difusioonilimeeritud voolutiheduse  $j_d$  avaldiseks Levichi valemi, mis katoodeprotsessi puhul (katoodevool on defineeritud negatiivsena) on järgnev:

$$j_d = -0,62nFD^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} c^0 . \quad (14)$$

Protsess on difusioonilimeeritud, kui sõltuvus  $j_d = f(\omega^{1/2})$  on sirge. Kui sõltuvus puudub, limeerib reaktsiooni summaarset kiirust massiülekanne asemel aeglase laengu ülekande staadiumi kiirus. Segakineetika puhul limeerivad reaktsiooni kiirust nii difusioon kui aeglane laengu ülekanne. [17]

Segakineetika alas saab kasutada Koutecky-Levichi sõltuvust, mille järgi on katoodeprotsessi kogu vool leitav järgnevalt: [17,29,30]

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = -\frac{1}{nFk_{\text{het}}c^0} - \frac{1}{B\omega^{1/2}}, \quad (15)$$

kus  $B = 0,62nFD^{2/3}v^{-1/6}c^0$ ,  $j_k$  on kineetiline vool ning  $k_{\text{het}}$  on heterogeense reaktsiooni kiiruskoefitsient. Lineariseerides Koutecky-Levichi sõltuvuse on võimalik sirge tõusust leida difusioonikoefitsiendi väärtust või üleminevate elektronide arvu, ning algordinaadist kineetilist voolu ja arvutada heterogeense reaktsiooni kiiruskoefitsiendi väärtust.

Kui elektroodi pöörlemiskiirus läheneb lõpmatusele, läheneb difusioonilise kihi paksus nullile, ning vool on määratud ainult laenguülekanne poolt. [17]

Pöördumatute reaktsioonide puhul on ülepinge kõrge. Hapniku redutseerumisreaktsiooni puhul sõltub kineetiline vool ülepingest  $\eta$  järgnevalt:

$$j_k = j_{\text{O}_2}^0 e^{\frac{n'\alpha F\eta}{RT}}, \quad (16)$$

kus  $j_{\text{O}_2}^0$  on hapniku redutseerumisreaktsiooni vahetusvool,  $n'$  kiirust limeerivas staadiumis üleminevate elektronide arv,  $\alpha$  ülekandekoefitsient,  $R$  gaasi universaalne konstant ja  $T$  temperatuur. Selle sõltuvuse tõusu telgedes  $\eta$  vs  $\log j_k$  nimetatakse Tafeli tõusuks, mis hapniku redutseerumisreaktsiooni puhul on tavaliselt väärtusega 60 mV või 120 mV. Tõusu väärtuse põhjal saab teha järeldusi kiirust limeeriva staadiumi kohta. Süsinikelektroodidel on Tafeli tõusule väärtusega 120 mV vastav kiirust limeeriv staadium esimese elektroni ülekanne ning Tafeli tõusule 60 mV vastav kiirust limeeriv staadium hapniku migratsioon süsiniku pinnal. [16]

Kui katalüsaator on kantud inertsele elektroodile (nt. klaassüsinik) kasutades Nafioni, siis tuleks kasutada modifitseeritud Koutecky-Levichi sõltuvust:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} + \frac{1}{j_f} = -\frac{1}{nFk_{\text{het}}c^0} - \frac{1}{B\omega^{1/2}} - \frac{L_f}{nFc_fD_f}, \quad (17)$$

kus  $j_f$  on difusioonilimeeritud voolutihedus Nafion<sup>®</sup> ionomeeri kihis,  $L_f$  on katalüsaatorikihi paksus ning  $c_f$  ja  $D_f$  on vastavalt elektrokeemiliselt aktiivse aine kontsentratsioon ning difusioonikoefitsient Nafion<sup>®</sup> kihis. Samas on leitud, et piisavalt õhukese katalüsaatorikihi puhul on selle põhjustatud panus kogu voolu tühine ning selle efekti võib tähelepanuta jätta ja kasutada RDE andmete analüüsil klassikalist valemit (15). [27,29,30]

### 1.5. Tsükliline voltamperomeetria

Pöörleva ketaselektroodi meetodiga paralleelselt kasutatakse elektrokeemiliste reaktsioonide uurimiseks laialdaselt tsüklilise voltamperomeetria (ingl. k. *cyclic voltammetry*, CV) meetodit, kus mõõdetakse voolu-potentsiaali sõltuvusi varieerides potentsiaali laotuskiirust. Voltammogrammide analüüsimisel on võimalik teha mitmesuguseid järeldusi protsessi kineetiliste ning termodünaamiliste parameetrite kohta. Tsüklilise voltamperomeetria puhul muudetakse potentsiaali ühtlaselt algpotentsiaalilt lõpppotentsiaalini ning siis tagasi algpotentsiaalini. Elektrokeemilisest reaktsioonist tulenev vool  $i_r$  on mõõdetav reaktsiooni toimumise potentsiaalivahemikus, kuid pideva potentsiaalimuutuse tõttu lisandub sellele ka elektrilise kaksikkihi laadimisest tulenev mahtuvuslik vool  $i_c$  kogu potentsiaalivahemikus. Summaarne vool  $i$  on järgnev:

$$i = i_c + i_r = C_d \frac{dE}{dt} + i_r = \nu C_d + i_r, \quad (18)$$

kus  $C_d$  on elektrilise kaksikkihi mahtuvus,  $\nu$  on potentsiaali laotuskiirus,  $E$  potentsiaal ning  $t$  aeg. [17]

Pöördumatute protsesside puhul avaldub voltammogrammidel Faraday reaktsioonist tulenev voolupiik ainult ühes potentsiaalilaotuse suunas. Pöördumatu redutseerumise  $O + ne^- \rightarrow R$  korral on piigi voolutiheduse  $j_p$  väärtus väljendatav järgnevalt:

$$j_p = -(2,99 \cdot 10^{-5}) n (\alpha n')^{1/2} c_o^* D_o^{1/2} \nu^{1/2} \quad (19)$$

kus  $c_O^*$  on reagenti O kontsentratsioon lahuses ning  $D_O$  on reagenti O difusioonikoefitsient. [17]

Nagu eelnevatest valemitest on näha, sõltub mahtvuslik vool laotuskiirusest lineaarselt, samas kui elektrokeemilisest reaktsioonist tulenev Faraday vool on proportsionaalne laotuskiiruse ruutjuurega. Mahtvuslik vool moodustab laotuskiiruse kasvades märkimisväärse osa mõõdetud voolust. Seetõttu on vajalik hinnata mahtvuslikku voolu eraldi ning see maha lahutada mõõdetud vooludest, et oleks võimalik teha järeldusi reaktsioonikineetika kohta. [17]

Pöördumatu protsessi puhul on piigi potentsiaal  $E_p$  määratud järgnevalt:

$$E_p = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha n' F} \left[ 0,780 + \ln \left( \frac{D_O^{1/2}}{k^0} \right) + \ln \left( \frac{\alpha n' F v}{RT} \right)^{1/2} \right], \quad (20)$$

kus  $E^{0'}$  on formaalne potentsiaal, ning  $k^0$  on heterogeense reaktsiooni standardne kiiruskonstant. [17]

## 1.6. Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia

Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (EIS) on väga informatiivne uurimismeetod uurimaks elektrokeemilise süsteemi kineetilist käitumist ning elektrilisi omadusi. Selle puhul rakendatakse tööelektroodile konstantne potentsiaal ning lisatakse sellele väikese amplituudiga vahelduvpotentsiaal. Süsteemis tekib sama sagedusega vahelduvvool, mis on vahelduvpotentsiaali suhtes faasinihkega. Matemaatiliselt on see väljendatav järgmiselt: rakendades potentsiaali  $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$ , mõõdetakse voolu  $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi)$ , kus  $U_0$  ja  $I_0$  on vastavalt potentsiaali ning voolu amplituudi väärtused,  $\omega$  on vahelduvpotentsiaali nurksagedus ( $\omega = 2\pi f$ , kus  $f$  on vahelduvpotentsiaali sagedus) ning  $\varphi$  on potentsiaali ning voolu vaheline faasinurk. Vastavalt Ohmi seadusele on leitav impedants  $Z$  ehk komplekstakistus:

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = |Z| e^{j\varphi} = Z' - jZ'', \quad (21)$$

kus  $|Z|$  on impedantsi moodul,  $j$  on imaginaararv  $j = \sqrt{-1}$  ning  $Z'$  ja  $Z''$  on vastavalt impedantsi reaali- ja imaginaarosa. Impedants on käsitletav kui süsteemi üldine takistus, mis sõltub vahelduvpotentsiaali sagedusest. Faasinurk väljendab erinevate takistuslike ja mahtvuslike komponentide suhet elektriskeemis. Takisti puhul on faasinurk null, ehk impedants on võrdne süsteemi reaaltakistusega. Kondensaatori puhul on faasinurk  $\varphi = -\pi/2$  rad ehk  $-90^\circ$ . Faasinurk  $\varphi$  on leitav seosest:

$$\tan \varphi = \frac{Z''}{Z'}. \quad (22)$$

Elektrokeemilised süsteemid on elektriliselt modelleeritavad kui jadamisi või paralleelselt ühendatud takistid ning kondensaatorid, mis väljendavad erinevaid takistuslikke ning mahtvuslikke komponente. Nende vahel kehtivad järgnevad seosed:

$$R_S = Z', \quad C_S = -\frac{1}{2\pi f Z''}, \quad (23)$$

$$R_P = \frac{|Z|^2}{Z'}, \quad C_P = -\frac{Z''}{2\pi f |Z|^2}, \quad (24)$$

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2, \quad (25)$$

kus  $R_S$  ja  $R_P$  on vastavalt järjestik- ning paralleeltakistus, ning  $C_S$  ja  $C_P$  vastavalt järjestik- ning paralleelmahtvus. Ideaalselt polariseeritava elektroodi puhul peavad järjestik- ning paralleelmahtvuse väärtused madalatel sagedustel kokku langema. Keerulisemaid süsteeme on võimalik analüüsida kombineerides impedantse takistitele kehtivate reeglite järgi. Järjestiktakistus  $R_S$  väljendab üldiselt ka elektrolüüdi takistust  $R_{el}$ , kui  $f \rightarrow \infty$ , kuna see on elektrokeemilist rakku kirjeldavas skeemis ülejäänud komponentidega järjestikku ühendatud, sest kogu süsteemi läbiv vool peab läbima lahust. [17,31–33]

Joonistel näidatakse EIS tulemusi Bode ja Nyquisti sõltuvustena. Bode sõltuvusel kujutatakse faasinurga  $\varphi$  ning impedantsi mooduli  $|Z|$  sõltuvust sagedusest  $f$ . Nyquisti sõltuvus näitab impedantsi imaginaar- ja reaalosa ( $Z''$  ja  $Z'$ ) omavahelist sõltuvust.

## 2. EKSPERIMENDI METOODIKA

### 2.1. C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalide valmistamine

C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjaid sünteesiti molübdeenkarbiidist kasutades kloreerimismeetodit, mis täieliku kloreerimise puhul toimuks lihtsustatult järgneva reaktsiooniskeemi järgi: [11]



Mo<sub>2</sub>C pulber (−325 mesh, 99,5%, Sigma-Aldrich) asetati kvartslaevukeses toruahju, kus see kuumutati argoonikeskkonnas (AGA, 99,9999%) temperatuurini 750°C. Seejärel vahetati argoon kloori (AGA, 99,9999%) vastu ning lasti sellel reageerida molübdeenkarbiidiga. Reaktsiooniaeg sõltus soovitatavast alles jäänud molübdeenkarbiidi lisandi hulgast saaduses. Pärast kloreerimist puhastati saadud komposiitmaterjal kloorist, kloriididest ning süsiniku pinnal olevatest funktsionaalsetest rühmadest heeliumi-vesiniku segu abil 800°C juures. [11]

Saadud C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalid on edaspidi märgitud kui C<sub>x</sub>%, kus x% tähistab süsiniku sisaldust konkreetsetes materjalis.

### 2.2. Materjalide füüsikaline karakteriseerimine

Erinevaid faase sünteesitud komposiitmaterjalides määrati röntgendifraktsiooni meetodil, kasutades Bruker D8 Advance difraktomeetrit. Mõõtmistel kasutati Ni-filtreeritud Cu K<sub>α</sub> kiirgust (0,6 mm laiune paralleelkiir, kaks 2,5° Solleri pilu, LynxEye detektor, λ = 0,154186 nm). Kiirgusallikas töötas 40 kV ja 40 mA juures. Proovi skaneeriti 0,01° sammuga vahemikus 2θ = 16°...90°, kogumisaeg oli 166 sekundit sammu kohta.

Raman spektroskoopia mõõtmised viidi läbi kasutades Renishaw inVia mikro-Raman spektromeetrit argoonlaser-ergastusega (λ = 514 nm).

Materjalide eripinna ning poorsuse määramiseks kasutati madaltemperatuurset lämmastiku sorptsiooni/desorptsiooni meetodit Micrometrics ASAP 2020 aparatuuri abil. Eripinna ning muude parameetrite arvutused põhinevad Brunaueri-Emmeti-Telleri (BET) teorial gaasi suhtelise rõhu vahemikus p/p<sub>0</sub>=0,05...0,2. [34,35] Pooride koguruumala (V<sub>tot</sub>; küllastusrõhu

lähedal) ning mikropooride ruumala ( $V_{\text{micro}}$ ) arvutati kasutades  $t$ -plot meetodit ning leitud Harkinsi ja Jura paksused jäid 0,5 nm ja 0,9 nm vahele. [36–38] Poorijaotuse arvutustel kasutati mittelokaalset tihedusfunktsionaali teooriat (ingl. k. *Non-Local Density Functional Theory*, NLDFT) kombineerides seda pilukujulise poori mudeliga. [39]

Materjalide morfoloogia uurimiseks kasutati kõrglahutus-transmissioonelektronmikroskoopi (ingl. k. *High Resolution Transmission Electron Microscope*, HRTEM) Tecnai 12 kiirenduspinge 120 kV juures. Mõõtmised viidi läbi Soomes, Aalto Ülikoolis. Proovid valmistati ette suspendeerides uuritavad komposiitmaterjalid etanoolis ultraheli abil. Üks tilk suspensiooni kanti vaskvõrgule, mis oli kaetud augulise süsinikkilega ning kuivatati enne mõõtmisi argooni keskkonnas.

Induktiivplasma mass-spektromeetri (ingl. k. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS) mõõtmised viidi läbi kasutades Agilent 8800x aparatuuri. 1 mg uuritavat komposiitmaterjali lagundati keevas lämmastikhappes (Merck, 65%, for analysis EMSURE<sup>®</sup> ISO), mille käigus molübdeen lahustus ning süsinik eraldus proovist süsihappegaasina. Saadud lahused lahjendati MilliQ+ vees (18.2 M $\Omega$  cm) 250 cm<sup>3</sup>, molübdeeni kontsentratsioon oli neis lahustes vahemikus 80 kuni 8000  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . Enne mõõtmisi filtreeriti lahused läbi 0,45  $\mu\text{m}$  tselluloosfiltrit, et eemaldada võimalikud kolloidosakesed. Kalibreerimiseks kasutati viit lahust molübdeeni kontsentratsiooniga vahemikus 1 kuni 10000  $\mu\text{g dm}^{-3}$ .

### 2.3. Katalüsaatori tindi valmistamine

Katalüsaatori tint valmistati suspendeerides uuritav komposiitmaterjal 2-propanooli (Sigma-Aldrich,  $\geq 95\%$ ) ning MilliQ+ vee segus. Sellele lisati Nafion<sup>®</sup> 117 lahust (Aldrich, 5% solution) koguses, mis annaks kuivanud tindis 5%-lise Nafion<sup>®</sup> ionomeeri sisalduse. Suspensiooni segati ning hoiti ultrahelivannis umbes üks tund, et saada ühtlaselt dispergeerunud tint, mis seejärel kanti Teflonisse pressitud klaassüsinikust ketaselektroodile (ingl. k. *Glassy Carbon Disk Electrode*, GCDE, PINE Instrument Company). Klaassüsinikelektroodi diameeter oli 5 mm, tinti kanti elektroodile iga kord sellises hulgas, et kuivanuna oleks elektroodil katalüsaatorit 1 mg cm<sup>-2</sup>.

## 2.4. Elektrokeemilised mõõtmised

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi kolmeelektroodses klaasist elektrokeemilises rakus, mida pesti enne igat katset põhjalikult kuuma väävelhappe (Sigma-Aldrich, 95.0-97.0%, puriss, p.a.) ning vesinikperoksiidi (Merck, 30%, for analysis EMSURE<sup>®</sup>) seguga ning loputati korduvalt demineraliseeritud vee ning seejärel MilliQ+ veega. Mõõtmisteks kasutati pöörleva ketaselektroodi süsteemi (PINE Instrument Company) ning Autolab PGSTAT 30 potentsiostaati koos FRA 2 mooduliga (Eco Chemie B.V.) kasutades General Purpose Electrochemical System ja Frequency Response Analyser tarkvara.

Võrdluselektroodina kasutati Hg|Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>|küllastatud K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroodi (MSE), mis oli ühendatud elektrokeemilise rakuga Luggini kapillaari abil. Käesolevas töös on kõik potentsiaalid antud MSE suhtes. Abielektroodina kasutati suurepinnalist platinavõrku, mis oli rakust eraldatud poorse klaasmembraani abil.

Tööelektrood sukeldati 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fluka, ≥95.0%, TraceSelect<sup>®</sup>) lahusesse potentsiaalil 0,1 V vs MSE. Enne mõõtmisi tsükleeriti elektroodi potentsiaalide 0,41 V ja -0,63 V vs MSE vahel mõne tunni jooksul, vaheldumisi argooniga (AGA, 99,9999%) ning hapnikuga (AGA, 99,999%,) küllastatud lahuses. Üks „tsükleerimine“ koosnes seitsmest *iE*-kõverast, mis mõõdeti RDE meetodil elektroodi pöörlemiskiirusel 800 pööret minutis potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s<sup>-1</sup>, ning ühest analoogselt *iE*-kõverast potentsiaali laotuskiirusel 5 mV s<sup>-1</sup>. Lisaks mõõdeti üks impedants-spekter elektroodi potentsiaalil 0,1 V vs MSE vahelduvpinge sagedustel *f* vahemikus 10 kHz kuni 50 mHz. Seejärel vahetati gaas ning korrati tsükleerimist. Gaasi vahetati mitu korda (tavaliselt neli korda), kuni saadi argooni keskkonnas kokkulangevad tulemused. Tsükleerimise eesmärgiks oli katalüsaatorimaterjali täielik märgumine ning stabiliseerimine 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vesilahuses.

Tsüklilisi voltamperogramme mõõdeti erinevatel elektroodi potentsiaali laotuskiirustel *v* vahemikus 5 mV s<sup>-1</sup> kuni 200 mV s<sup>-1</sup> potentsiaalivahemikus 0,41 V kuni -0,71 V vs MSE. Arvutustes kasutati kuivanud katalüsaatorikihi massi GCDE-I.

RDE mõõtmised teostati potentsiodünaamilistes tingimustes, muutes lineaarselt elektroodi potentsiaali laotuskiirusega 10 mV s<sup>-1</sup> potentsiaalivahemikus 0,41 V kuni -0,63 V vs MSE erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel vahemikus 500 kuni 3000 pööret minutis.

EIS mõõtmistel kasutati vahelduvpotentsiaali sagedusi  $f$  vahemikus 10 kHz kuni 10 mHz (13 punkti logaritmilises skaalas suurusjärgu kohta, vahelduvpotentsiaali amplituud 5 mV rms) fikseeritud tööelektroodi potentsiaalidel 0,4 V, 0,1 V, -0,3 V ja -0,5 V vs MSE. Kõrgsageduslikus osas saadud tulemustest leiti lahuse takistus vastavalt valemile (23).

Elektrokeemiline rakk oli mõõtmiste ajal Faraday kapis. Nii Faraday kapp, rotaator kui potentsiostaat olid maandatud. Kõik mõõtmised viidi läbi temperatuuril  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ . Alguses viidi mõõtmised läbi argooni keskkonnas ning seejärel hapniku keskkonnas. Peale gaasi vahetamist viidi läbi üks analoogne tsükleerimine nagu enne mõõtmiste alustamist.

Kõik käesolevas töös näidatud elektrokeemiliste mõõtmiste tulemused on vähemalt kolme erineva katse keskmised.

### 3. TULEMUSED JA ARUTELU

#### 3.1. Materjalide füüsikaline karakteriseerimine

##### 3.1.1. Madaltemperatuurne N<sub>2</sub> sorptsioon/desorptsioon

Uuritud materjalidega läbi viidud madaltemperatuurse N<sub>2</sub> sorptsiooni/desorptsiooni mõõtmiste tulemused on antud tabelis 1 ning poorijaotus joonisel 2 (siin ja edaspidi märgitud tabelid asuvad lisas 1 ning joonised lisas 2). On näha, et materjalide eripind  $S_{\text{BET}}$  sõltub tugevalt Mo<sub>2</sub>C hulgast C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalides. Eripind väheneb uuritavates materjalides süstemaatiliselt Mo<sub>2</sub>C sisalduse kasvades. Mikropooride kogupindala  $S_{\text{micro}}$  ja mikropooride ruumala  $V_{\text{micro}}$  sõltuvad tugevalt sünteesitingimustest (ehk kloreerimisajast). Kõige mikropoorsem materjal on C<sub>97%</sub>, mille puhul reaktsioon on ligilähedaselt lõpuni toimunud, kuid siiski mitte täielikult. Tabelist 1 on näha, et selle materjali puhul on mikropooride suhteline hulk  $V_{\text{micro}}/V_{\text{tot}}$  suurim. Kuigi mittetäieliku kloreerimisega on saavutatud selle materjali puhul peaaegu maksimaalne eripind, ei ole mesopoorid täielikult avatud. Samas on materjal C<sub>100%</sub> täielikult kloreeritud ning selles on avanenud lisaks osad mesopoorid, mis teeb selle kõige mesopoorsemaks uuritud materjalidest. Mesopooride ruumala  $V_{\text{meso}}$  (tabel 1) väheneb süstemaatiliselt kloreerimisaja lühenedes, samas kui mikropooride suhteline hulk ( $V_{\text{micro}}/V_{\text{tot}}$ ) on peaaegu konstantne enamike uuritud materjalide lõikes.

Erinevused uuritud komposiitmaterjalide poorijaotuses (joonis 2) jäävad peamiselt mesopooride alasse ( $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$  [40]), kus peaaegu maksimaalse eripinnaga materjalide (C<sub>100%</sub>, C<sub>98%</sub>, C<sub>97%</sub>) puhul on erinevused suuremate mesopooride (üle 10 nm) hulgas suuremad kui vastavad erinevused mikro- ning väiksemate mesopooride hulgas. Poorijaotus vahemikus  $3 \text{ nm} < d < 10 \text{ nm}$  on väga sarnane kõikide uuritud materjalide puhul. Kõige suurem mesopooride hulk on materjalil C<sub>100%</sub>.

Tabelis 1 toodud mikroportsuse andmete põhjal saab spekuloida, et mikro- ja mesopoorid avanevad järkjärguliselt. Kui mingi osa mikro- ja väiksemaid mesopore on avanenud, on suurem tõenäosus, et nendevahelised pooriseinad kloreeritakse lahti järgmisena, selle tulemusena tekivad suuremad mesopoorid, misjärel toimub taas pigem mikropooride avanemise faas. See võiks seletada, miks erineva sünteesiajaga materjalidel (C<sub>100%</sub>, C<sub>98%</sub>, C<sub>97%</sub>) on küll väga sarnane eripind kuid erinev mikropooride hulk.

### 3.1.2. Röntgendifraktsioon

Röntgendifraktsiooni tulemused (joonis 3) näitavad vähem kloreeritud  $C(Mo_2C) + Mo_2C$  komposiitmaterjalides tugevalt  $\beta$ - $Mo_2C$  faasi olemasolu. Selle faasi peamised piigid on näha nurkadel  $2\theta$ :  $34,4^\circ$ ,  $38,7^\circ$ ,  $39,4^\circ$ ,  $52,0^\circ$ ,  $61,9^\circ$  ja  $69,8^\circ$ . [41,42] Pikemalt kloreeritud materjalide puhul ei ole piigid nii intensiivsed,  $C_{100\%}$  puhul, mis on lõpuni kloreeritud, on need piigid müra tasemel. Lisaks on difraktogrammidel näha  $\gamma$ - $MoC$  piike (madalad piigid nurkadel  $2\theta$ :  $31^\circ$ ,  $36^\circ$  ja  $48^\circ$ ), [43] mis on tekkinud  $Mo_2C$  osalisel kloreerimisel. Samuti on näha  $MoO_2$  piike (madalad piigid nurkadel  $2\theta$ :  $26^\circ$  ja  $37^\circ$ ), [44] mis on tõenäoliselt moodustunud osaliselt kloreeritud komposiitmaterjalide esmasel kokkupuutel õhuhapnikuga peale sünteesi ning materjalide puhastamist vesinikuga. Viimase kahe faasi piigid on madala intensiivsusega ning kuigi neid on näha peamiselt kauem kloreeritud materjalides, on neid tõenäoliselt ka kõrgema  $Mo_2C$  sisaldusega materjalides, samas on nende sisaldus kõigis uuritud materjalides väike. Paralleelselt tehtud röntgenfluorestsentsi mõõtmised (mida selles töös pikemalt ei käsitleta) näitasid, et uuritud komposiitmaterjalidesse ei ole sünteesist jäänud kloori sisaldavaid ühendeid.

### 3.1.3. Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopia (joonis 4) puhul mõõdeti uuritud materjalides spektreid erinevatelt osakekestelt, mis olid optilise mikroskoobiga visuaalselt eristatavad. Saadud spektrid näitavad selgelt amorfse süsiniku faasi olemasolu kõigis materjalides (joonise 4 sisendjoonis). Optilise mikroskoobi all olid need osakesed mustad. Joonisel on selgesti eristatavad amorfsele süsinikule vastavad karakteristikud laiad piigid: D-laineala lainearvu  $1350\text{ cm}^{-1}$  juures ja G-laineala lainearvu  $1580\text{ cm}^{-1}$  juures. G-laineala seostatakse  $sp^2$ -hübriidiseerunud süsiniku (mis võib, aga ei pea olema grafiit) võnkumistega. D-laineala võnkumised on puhta grafiidi puhul keelatud, ning tekivad ainult korrapärase struktuuriga ehk amorfse süsiniku puhul. Lisaks on näha ka 2D-laineala lainearvu  $2700\text{ cm}^{-1}$  juures, mida seostatakse grafiidi kristallitide korrapärastumisega. Uuritud amorfsetes vähegrafitiseerunud materjalides on see iseloomulikult lai ning madala intensiivsusega. [11,45–47]

Osaliselt kloreeritud osakekestelt (optilise mikroskoobi all heledamad ja suuremad osakesed) mõõdetud spektrid (joonis 4) näitavad  $Mo_2C$  olemasolu, kuid piigid on madala intensiivsusega.  $MoO_3$  piigid [48] lähevad mõningal määral vastuollu XRD andmetega, kus oli näha madalama oksüdatsiooniastmega molübdeenoksiidi piike, kuid on tõenäoline, et  $MoO_2$  oksüdeerus mõõtmiste käigus Raman spektroskoopias kasutatava võimsa laseri tõttu. [49]

#### 3.1.4. Kõrgresolutsioon-transmissioonelektronmikroskoopia

Osaliselt kloreeritud materjalidest tehtud HR-TEM piltidelt (joonis 5) on näha Mo<sub>2</sub>C alasid amorfse süsiniku maatriksis. Mo<sub>2</sub>C osakesed ei ole tõenäoliselt *core-shell* tüüpi vaid pigem ümbritsetud amorfse süsiniku poolt, mis võib tuleneda N<sub>2</sub> sorptsiooni tulemuste arutelus väljatoodud järkjärgulisest pooride avanamise protsessist. Mõningal määral on näha grafitiseeritud alasid kauem kloreeritud materjalides (joonis 5b), mis peamiselt asuvad süsinikuosakeste äärtes. Mõnel pildil on näha Mo<sub>2</sub>C aatomvõret, kus kahe Mo aatomi vaheline kaugus on 2,5 Å (joonis 5c).

#### 3.1.5. ICP-MS mõõtmised

ICP-MS abil määrati uuritud materjalidest valmistatud lahustes molübdeeni sisaldus. Selle põhjal arvutati materjalides süsiniku C(Mo<sub>2</sub>C) sisaldus eeldusel, et kogu molübdeen on uuritud komposiitmaterjalides Mo<sub>2</sub>C vormis. Süsiniku sisaldus uuritud materjalides on toodud tabelis 2. Kuigi muud füüsikalise karakterimise meetodid on näidanud ka mõningate muude molübdeeni ühendite olemasolu uuritud materjalides, on nende sisaldus madal ning sellest tulenev viga jääb tõenäoliselt ühe protsendi piiresse. Lisaks uuriti poolkvantitatiivselt muude lisandite sisaldust materjalides ning leiti tühisel hulgal koobalti, nikli, volframi ning veel mõne metalli jälgi (sisaldus << 0,1%).

### 3.2. Elektrokeemilised mõõtmised

#### 3.2.1. Elektrokeemiline stabiilsus

Kuigi puhas C(Mo<sub>2</sub>C) on väga stabiilne materjal, [13] on erinevad uuringud näidanud, et Mo<sub>2</sub>C elektrokeemiline stabiilsus komposiitmaterjalides, [50] õhukeste kiledena [51] või peene pulbrina [52] ei ole nii hea, ning see oksüdeerub mõningal määral eksperimendi alguses, kuid peale tsükleerimist jääb suhteliselt stabiilseks. Uuritud C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalid käitusid pigem analoogselt. Samas sisaldus materjalides ka mõningane hulk molübdeeni oksiide (joonised 3 ja 4). Pärast elektroodi rakku sukeldamist oli esimestel mõõdetud *iE*-sõltuvustel näha laia redutseerumisvoolu piiki potentsiaalil -0,3 V (joonis 6). Eelpooltoodud artiklite [50–52] ning molübdeen-vesi Pourbaix' diagrammi [53] põhjal võib eeldada, et tegemist on nendel pH ja potentsiaali väärtustel ebastabiilse MoO<sub>2</sub> elektrokeemilise lahustumisega. Vastupidisel potentsiaalilaotusel on näha oksüdeerumiskiik, mis vastab tõenäoliselt Mo<sub>2</sub>C oksüdeerumisele vesinikmolübdaadiks HMoO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Sellele viitab

ka mullide ilmumine elektroodi pinnale, mis on ilmselt molübdeenkarbiidis sisalduva süsiniku oksüdeerumisel tekkinud CO või CO<sub>2</sub>. [54]

Esimeste tsüklite ajal argooni keskkonnas (joonis 6) olid piigid ajas suhteliselt püsivad, tõenäoliselt kuna tekkiv gaas blokeeris poorides toimuvat protsessi. Hiljem hapniku keskkonnas tsükleerides vähenesid piikide kõrgused oluliselt. Kas seda mõjutasid pigem hapniku oksüdeerivad omadused või gaasi iseeneslik lahkumine pooridest, on olemasolevate andmete põhjal keeruline öelda. Kolmanda tsükleerimise, ehk teistkordse argooni keskkonnas toimunud tsükleerimise ajaks olid materjalid suuresti stabiliseerunud ning omandanud mahtvuslikule elektroodile karakteristikud pinna- ning elektrokeemilised omadused. [31] Tagamaks elektroodide ajaline stabiilsus, viidi siiski läbi veel vähemalt üks tsükleerimine nii hapniku kui argooni keskkonnas.

Siinkohal peab mainima, et suurema süsinikusisaldusega materjalides toimus eelpool kirjeldatud protsess väga vähesel määral. Tuleb rõhutada, et enne elektrokeemiliste mõõtmiste algust (ehk peale eksperimendi alguses tehtud tsükleerimisi, mille käigus lahustati elektroodist välja ebastabiilsed ühendid) ning mõõtmiste lõpus (tavaliselt umbes 8 tundi hiljem) mõõdetud tsüklilised voltamperogrammid langesid kõigi materjalide puhul väga hästi kokku. Seega saavutasid elektroodid peale tsükleerimist ootuspärase statsionaarse oleku.

### 3.2.2. Impedantsspektroskoopia

Materjali C<sub>63%</sub> tsükleerimise ajal mõõdetud Bode sõltuvused on näidatud joonisel 7a ning impedantsspektrid joonisel 7b. On näha, et pärast esimest tsükleerimist mõõdetud impedantsspekter erineb mõnevõrra hiljem mõõdetuist. Faasinurk on madalamatel sagedustel umbes  $-80^\circ$  ning faasinurga sõltuvus sagedusest (joonis 7a) on hilisematest spektritest mõnevõrra erineva kujuga keskmistel sagedustel ( $f \approx 10 \text{ Hz} \dots 300 \text{ Hz}$ ), mis on põhjustatud takistatud ionide difusioonist pooride sisemuses. [32] Sama efekt on näha ka Nyquisti sõltuvusel (joonise 7b sisendjoonis), kus esimese tsükleerimise ajal mõõdetud spektri puhul kestab sirge tõus  $-45^\circ$  märksa madalamate sagedusteni kui hiljem mõõdetud spektrite puhul. Lisaks ei saavuta esimese tsükli ajal mõõdetud spekter mahtvuslikule elektroodile karakteristiklikku  $-90^\circ$  faasinurka, millele hiljem mõõdetud tsüklid on väga lähedal. Jooniselt 7b on näha, et alates teise tsükleerimise lõpus mõõdetud spektrist langevad Nyquisti sõltuvused väga hästi kokku. Nyquisti sõltuvuste kõrgsageduslikust osast määratud elektrolüüdi takistus  $R_{el}$  on eri keskkondades teostatud tsükleerimiste puhul ühesugune.

Joonisel 8 on toodud erinevate materjalide EIS andmed potentsiaalil  $E = 0,1$  V argooni keskkonnas. On näha, et kõik materjalid käituvad mahtvuslikult ning faasinurga absoluutväärtus on üle  $80^\circ$  madalatel vahelduvpotentsiaali sagedustel. Kõrgsageduslikus alas ( $f > 100$  Hz) (joonise 8b sisendjoonis) langevad Nyquisti sõltuvused suhteliselt hästi kokku. Elektrolüüdi takistuse määrab ära peamiselt lahuse juhtivus, kuid mõningal määral sõltub see ka materjalist.  $R_{el}$  jääb vahemikku  $3,5 \Omega$  kuni  $4,5 \Omega$ . Bode sõltuvustelt (joonis 8a) ilmneb, et süsiniku sisalduse kasvades nihkub faasinurga üleminek peamiselt takistuslikust käitumisest ( $\varphi = 0^\circ$ ) peamiselt mahtvuslikule käitumisele ( $\varphi = -90^\circ$ ) madalamate sageduste suunas. Taoline üleminek on tingitud uuritud süsteemi ajakonstandi  $\tau = R_{el}C$  kasvamisest. Kuna elektrolüüdi takistus on ligikaudu konstantne, siis ajakonstandi kasv umbes ühe suurusjärgu võrra on tingitud elektroodi mahtuvuse muutusest umbes samas ulatuses.

Joonistelt ilmneb, et materjal  $C_{69\%}$  erineb teistest materjalidest. Joonise 8 sisendjooniselt on näha, et materjali  $C_{69\%}$  puhul on ionide difusiooni poorides kirjeldav osa Nyquisti sõltuvusel oluliselt ulatuslikum. See viitab ionide takistatud difusioonile materjali  $C_{69\%}$  poorides.

Joonisel 9 on toodud uuritud komposiitmaterjalide järjestik- ning paralleelmahtuvuse sõltuvused vahelduvpinge sagedusest. Mahtvuslikule elektroodile kohaselt langevad need madalatel sagedustel kokku. Tabelis 2 on toodud järjestik- ning paralleelmahtuvuste väärtused sagedusel  $10$  mHz. Üldiselt kasvab mahtvus koos süsiniku sisalduse kasvuga materjalides. Samas on kõige kõrgema mahtvusega materjal  $C_{98\%}$ , mis ei ole kõige suurema eripinnaga uuritud materjalidest (tabel 1). Materjalide  $C_{100\%}$  ning  $C_{97\%}$  mahtvused langevad omavahel peaaegu kokku, kuid on pisut madalamad kui materjali  $C_{98\%}$  puhul. Samas on kõik kolm materjali sarnase eripinnaga.

### 3.2.3. Tsükliline voltamperomeetria argooni keskkonnas

Tsüklilise voltamperomeetria mõõtmised viidi läbi pärast tsükleerimisi, kui elektrood oli stabiliseerunud ning molübdeeni ühenditega seotud redoksprotsessid toimunud. Madalama  $Mo_2C$  sisaldusega materjalide puhul olid voltammogrammide mahtvuslikule elektroodile karakteristliku risküliku kujuga (joonis 10). [31] Mõõdetud voolud (joonisel 10 näidatud gravimeetrilise mahtvusena,  $C = j/mv$ , kus  $m$  on GCDE-l oleva katalüsaatori mass) ei ole täielikult sümmeetrilised voolutelje suhtes, vaid negatiivsemate potentsiaalide suunas mineva potentsiaalilaotuse puhul on voolud mõnevõrra suuremad kui vastupidise suuna puhul. Positiivsematel potentsiaalidel kui  $0,2$  V hakkab elektroodi pind oksüdeeruma, kuid potentsiaali laotamisel negatiivses suunas redutseeritakse tekkinud pindühendid tagasi. Sellel

redutseerumisprotsessil eristatavat piiki ei ole antud potentsiaalivahemikus näha, kuid selle tõttu on redutseerumisvoolud suurenenud. Madalama Mo<sub>2</sub>C sisaldusega materjalide puhul on süsiniku pind kergemini oksüdeeritav, ehk oksüdeerumiskiik potentsiaalidel  $E > 0,2$  V on eristatavam. See annab põhjust arvata, et suurema süsinikusisaldusega materjalide pinnal on rohkem aktiivseid tsentreid. Negatiivsematel potentsiaalidel kui  $-0,7$  V algab vee elektrolüüs. [19] Potentsiaalil  $-0,1$  V on näha lai piik mõlemasuunalisel potentsiaalilaotusel ja see viitab arvatavasti kinoon/hüdrokinoon redokstasakaalule pinnal. [55]

Suurema Mo<sub>2</sub>C sisalduse korral väheneb materjalide eripind drastiliselt ning koos sellega ka mahtuvuse väärtused. Tabelis 1 on toodud tsüklilistest voltamperogrammidest arvutatud mahtuvused, mis langevad hästi kokku EIS andmetest arvutatud mahtuvustega. Kuigi mõneprotsendilise molübdeenkarbiidi lisandiga materjalid C<sub>98%</sub> ja C<sub>97%</sub> on pisut kõrgema mahtuvusega kui lõpuni kloreeritud C<sub>100%</sub>, on mahtuvuse andmed üldiselt heas kooskõlas eripinna andmetega (tabel 1). Materjal C<sub>18%</sub> on kõrgeima Mo<sub>2</sub>C sisaldusega uuritud materjalidest ning seetõttu väikese eripinna ning mahtuvusega. Selle materjali puhul on voltamperogrammidel näha mõlemas suunas kaht piiki (joonis 10), millest potentsiaali  $E = -0,2$  V vs MSE juures olev piik võib olla põhjustatud molübdeeni ühendite pöördumast oksüdeerumisest/redutseerumisest komposiitmaterjali mikropoorses struktuuris. Seda piiki ei ole ülejäänud materjalide puhul võimalik eristada. Materjal C<sub>69%</sub> on uuritud materjalidest keskmise Mo<sub>2</sub>C sisaldusega. Materjali C<sub>69%</sub> puhul ei ole voltamperogrammide ristküliku kujuga, mis tõenäoliselt tuleneb oomilisest pingelangusest pooride sisemuses. See on heas kooskõlas EIS andmetega (joonis 8).

Mahtuvuse kasvamine korreleerub üldiselt hästi süsiniku sisalduse kasvuga uuritud komposiitmaterjalides (tabel 2). Mahtuvuse sõltuvus süsiniku sisaldusest materjalides on lineaarne poollogaritmilises skaalas (joonis 11) ning sirge tõus on lähedane ühele. See tuleneb tõenäoliselt molübdeeni ja süsiniku aatommasside väga suurest erinevusest, ehk molübdeeni sisaldus materjalis mõjutab gravimeetrilist mahtuvust väga palju. Samas käituvad uuritud materjalid elektrokeemiliselt suhteliselt sarnaselt, ehk molübdeeni ühendid ei mõjuta eriti  $iE$ -sõltuvusi. Samuti on põhjust arvata, et süsiniku omadused sünteesi käigus väga oluliselt ei muutu, mis on kooskõlas lämmastiku adsorptiooni ning Raman spektroskoopia mõõtmistega (joonised 2 ja 4).

Erinevatel elektroodi potentsiaali laotuskiirustel mõõdetud voltamperogrammide kuju langeb omavahel hästi kokku. Joonisel 12 on toodud materjalil C<sub>63%</sub> mõõdetud voltamperogrammide.

Potentsiaali  $E = -0,1$  V juures nähtav voolupiik ei sõltu oluliselt potentsiaali laotuskiirusest, ning oksüdeerumis- ja redutseerumiskiiruse all olev laenguhulk on võrdne. Potentsiaalid 0,2 V positiivsematel potentsiaalidel kasvab mahtuvus laotuskiiruse vähenedes. Seega on pinna oksüdeerumine nendel potentsiaalidel segakineetiline protsess.

Voolutiheduse sõltuvus potentsiaali laotuskiirusest logaritmilises skaalas on lineaarne ning sirge tõusu väärtus on ligikaudu 1 (joonis 13a). See näitab, et elektrood käitub mahtuvuslikult kogu uuritud potentsiaalivahemikus, ning potentsiaali  $-0,1$  V juures nähtavad piigid on põhjustatud funktsionaalsete pindgruppide pöördumise oksüdeerumisest ja redutseerumisest, s.t. eeldatavasti kinoon/hüdrokinoon tasakaalust. Nende sõltuvuste algordinaat on peaaegu konstantne, kuna mahtuvus ei sõltu oluliselt potentsiaalidest (joonised 10 ja 12). Potentsiaalid  $E = 0,2$  V vs MSE positiivsematel potentsiaalidel kaldub sirge tõus rohkem kõrvale ühest, kuna madalamatel potentsiaalide laotuskiirustel panustab pinna oksüdeerumise vool oluliselt summaarsesse voolu. Erinevate materjalide puhul on samal potentsiaalil  $\log j$  vs  $\log v$  sõltuvused (joonis 13b) samuti lineaarsed ning omavahel paralleelsed. Sirgete algordinaatide muutus on kooskõlas eelpool mainitud mahtuvuse kasvuga süsiniku massiprotsendi kasvades (tabel 2).

#### 3.2.4. Tsükliline voltamperomeetria hapniku keskkonnas

Tsüklilise voltamperomeetria teostamisel lahutati hapniku keskkonnas mõõdetud vooludest maha argooni keskkonnas mõõdetud voolud, et elimineerida mahtuvusliku voolu komponent. Joonisel 14 on toodud potentsiaali laotuskiirusel  $100 \text{ mV s}^{-1}$  mõõdetud hapniku redutseerimise voolud uuritud materjalidel. Jooniselt on näha, et ülepinge kasvab koos  $\text{Mo}_2\text{C}$  sisaldusega materjalides. Kõige aktiivsem materjal on  $\text{C}_{100\%}$ .  $\text{C}_{98\%}$  ja  $\text{C}_{97\%}$  on mõnevõrra väiksema aktiivsusega. Kõige kõrgem ülepinge on materjali  $\text{C}_{18\%}$  puhul, kus hapniku redutseerumise piik on  $-0,6$  V vs MSE juures. Materjal  $\text{C}_{69\%}$  kaldub trendist kõrvale, mis on tõenäoliselt põhjustatud reagentide raskendatud difusioonist materjali poorses struktuuris.

Enamike materjalide puhul võib tsüklilistel voltamperogrammidel täheldada kahte piiki. Positiivsemal potentsiaalil olev piik on üldjuhul kõrgem kui negatiivsemal potentsiaalil ilmnev piik. Käesolevate mõõtmistega on keeruline hinnata, millest need kaks piiki tulenevad. On võimalik, et neist positiivsemal potentsiaalil olev piik vastab hapniku redutseerumisele vesinikperoksiidiks ning järgmine piik on põhjustatud selle edasi redutseerumisest. Samas võib tegu olla ka hapniku redutseerumisega erinevatel aktiivsetel tsentritel. Detailsemat informatsiooni selle kohta võiksid pakkuda SNIFTIR (ingl. k. *Subtractively Normalized*

*Interfacial Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) ja RRDE (ingl. k. *Rotating Ring Disk Electrode*, rõngaga pöörleva ketaselektroodi meetod) uuringud, ning ka mõõtmised vesinikperoksiidi lahuses.

Anoodsema piigi voolu  $j_p$  sõltuvus potentsiaali laotuskiiruse ruutjuurest on toodud joonise 14 sisendjoonisel. Uuritud materjalide puhul olid sõltuvused lineaarsed, mis näitab, et hapniku redutseerumine on limiteeritud laenguülekanne ning difusiooni poolt. Saadud sirged ei ühti omavahel – see võib olla põhjustatud ülekandekoefitsiendi või üleminevate elektronide arvu varieerumisest materjalide lõikes (valem (19)). Võimalik on ka massiülekanne limitatsioon elektrodile kantud katalüsaatorikihis. [56]

### 3.2.5. Pöörleva ketaselektroodi meetod

Pöörleva ketaselektroodi mõõtmiste puhul mõõdeti esialgu foonivoolud argooni keskkonnas ning seejärel teostati voolude mõõtmised hapniku keskkonnas. Seejärel lahuti foonivoolud hapniku keskkonnas mõõdetud vooludest. See on vajalik eristamiseks elektrokeemilise reaktsiooni põhjustatud voole elektrilise kaksikkihi laadimisvooludest, mis on uuritud materjalide puhul väga kõrged. Joonisel 15 on toodud erinevatel materjalidel mõõdetud hapniku redutseerumisvoolude sõltuvus potentsiaalil konstantsel elektrodipiirkiirusel (2000 pöörat minutis). Jooniselt on näha, et reaktsiooni ülepinge kasvab koos  $\text{Mo}_2\text{C}$  sisalduse kasvuga, ning tõenäoliselt sõltub see aktiivsete tsentrite hulgast materjali pinnal. Suurema  $\text{Mo}_2\text{C}$  sisaldusega materjalide puhul on aktiivseid tsentreid vähem ning hapniku elektrodireduktsiooni ülepinge kõrgem.

Kõige väiksema ülepingega oli materjal  $\text{C}_{100\%}$ , milles süsiniku sisaldus oli suurim. Analoogselt tsüklilise voltamperomeetria tulemustega olid materjalid  $\text{C}_{98\%}$  ja  $\text{C}_{97\%}$  pisut väiksema aktiivsusega (joonis 15). Suure  $\text{Mo}_2\text{C}$  sisaldusega materjal  $\text{C}_{18\%}$  oli väga kõrge ülepingega. Materjal  $\text{C}_{69\%}$ , millel mõõdetud tsüklilised voltamperogrammid olid erineva kujuga, RDE mõõtmistel millegi poolest ülejäänud materjalidest ei erinenud. See võib tuleneda RDE mõõtmiste madalast potentsiaalilaotuse kiirusest, mistõttu poorides massiülekanne limitatsioone ei tekkinud.

Potentsiaalil  $E = -0,2 \text{ V}$  vs MSE positiivsematel potentsiaalidel on hapniku redutseerumine kõigil uuritud materjalidel limiteeritud aeglase laenguülekanne poolt. Olenevalt materjalist hakkab alas  $E < -0,2 \text{ V}$  vs MSE tekkima segakineetika ala, kus reaktsiooni kiiruse määrab nii massiülekanne kui laenguülekanne. Kõige väiksema ülepingega olid kõige vähem  $\text{Mo}_2\text{C}$  sisaldavad materjalid ( $\text{C}_{100\%}$ ,  $\text{C}_{98\%}$ ,  $\text{C}_{97\%}$ ). Materjalide  $\text{C}_{100\%}$  ning  $\text{C}_{98\%}$  puhul on joonisel 15

näha kaht erinevat segakineetika ala. Graafikult on näha nende vaheline üleminek potentsiaali  $E = -0,35 \text{ V vs MSE}$  juures. On võimalik, et nende puhul on pinnal olemas kahte erinevat tüüpi aktiivseid tsentreid. Materjali  $C_{97\%}$  puhul ei ole sellist efekti näha, ning potentsiaali negatiivsemaks muutudes, jõuab see materjal difusioonlimiteeritud alasse ning vool kasvab kuni piirilise voolutiheduse väärtuseni (elektroodi pöörlemiskiirusel 2000 pööret minutis  $j_d = -47 \text{ A m}^{-2}$ ). Üldiselt jõuab  $O_2$  redutseerumine uuritud materjalidel vaadeldud potentsiaalivahemikus difusioonlimiteeritud kineetika alasse ainult äärmistel katoodsetel potentsiaalidel.

Joonisel 16 on toodud materjalil  $C_{97\%}$  mõõdetud tulemustest arvatud Koutecky-Levichi sõltuvused kolmel eri potentsiaalil. Sirged on omavahel paralleelsed, kuid algordinaadi absoluutväärtus kasvab liikumisel positiivsemate potentsiaalide poole, kuna mõõdetud kineetiline vool väheneb. Koutecky-Levichi sõltuvused on ülejäänud materjalide puhul analoogsed. Sirgete tõusust leiti vastavalt valemile (15) üleminevate elektronide arv, mis on näidatud joonise 17 sisendjoonisel. Uuritud materjalide läbilõikes jäi üleminevate elektronide arv  $n$  vahemikku 3 kuni 4. Materjalil  $C_{97\%}$ , millel on üleminevate elektronide arv peaaegu neli, toimub tõenäoliselt ülekaalukalt neljalektroonne protsess. Madalamate üleminevate elektronide arvuga materjalide puhul toimuvad kahe- ja neljalektroonne protsess samaväärselt.

Karbiididest sünteesitud süsinikmaterjalidel mõõdetud hapniku redutseerumisreaktsioonis üleminevate elektronide arv jääb üldiselt vahemikku kaks [7] kuni kolm. [13,57] Klaassüsinikul on üleminevate elektronide arv 2. [58]

Kirjanduses võrreldakse tihti süsinikmaterjalide omadusi kommertsiaalse süsinikuga Vulcan XC72. Võrreldes  $C(Mo_2C) + Mo_2C$  komposiitmaterjalidel saadud tulemusi kirjanduse andmetega [57,59] on näha, et kõik seitse uuritud komposiitmaterjali on kõrgema aktiivsusega hapniku redutseerimise suhtes. Madala süsinikusisaldusega materjal  $C_{18\%}$  on Vulcanile kõige lähedasema aktiivsusega, kuid ka sellel materjalil on hapniku elektroredutseerimise ülepinge madalam ning kineetilised voolud ja üleminevate elektronide arv kõrgemad kui süsinikmaterjalil Vulcan XC72.

Joonisel 17 on toodud kineetilise voolu sõltuvus potentsiaalset poollogaritmilises skaalas. Materjalide aktiivsus kasvab koos süsiniku sisaldusega materjalides, analoogselt tsükliliste voltammogrammidel tooduga (joonis 14). Sirgete tõusust arvatud Tafeli tõusud olid materjalide lõikes umbes 130 mV, mille põhjal võib väita, et hapniku elektroredutseerumisel

uuritud materjalidel on kiirust limiteeriv staadium esimese elektroni ülekannet  $O_2$  molekulile. Sellele vastab järgnev reaktsioonivõrrand:



kus  $O_2(\text{ads})$  on elektroodi pinnale adsorbeerunud hapniku molekul ning  $O_2(\text{ads})^-$  elektroodi pinnale adsorbeerunud superoksiidanioon. [16] GCDE-1 tehtud mõõtmiste puhul on leitiud sama Tafeli tõusu väärtus, [58] Vulcan XC72R puhul on Tafeli tõus 120 mV ja 130 mV vahel. [59] Negatiivsematel potentsiaalidel Tafeli tõusu väärtus kasvab, mis on samuti kooskõlas eelpoolmainitud kirjanduse andmetega. [58,59]

Materjalid  $C_{100\%}$ ,  $C_{98\%}$  ning  $C_{97\%}$  on üldiselt sarnaste elektrokeemiliste omadustega. Samas RDE mõõtmiste puhul on materjal  $C_{97\%}$  väga kõrgete kineetiliste vooludega ja üleminevate elektronide arvuga. Samuti on joonisel 15 näha, et kuigi materjali  $C_{97\%}$  ülepinge on pisut kõrgem kui materjalil  $C_{100\%}$ , saavutatakse materjali  $C_{97\%}$  puhul kõrgemad difusioonlimiteeritud voolud. Huvitaval kombel käitub materjaliga  $C_{97\%}$  sarnaselt ka materjal  $C_{40\%}$ , millel on samuti väga kõrged difusioonlimiteeritud voolud ja üleminevate elektronide arv, kuigi märksa kõrgem hapniku elektroredutseerimise ülepinge. Materjalid  $C_{97\%}$  ja  $C_{40\%}$  on kõige mikropoorsemad uuritud  $C(\text{Mo}_2\text{C}) + \text{Mo}_2\text{C}$  komposiitmaterjalidest (tabel 1). Samas on neid kahte nüansi raske omavahel siduda ning üldiselt on senised uuringud näidanud pigem materjalide mesopoorseuse suurt tähtsust. [12,13,25–28] On võimalik, et osalise kloorimise käigus on neis tekkinud või neisse alles jäänud hapniku redutseerumiseks täpselt sobivaid tsentreid pinnal, kuid käesolevas töös ühtegi teist seda kinnitavat aspekti ei leitud.

## KOKKUVÕTE

Käesolevas töös uuriti uudseid  $C(Mo_2C) + Mo_2C$  komposiitmaterjale. Eesmärgiks oli hinnata nende sobivust polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelemendi (PEM-FC) katoodi alusmaterjaliks.

Uuritud komposiitmaterjalide füüsikalisi omadusi karakteriseeriti röntgendifraktsiooni, Raman spektroskoopia, kõrglahutus-transmissioonelektronmikroskoopia (HR-TEM), induktiivplasma mass-spektromeetria (ICP-MS) ning  $N_2$  sorptsioon/desorptsiooni meetodi abil. Röntgendifraktsiooni ning Raman spektroskoopia meetodite abil tehti kindlaks materjalides olevad erinevad faasid. HR-TEM abil uuriti ainete morfoloogiat ning erinevate faaside paiknemist materjalides. ICP-MS abil määrati materjalide kvantitatiivne koostis.  $N_2$  sorptsioon/desorptsiooni meetodil määrati ainete eripind ning poorijaotus.

Elektrokeemiliselt uuriti materjale tsüklilise voltamperomeetria, pöörleva ketaselektroodi meetodi ning elektrokeemilise impedantsspektroskoopia abil 0,5 M  $H_2SO_4$  vesilahuses argooni ja hapniku keskkonnas. Katsete käigus vaadeldi ka materjalide elektrokeemilist stabiilsust. Peale esialgset lisandite väljalahustamist oli stabiilsus väga hea.

Leiti, et materjalide mahtuvus sõltub tugevasti süsiniku sisaldusest, ning suurema süsinikusisaldusega materjalid on väga kõrge gravimeetrilise mahtuvusega. Samas käituvad ka madalama mahtuvusega materjalid mahtuvuslike elektrodimaterjalidena. Uuritud materjalid olid laias potentsiaalivahemikus elektrokeemiliselt stabiilsed, mille põhjal võib arvata, et neid oleks võimalik kasutada kõrge energiatihedusega superkondensaatorites.

Pöörleva ketaselektroodi meetodi (RDE) abil leiti, et hapniku elektroredutseerumise ülepinge uuritud materjalidel kasvab  $Mo_2C$  sisalduse kasvades. RDE tulemustest arvutati üleminevate elektronide arvud, mis jäid vahemikku 3 kuni 4. Selle põhjal võib väita, et uuritud materjalidel redutseeritakse hapnik peamiselt veeks mitte vesinikperoksiidiks, mis on PEM-FC katoodimaterjali puhul väga vajalik omadus.

Käesolevas töös tehtud mõõtmised näitavad, et mõneprotsendilise  $Mo_2C$  sisaldusega molübdeenkarbiidist sünteesitud süsinikud on stabiilsed ning elektrokeemiliselt aktiivsed materjalid, mis on võrreldavad täielikult klooreritud  $C(Mo_2C)$  materjalidega. Uuritud materjale saaks potentsiaalselt kasutada PEM-FC katoodi alusmaterjalina.

## KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] S. Sharma, B.G. Pollet, Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review, *J. Power Sources* 208 (2012) 96–119.
- [2] N.M. Markovic, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, P.N. Ross, Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: a selective review, *Fuel Cells* 1 (2001) 105–116.
- [3] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3167–3192.
- [4] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Appl. Catal. B Environ.* 56 (2005) 9–35.
- [5] Y. Liu, T.G. Kelly, J.G. Chen, W.E. Mustain, Metal Carbides as Alternative Electrocatalyst Supports, *ACS Catal.* 3 (2013) 1184–1194.
- [6] E. Härk, V. Steinberg, S. Sepp, K. Vaarmets, J. Nerut, T. Kallio, et al., Electrochemical and Physical Characterization of Pt Activated Micromesoporous Vanadium Carbide Derived Carbon Electrodes in Sulfuric Acid Solution, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) F923–F930.
- [7] E. Härk, J. Nerut, K. Vaarmets, I. Tallo, H. Kurig, J. Eskusson, et al., Electrochemical impedance characteristics and electroreduction of oxygen at tungsten carbide derived micromesoporous carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 689 (2013) 176–184.
- [8] I. Kruusenberg, J. Leis, M. Arulepp, K. Tammeveski, Oxygen reduction on carbon nanomaterial-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2009) 1269–1277.
- [9] J. Patt, D.J. Moon, C. Phillips, L. Thompson, Molybdenum carbide catalysts for water–gas shift, *Catal. Lett.* 65 (2000) 193–195.
- [10] M. Pang, C. Li, L. Ding, J. Zhang, D. Su, W. Li, et al., Microwave-Assisted Preparation of Mo<sub>2</sub>C/CNTs Nanocomposites as Efficient Electrocatalyst Supports for Oxygen Reduction Reaction, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 4169–4174.
- [11] A. Jänes, T. Thomberg, H. Kurig, E. Lust, Nanoscale fine-tuning of porosity of carbide-derived carbon prepared from molybdenum carbide, *Carbon* 47 (2009) 23–29.
- [12] E. Härk, R. Jäger, E. Lust, Effect of Platinum Nanoparticle Loading on Oxygen Reduction at a Pt Nanocluster-Activated Microporous–Mesoporous Carbon Support, *Electrocatalysis* 6 (2015) 242–254.

- [13] E. Lust, K. Vaarmets, J. Nerut, I. Tallo, P. Valk, S. Sepp, et al., Influence of specific surface area and microporosity-mesoporosity of pristine and Pt-nanoclusters modified carbide derived carbon electrodes on the oxygen electroreduction, *Electrochim. Acta* 140 (2014) 294–303.
- [14] M. Winter, R.J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245–4270.
- [15] V. Ramani, H.R. Kunz, J.M. Fenton, The polymer electrolyte fuel cell, *Interface* 13 (2004) 17–19.
- [16] C. Song, J. Zhang, Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction, in: J. Zhang (Ed.), *PEM Fuel Cell Electrocatalysts Catal. Layers*, Springer London, 2008: pp. 89–134.
- [17] A.J. Bard, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2<sup>nd</sup> ed, Wiley, New York, 2001.
- [18] I.E.L. Stephens, A.S. Bondarenko, U. Grønbjerg, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6744.
- [19] M. Gara, R.G. Compton, Activity of carbon electrodes towards oxygen reduction in acid: A comparative study, *New J. Chem.* 35 (2011) 2647.
- [20] H.A. Hansen, V. Viswanathan, J.K. Nørskov, Unifying Kinetic and Thermodynamic Analysis of 2 e<sup>-</sup> and 4 e<sup>-</sup> Reduction of Oxygen on Metal Surfaces, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 6706–6718.
- [21] V.R. Stamenkovic, B. Fowler, B.S. Mun, G. Wang, P.N. Ross, C.A. Lucas, et al., Improved Oxygen Reduction Activity on Pt<sub>3</sub>Ni (111) via Increased Surface Site Availability, *Science*. 315 (2007) 493–497.
- [22] J. Greeley, I.E.L. Stephens, A.S. Bondarenko, T.P. Johansson, H.A. Hansen, T.F. Jaramillo, et al., Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts, *Nat. Chem.* 1 (2009) 552–556.
- [23] M. Escudero-Escribano, A. Verdaguer-Casadevall, P. Malacrida, U. Grønbjerg, B.P. Knudsen, A.K. Jepsen, et al., Pt<sub>5</sub>Gd as a Highly Active and Stable Catalyst for Oxygen Electroreduction, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 16476–16479.
- [24] Y. Gogotsi, A. Nikitin, H. Ye, W. Zhou, J.E. Fischer, B. Yi, et al., Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size, *Nat. Mater.* 2 (2003) 591–594.
- [25] R. Jäger, E. Härk, P.E. Kasatkin, E. Lust, Investigation of a Carbon-Supported Pt Electrode for Oxygen Reduction Reaction in 0.1M KOH Aqueous Solution, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) F861–F867.

- [26] E. Härk, S. Sepp, P. Valk, K. Vaarmets, J. Nerut, R. Jager, et al., Impact of the Various Catalysts (Pt, Pt-Ru) Deposited onto Carbon Support to the Slow Oxygen Reduction Reaction Kinetics, *ECS Trans.* 45 (2013) 1–11.
- [27] S. Sepp, J. Nerut, K. Vaarmets, R. Kanarbik, E. Härk, E. Lust, The Impact of Pt-Nanocluster Deposition and Nafion® Content on the Oxygen Electroreduction Kinetics on Molybdenum Carbide Derived Carbon Synthesized at 1000° C, *ECS Trans.* 61 (2014) 37–50.
- [28] K. Vaarmets, J. Nerut, E. Härk, E. Lust, Electrochemical and physical characterisation of Pt-nanocluster activated molybdenum carbide derived carbon electrodes, *Electrochim. Acta* 104 (2013) 216–227.
- [29] U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study, *J. Electroanal. Chem.* 495 (2001) 134–145.
- [30] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, G.D. Stäb, P.M. Urban, D.M. Kolb, R.J. Behm, Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2354–2358.
- [31] B.E. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*, Springer, 1999.
- [32] U. Retter, H. Lohse, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, in: F. Scholz (Ed.), *Electroanal. Methods*, Springer Berlin Heidelberg, 2010: pp. 159–177.
- [33] S.-M. Park, J.-S. Yoo, *Electrochemical Impedance Spectroscopy for Better Electrochemical Measurements*, *Anal. Chem.* 75 (2003) 455 A–461 A.
- [34] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [35] P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 187 (2001) 11–21.
- [36] J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T.J. Osinga, The *t*-curve of multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* 21 (1966) 405–414.
- [37] G. Halsey, Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 931–937.

- [38] W.D. Harkins, G. Jura, Surfaces of Solids. XII. An Absolute Method for the Determination of the Area of a Finely Divided Crystalline Solid, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1362–1366.
- [39] R. Evans, U.M.B. Marconi, P. Tarazona, Fluids in narrow pores: Adsorption, capillary condensation, and critical points, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 2376–2399.
- [40] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (2009) 603–619.
- [41] E. Parthé, V. Sadogopan, The structure of dimolybdenum carbide by neutron diffraction technique, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 202–205.
- [42] C. Liang, P. Ying, C. Li, Nanostructured  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C Prepared by Carbothermal Hydrogen Reduction on Ultrahigh Surface Area Carbon Material, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3148–3151.
- [43] J. Lu, H. Hugosson, O. Eriksson, L. Nordström, U. Jansson, Chemical vapour deposition of molybdenum carbides: aspects of phase stability, *Thin Solid Films* 370 (2000) 203–212.
- [44] O. Guillén-Villafuerte, R. Guil-López, E. Nieto, G. García, J.L. Rodríguez, E. Pastor, et al., Electrocatalytic performance of different Mo-phases obtained during the preparation of innovative Pt-MoC catalysts for DMFC anode, *Int. J. Hydrog. Energy.* 37 (2012) 7171–7179.
- [45] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095–14107.
- [46] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57.
- [47] S. Urbonaitė, L. Hålldahl, G. Svensson, Raman spectroscopy studies of carbide derived carbons, *Carbon* 46 (2008) 1942–1947.
- [48] T. Xiao, A.P.E. York, V.C. Williams, H. Al-Megren, A. Hanif, X. Zhou, et al., Preparation of Molybdenum Carbides Using Butane and Their Catalytic Performance, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3896–3905.
- [49] L. Kumari, Y.-R. Ma, C.-C. Tsai, Y.-W. Lin, S.Y. Wu, K.-W. Cheng, et al., X-ray diffraction and Raman scattering studies on large-area array and nanobranched structure of 1D MoO<sub>2</sub> nanorods, *Nanotechnology* 18 (2007) 115717.
- [50] E.C. Weigert, J. South, S.A. Rykov, J.G. Chen, Multifunctional composites containing molybdenum carbides as potential electrocatalysts, *Catal. Today* 99 (2005) 285–290.

- [51] M.C. Weidman, D.V. Esposito, Y.-C. Hsu, J.G. Chen, Comparison of electrochemical stability of transition metal carbides (WC, W<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>C) over a wide pH range, *J. Power Sources* 202 (2012) 11–17.
- [52] R. Guil-López, M.V. Martínez-Huerta, O. Guillén-Villafuerte, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, E. Pastor, Highly dispersed molybdenum carbide as non-noble electrocatalyst for PEM fuel cells: Performance for CO electrooxidation, *Int. J. Hydrog. Energy* 35 (2010) 7881–7888.
- [53] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Pergamon Press, 1966.
- [54] L.A. Ilicheva, M.K. Frejd, V.A. Suprunov, N.A. Tyurina, Corrosion and electrochemical properties of molybdenum carbide in acid and alkaline solutions, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* (1978) 594–598.
- [55] M.J. Bleda-Martínez, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials, *Carbon* 44 (2006) 2642–2651.
- [56] A. Srikumar, T. G. Stanford, J.W. Weidner, Linear sweep voltammetry in flooded porous electrodes at low sweep rates, *J. Electroanal. Chem.* 458 (1998) 161–173.
- [57] K. Vaarmets, S. Sepp, J. Nerut, E. Härk, I. Tallo, E. Lust, Electrochemical and physical characterization of Pt–Ru alloy catalyst deposited onto microporous–mesoporous carbon support derived from Mo<sub>2</sub>C at 600 °C, *J. Solid State Electrochem.* 17 (2013) 1729–1741.
- [58] R.J. Taylor, A.A. Humffray, Electrochemical studies on glassy carbon electrodes: III. Oxygen reduction in solutions of low pH (pH<10), *J. Electroanal. Chem.* 64 (1975) 85–94.
- [59] G.V. Zhutaeva, V.A. Bogdanovskaya, E.S. Davydova, L.P. Kazanskii, M.R. Tarasevich, Kinetics and mechanism of oxygen electroreduction on Vulcan XC72R carbon black modified by pyrolysis products of cobalt 5,10,15,20-tetrakis(4-methoxyphenyl)porphyrine in a broad pH interval, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2013) 1319–1334.

## **The Influence of Molybdenum Carbide Additive on the Oxygen Reduction Reaction Kinetics on Molybdenum Carbide Derived Carbon.**

Peeter Valk

### **SUMMARY**

Novel C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C composite materials were studied. The aim of this work was to assess the suitability of these materials for use as a cathode layer support material in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEM-FC).

The physical characteristics of the studied composite materials were examined using X-ray diffraction (XRD) , Raman spectroscopy, high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and low temperature N<sub>2</sub> sorption/desorption methods. XRD and Raman spectroscopy were used to determine different phases in the studied composite materials. HR-TEM was used to visualise the morphology of the materials. ICP-MS was used to quantitatively determine the composition of the materials. N<sub>2</sub> sorption/desorption method was used to determine the specific surface area and porosity of the materials.

The studied composite materials were electrochemically studied using cyclic voltammetry, rotating disk electrode (RDE) and electrochemical impedance spectroscopy methods in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution in argon and oxygen atmosphere. The electrochemical stability of the materials was also investigated. Following the dissolution of additives in the partially chlorinated materials, very good electrochemical stability was observed.

The capacitance of the studied composite materials was found to be strongly dependent on the carbon content in the materials. The materials with higher carbon content exhibited very high gravimetric capacitance. The composite materials with lower capacitance also performed as capacitive electrode materials. As the studied composite materials were electrochemically stable in a wide area of polarisation, these materials could probably be used as electrode materials in high energy density supercapacitors.

The results of rotating disk electrode measurements showed that the overpotential of oxygen electroreduction reaction in the studied materials increases with the increase of Mo<sub>2</sub>C content. The number of transferred electrons in the reaction was calculated from RDE data, the

number found to be between 3 and 4. Thus, oxygen is reduced mostly to water rather than hydrogen peroxide on these materials, which is very important for durable PEM-FC applications.

The results of this work show that partially chlorinated molybdenum carbide derived carbons with small amounts of molybdenum carbide additive are potentially suitable for use as a PEM-FC cathode layer support material, as they exhibit comparable stability and electrochemical activity to fully chlorinated C(Mo<sub>2</sub>C) materials.

## TÄNUAVALDUSED

Autor tänab Ph.D. Indrek Tallo't ning B.Sc. Ester Tee'd materjalide sünteesi, Ph.D. Tavo Romann'i Raman spektroskoopia mõõtmiste, Jaan Aruväli't röntgendifraktsiooni mõõtmiste, Ph.D. Heisi Kurig'it ning M.Sc. Rasmus Palm'i N<sub>2</sub> sorptsioon/desorptsioon mõõtmiste, M.Sc. Päärn Paiste't induktiivplasma mass-spektromeetria mõõtmiste, ning prof. K. Kontturi't, Ph.D. H. Jiang'i ja Ph.D. Eneli Härk'i kõrglahutus-transmissioonelektronmikroskoopia mõõtmiste eest.

Käesolev töö on valminud järgnevate finantsallikate toel: Eesti Haridus- ja Teadusministeeriumi institutsionaalne uurimistoetus IUT20-13, Eesti Energiatehnoloogia projekt 3.2.0501.10-0015, Eesti Materjalitehnoloogia projekt 3.2.1101.12-0019, Eesti Teaduse Tippkeskuse projekt 3.2.0101-11-0030, ning grandid ETF9352, ETF8267, ETF8860.

## LISAD

### Lisa 1. Tabelid 1 ja 2

**Tabel 1.** Komposiitmaterjalide C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C N<sub>2</sub> sorptsioon/desorptsioon mõõtmiste tulemused

Materjal	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{micro}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{tot}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}} / V_{\text{tot}}$
C <sub>100%</sub>	2020	1660	1,83	1,07	0,76	0,58
C <sub>98%</sub>	2010	1710	1,72	1,11	0,61	0,65
C <sub>97%</sub>	1970	1780	1,57	1,18	0,39	0,75
C <sub>69%</sub>	1050	910	0,92	0,59	0,33	0,64
C <sub>63%</sub>	970	850	0,83	0,54	0,29	0,65
C <sub>40%</sub>	370	320	0,31	0,22	0,09	0,71
C <sub>18%</sub>	180	170	0,17	0,11	0,06	0,65

$S_{\text{BET}}$  – eripind,  $S_{\text{micro}}$  – mikropooride kogupindala,  $V_{\text{tot}}$  – pooride koguruumala,

$V_{\text{micro}}$  – mikropooride ruumala,  $V_{\text{meso}}$  – mesopooride ruumala,

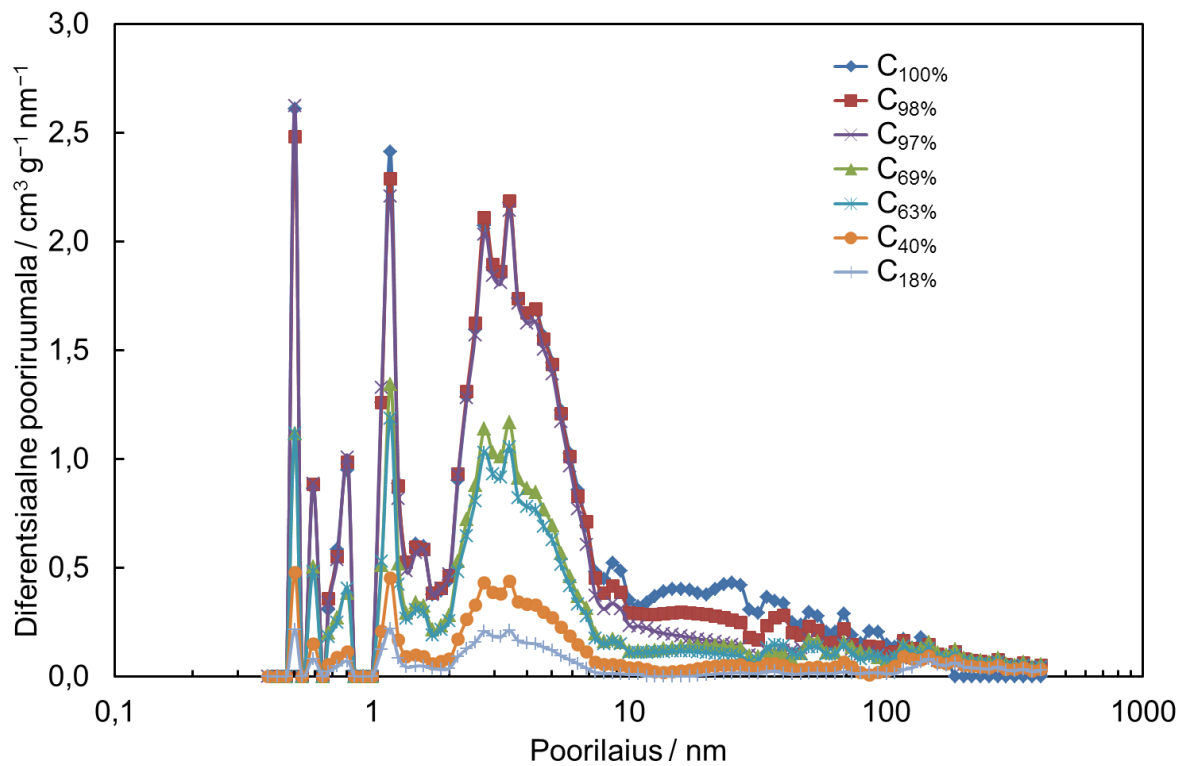
$V_{\text{micro}} / V_{\text{tot}}$  – mikropooride suhteline hulk

**Tabel 2.** Komposiitmaterjalide C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C elektrokeemiliste parameetrite sõltuvus süsiniku sisaldusest.

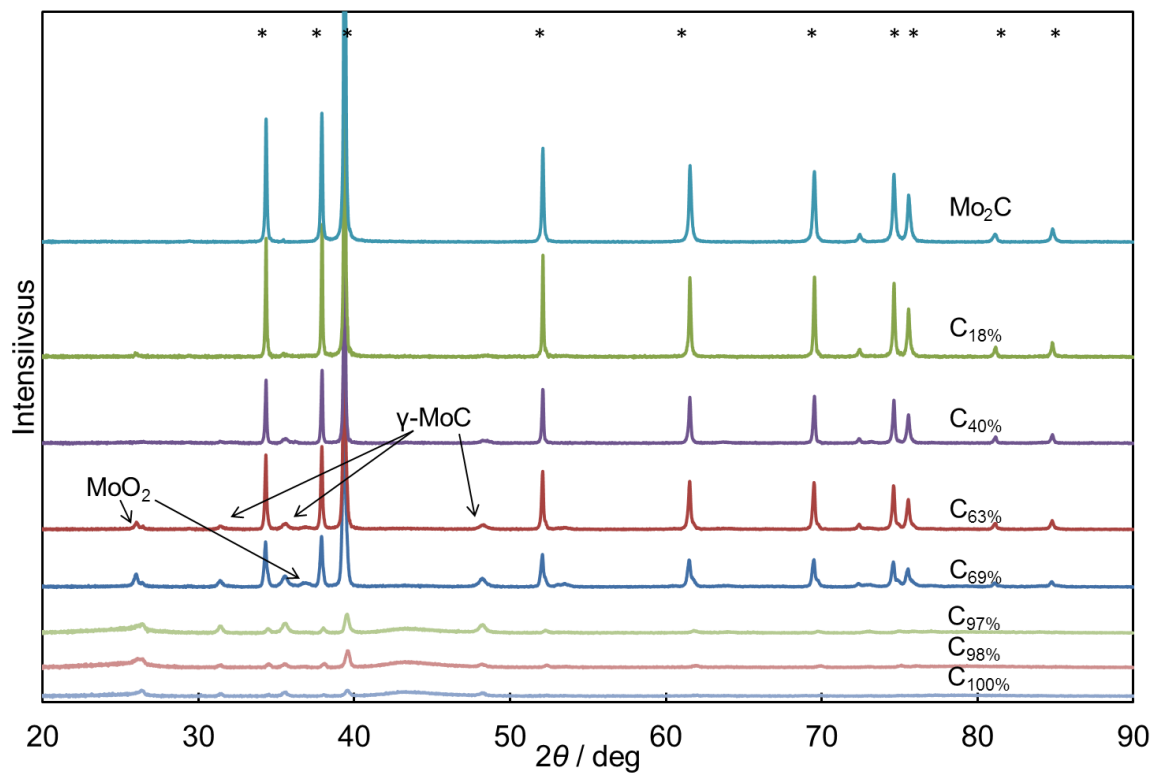
Materjal	C massiprotsent <sup>(a)</sup>	$C_{CV} / F \text{ g}^{-1}$ <sup>(b)</sup>	$C_S / F \text{ g}^{-1}$ <sup>(c)</sup>	$C_P / F \text{ g}^{-1}$ <sup>(c)</sup>
C <sub>100%</sub>	100%	123	120	118
C <sub>98%</sub>	98%	139	138	137
C <sub>97%</sub>	97%	129	117	116
C <sub>69%</sub>	69%	83	73	72
C <sub>63%</sub>	63%	54	50	50
C <sub>40%</sub>	40%	30	28	28
C <sub>18%</sub>	18%	18	15	15

- (a) C massiprotsent näitab ICP-MS meetodi abil määratud C(Mo<sub>2</sub>C) protsentuaalset sisaldust massi järgi C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalides.
- (b) Mahtuvuse väärtused  $C_{CV}$  on arvatud 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vesilahuses argooni keskkonnas mõõdetud tsükliliste voltamperogrammide andmetest potentsiaalil  $E = 0.1 \text{ V vs MSE}$  potentsiaali laotuskiirusel  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .
- (c) Järjestikmahtuvuse  $C_S$  ja paralleelmahtuvuse  $C_P$  väärtused on arvatud EIS andmetest potentsiaalil  $E = 0.1 \text{ V}$  vahelduvpinge sagedusel  $f = 10 \text{ mHz}$  0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vesilahuses argooni keskkonnas.

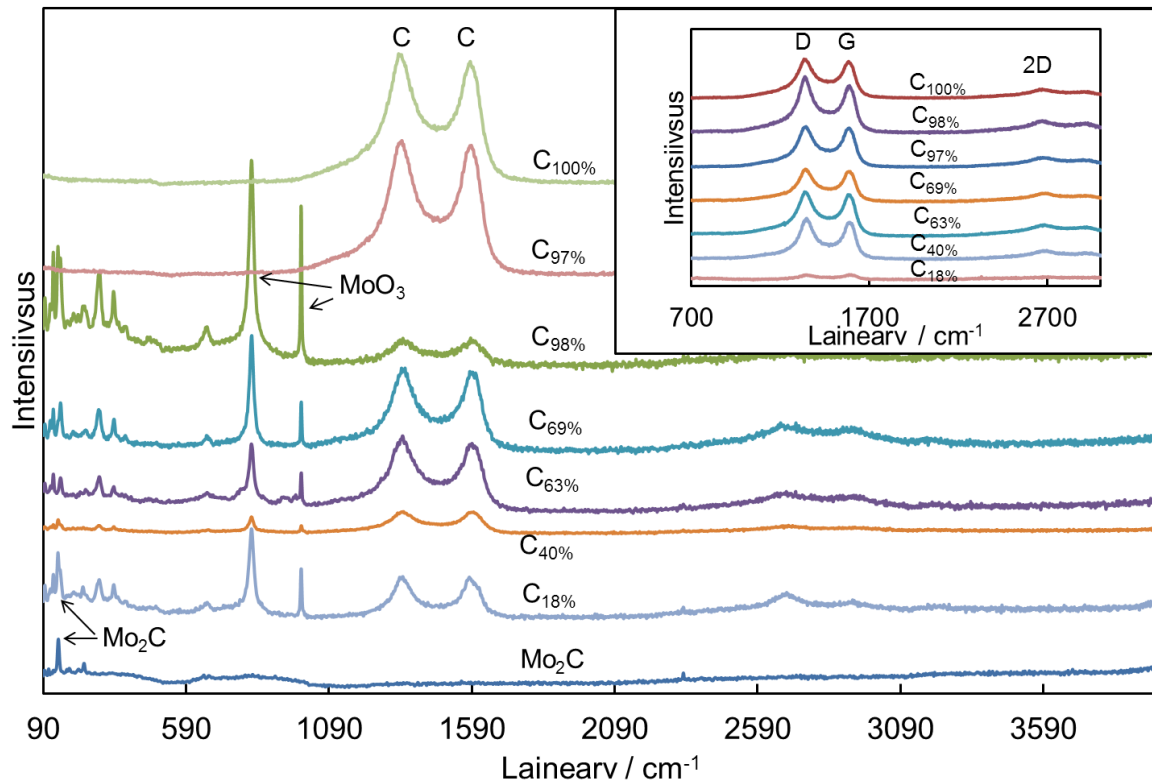
Lisa 2. Joonised 2-17



**Joonis 2.** Komposiitmaterjalide C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C (märgitud legendis) poorijaotus. Joonise legendis on protsendiga märgitud süsiniku C(Mo<sub>2</sub>C) massiprotsent vastavas C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalis.

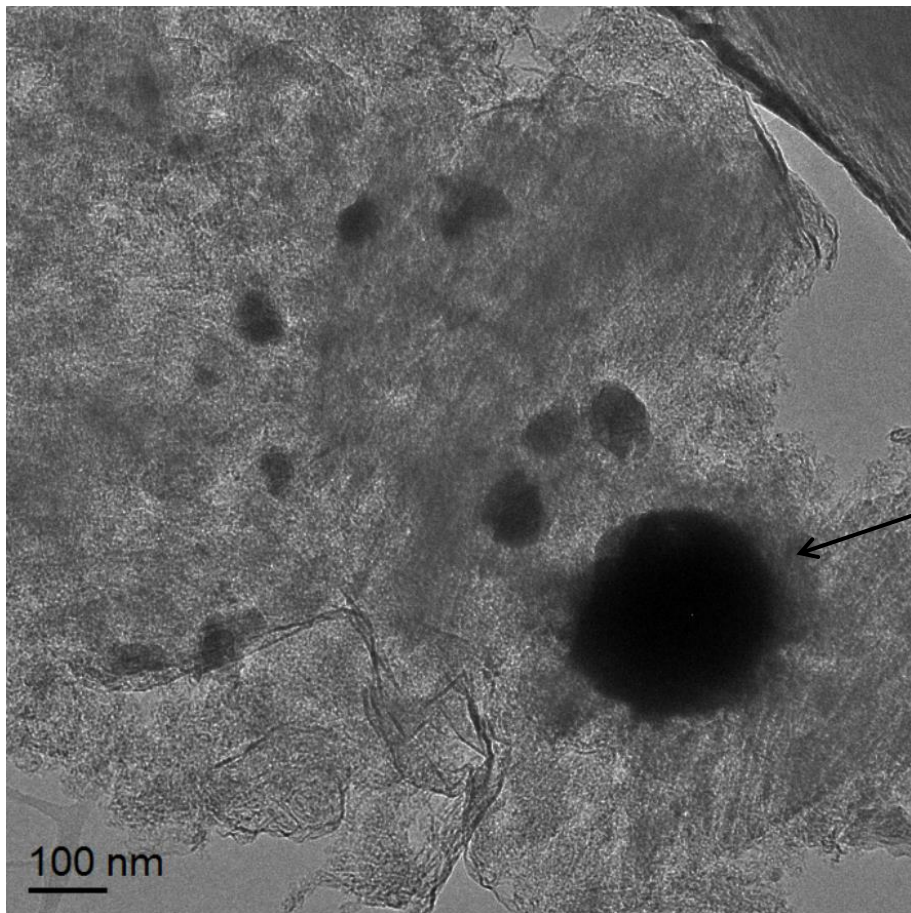


**Joonis 3.** Komposiitmaterjalide C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C ning pulbrilise Mo<sub>2</sub>C (märgitud joonisel) röntgendifraktogrammide. Protsendiga on tähistatud süsiniku C(Mo<sub>2</sub>C) massiprotsent vastavas C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalis. Tärniga on märgitud β-Mo<sub>2</sub>C faasile kuuluvad piigid. Eraldi on nooltega märgitud MoO<sub>2</sub> ja γ-MoC faasidele kuuluvad piigid.



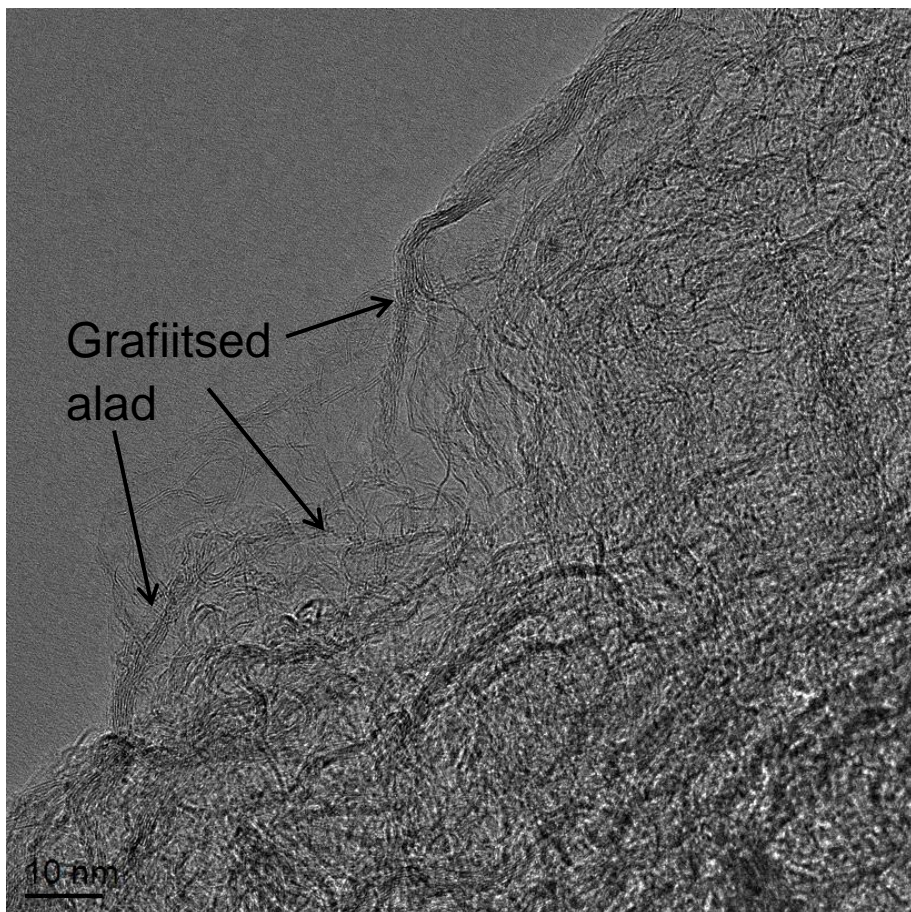
**Joonis 4.** Komposiitmaterjalide C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C ning pulbrilise Mo<sub>2</sub>C (märgitud joonisel) Raman spektrid. Protsendiga on tähistatud süsiniku C(Mo<sub>2</sub>C) massiprotsent vastavas C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalis. Raman spektrid on võetud osaliselt kloreeritud osakestelt. Eraldi on nooltega märgitud Mo<sub>2</sub>C ja MoO<sub>3</sub> piigid. Ilma alaindeksita C tähistab süsiniku põhjustatud piike.

Sisendjoonisel olevad spektrid on võetud C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalides täielikult kloreeritud osakeste pinnalt. Protsendiga on tähistatud süsiniku C(Mo<sub>2</sub>C) massiprotsent vastavas C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalis. Eraldi on tähistatud D-, G- ning 2D-lainealad.



a

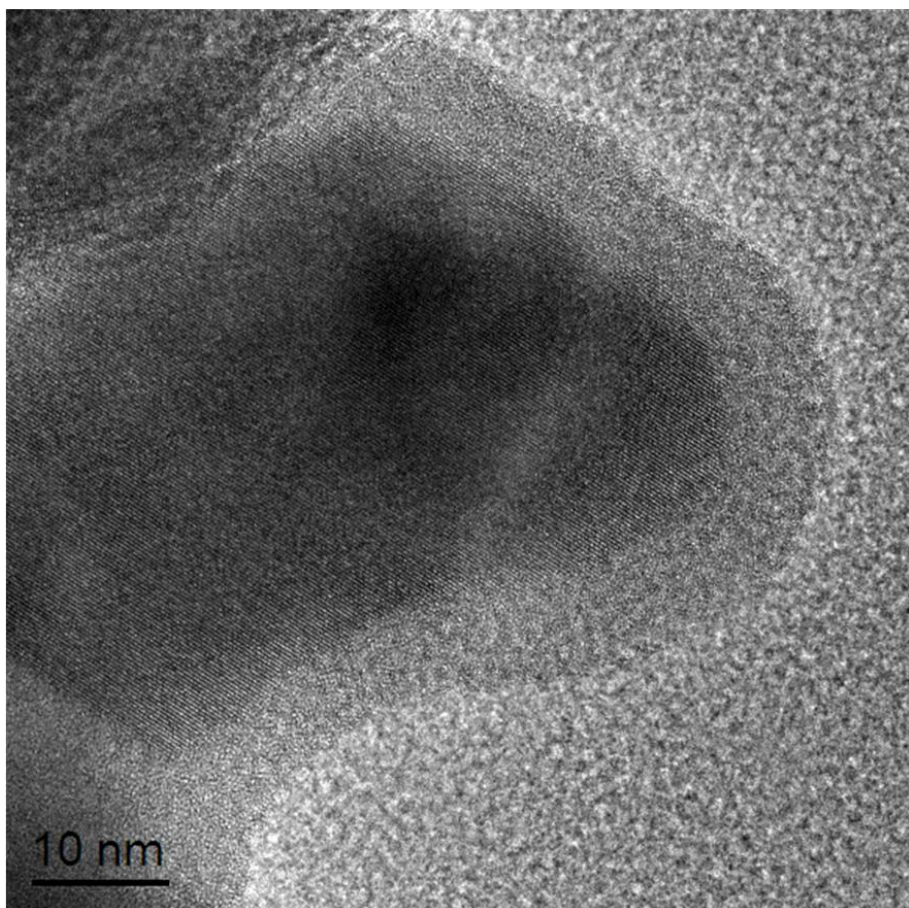
Mo<sub>2</sub>C



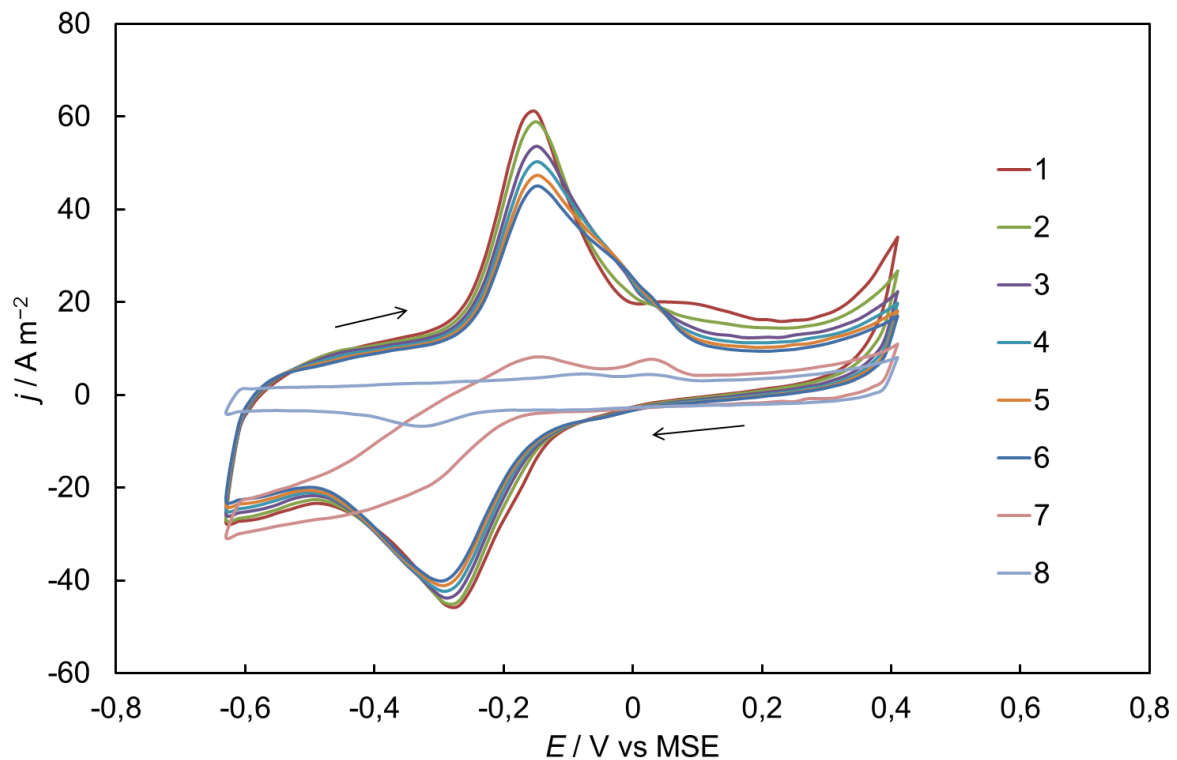
b

Grafiitsed  
alad

10 nm



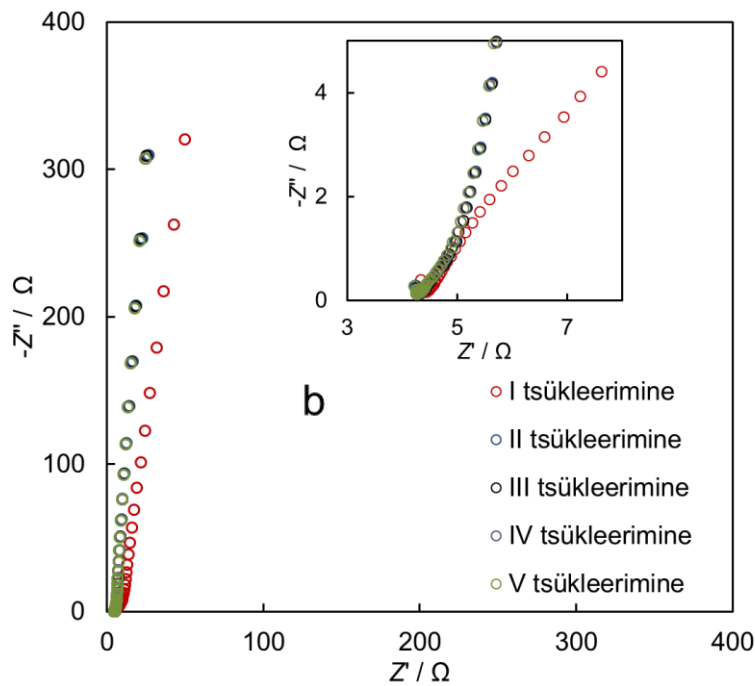
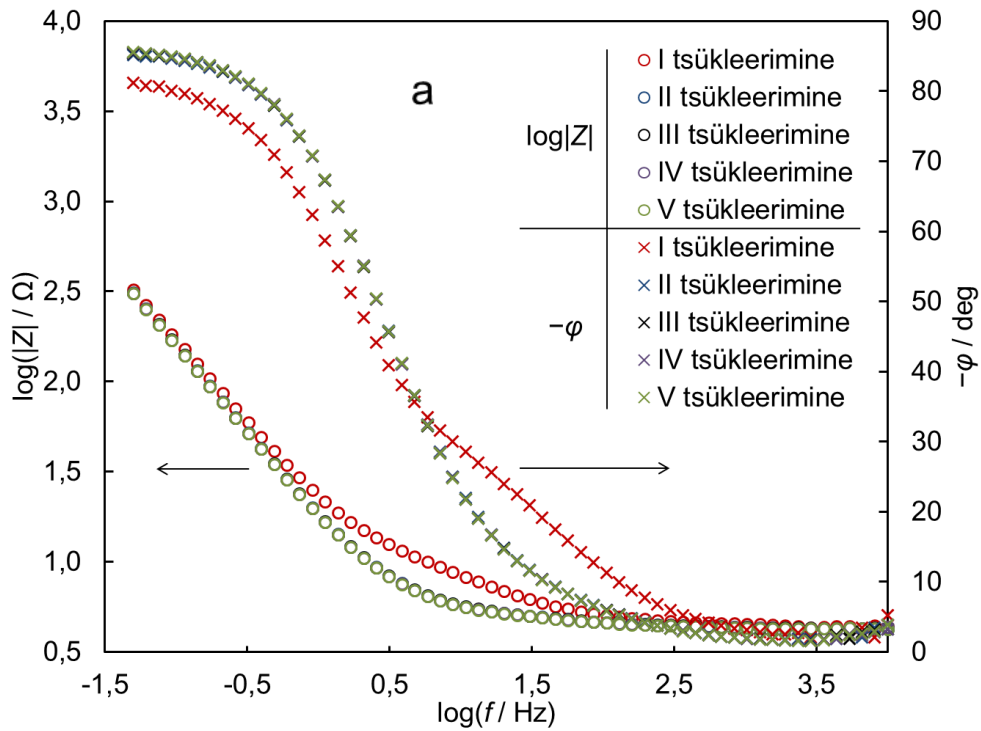
**Joonis 5.** a) ja b) Kõrglahutus-transmissioonelektronmikroskoobi (HR-TEM) pildid  $C(Mo_2C) + Mo_2C$  komposiitmaterjalist  $C_{69\%}$ . c) HR-TEM pilt  $C(Mo_2C) + Mo_2C$  komposiitmaterjalist  $C_{40\%}$ . Protsendiga on tähistatud süsiniku sisaldus uuritud komposiitmaterjalis.



**Joonis 6.**  $C(Mo_2C) + Mo_2C$  komposiitmaterjali  $C_{40\%}$  katse alguses RDE meetodil mõõdetud  $iE$ -kõverad 0,5 M väävelhappe lahuses. Elektroodi pöörlemiskiirus oli 800 pöoret minutis ning potentsiaali laotuskiirus oli  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .  $iE$ -kõverad on tähistatud järgnevalt:

1. I tsükleerimine, argooni keskkonnas, 1. mõõdetud  $iE$ -kõver;
2. I tsükleerimine, argooni keskkonnas, 2. mõõdetud  $iE$ -kõver;
3. I tsükleerimine, argooni keskkonnas, 3. mõõdetud  $iE$ -kõver;
4. I tsükleerimine, argooni keskkonnas, 4. mõõdetud  $iE$ -kõver;
5. I tsükleerimine, argooni keskkonnas, 5. mõõdetud  $iE$ -kõver;
6. I tsükleerimine, argooni keskkonnas, 6. mõõdetud  $iE$ -kõver;
7. II tsükleerimine, hapniku keskkonnas, 5. mõõdetud  $iE$ -kõver;
8. III tsükleerimine, argooni keskkonnas, 5. mõõdetud  $iE$ -kõver;

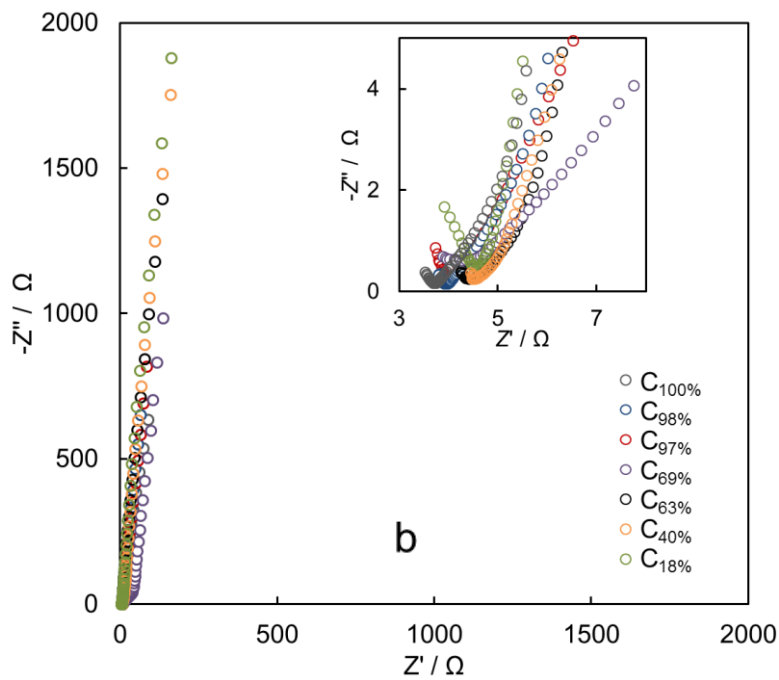
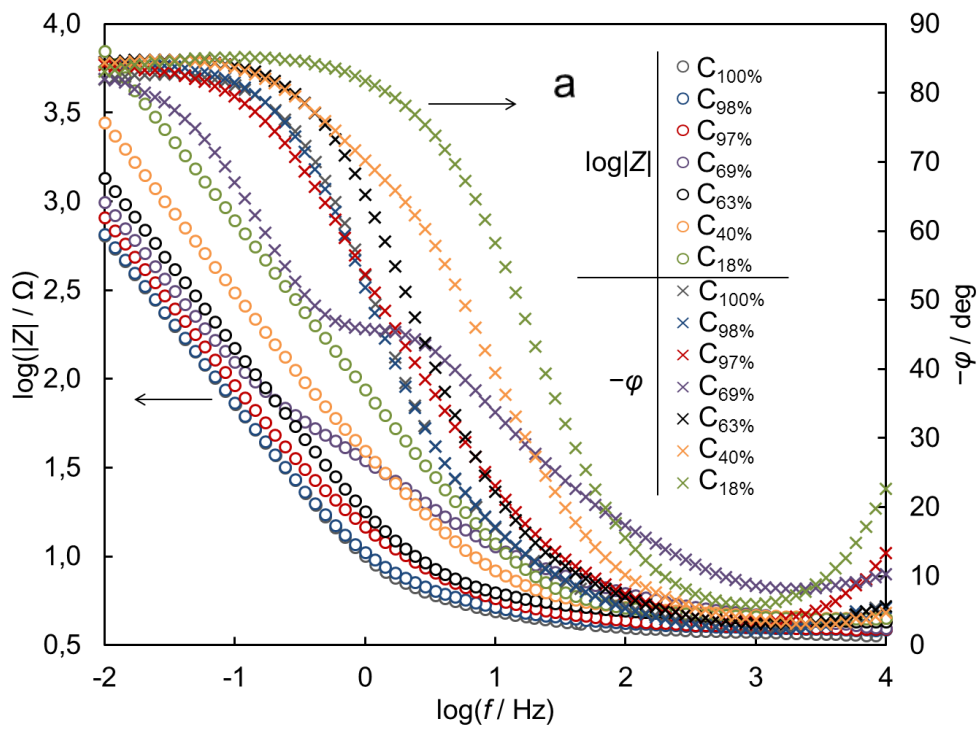
Nooltega on märgitud elektroodi potentsiaali laotuse suund.



**Joonis 7.** C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjali C<sub>63%</sub> katse alguses 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses läbi viidud tsükleerimiste käigus mõõdetud EIS andmed potentsiaalil  $E = 0,1$  V vs MSE. Tsükleerimised I, III ja V teostati argooni keskkonnas ning tsükleerimised II ja IV hapniku keskkonnas.

**a)** Bode sõltuvused.

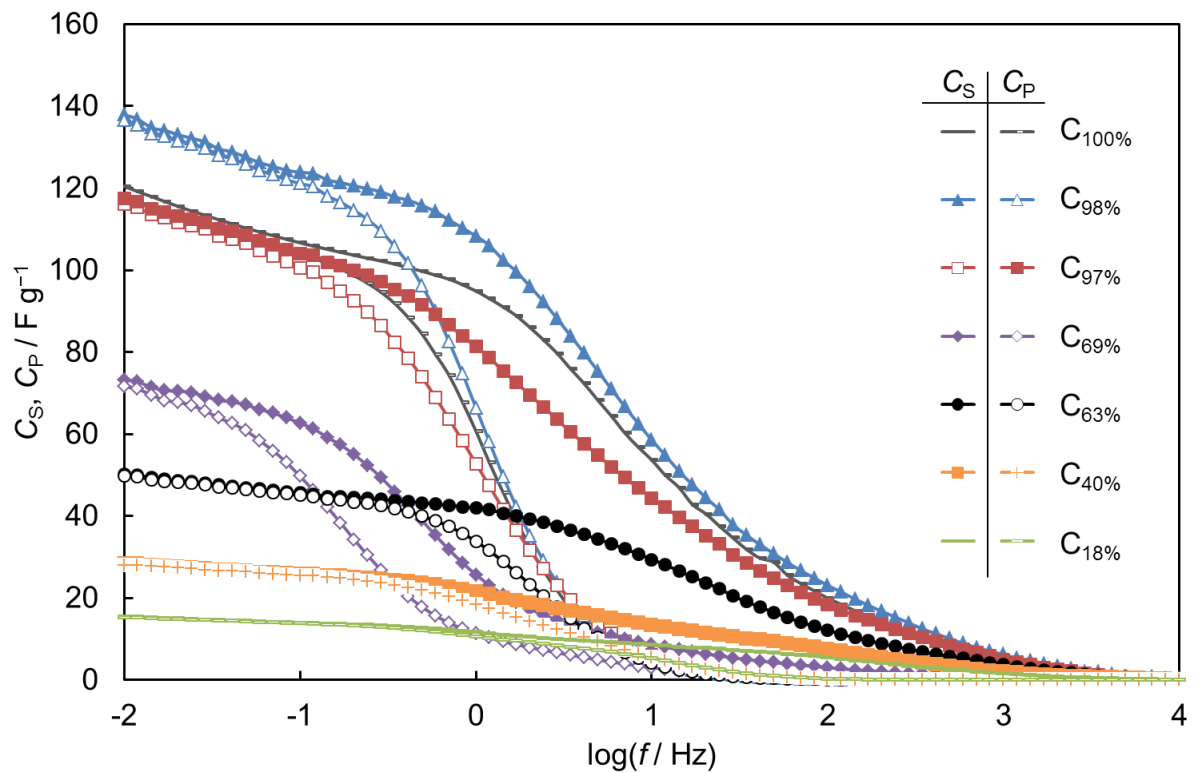
**b)** Nyquisti sõltuvused. Sisendjoonisel suurendatud kõrgsageduslik osa.



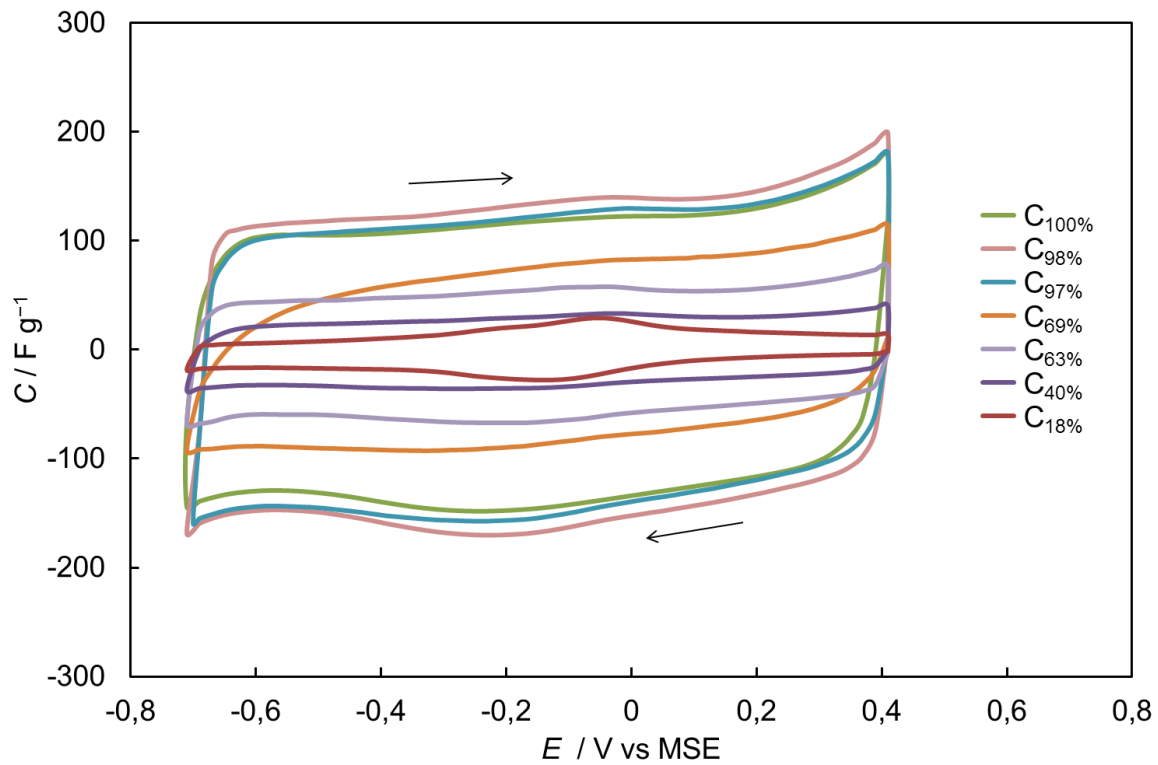
**Joonis 8.** C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalidel mõõdetud EIS andmed. Protsendiga on tähistatud süsiniku C(Mo<sub>2</sub>C) massiprotsent vastavas C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalis. Mõõtmised teostati 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses potentsiaalil  $E = 0,1$  V vs MSE argooni keskkonnas.

**a)** Bode sõltuvused.

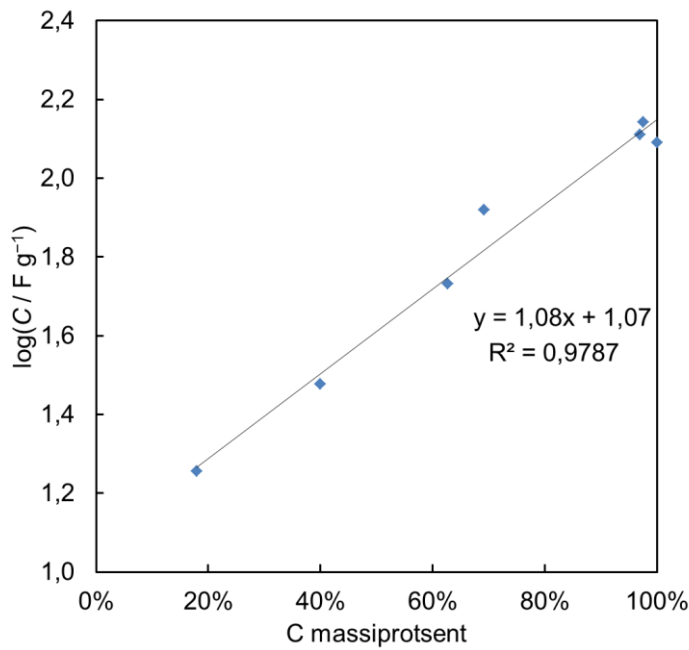
**b)** Nyquisti sõltuvused. Sisendjoonisel suurendatud kõrgsageduslik osa.



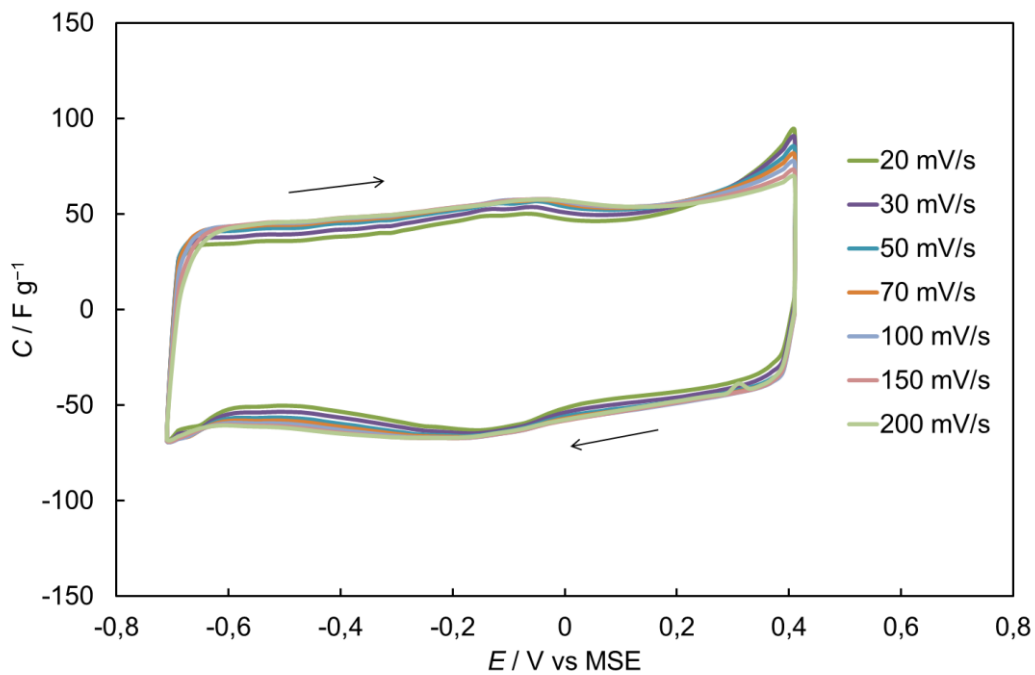
**Joonis 9.**  $C(\text{Mo}_2\text{C}) + \text{Mo}_2\text{C}$  komposiitmaterjalidel mõõdetud EIS andmetest arvatud järjestikmahtuvuse  $C_S$  ja paralleelmahtuvuse  $C_P$  sõltuvus vahelduvpinge sagedusest. Protsendiga on tähistatud süsiniku  $C(\text{Mo}_2\text{C})$  massiprotsent vastavas  $C(\text{Mo}_2\text{C}) + \text{Mo}_2\text{C}$  komposiitmaterjalis. Mõõtmised teostati 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lahuses potentsiaalil  $E = 0,1$  V vs MSE argooni keskkonnas.



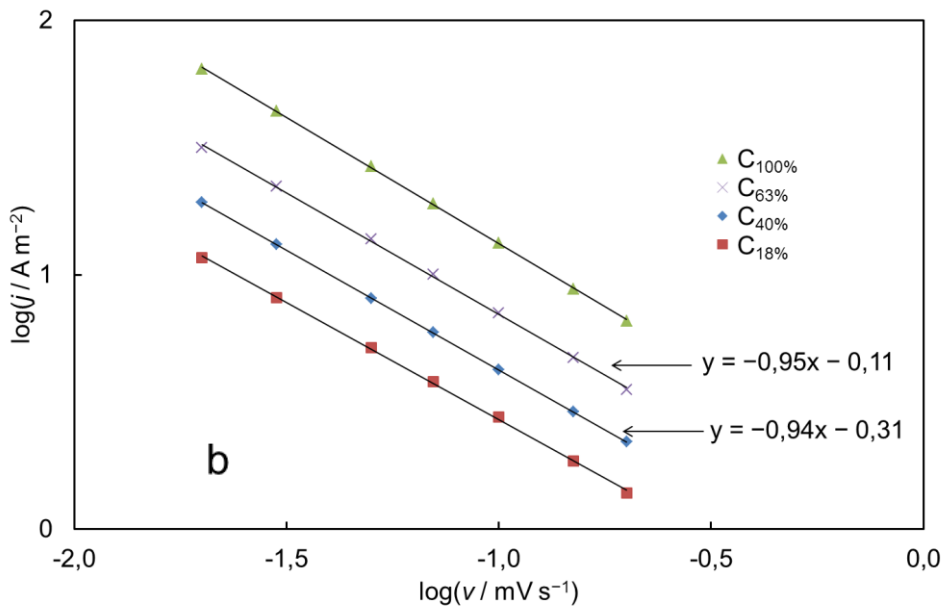
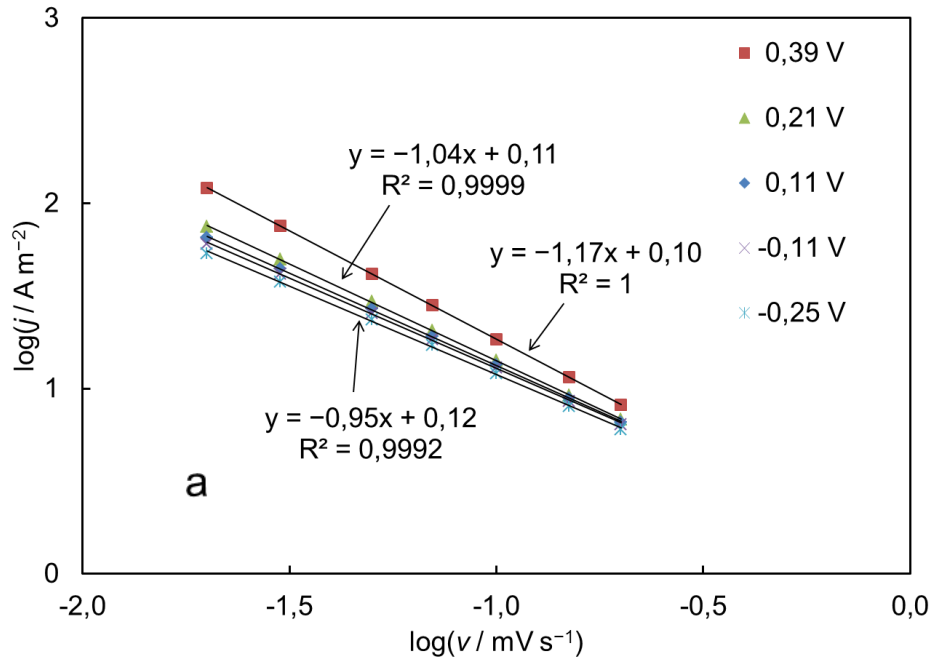
**Joonis 10.** C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalidel (märgitud legendis) mõõdetud tsüklilise voltamperomeetria andmetest arvatud gravimeetrilise mahtuvuse sõltuvus potentsiaalst. Protsendiga on tähistatud süsiniku C(Mo<sub>2</sub>C) massiprotsent vastavas C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalis. Mõõtmised teostati 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses argooni keskkonnas, elektroodi potentsiaali laotuskiirus oli 100 mV s<sup>-1</sup>. Nooltega on märgitud potentsiaalilaotuse suund.



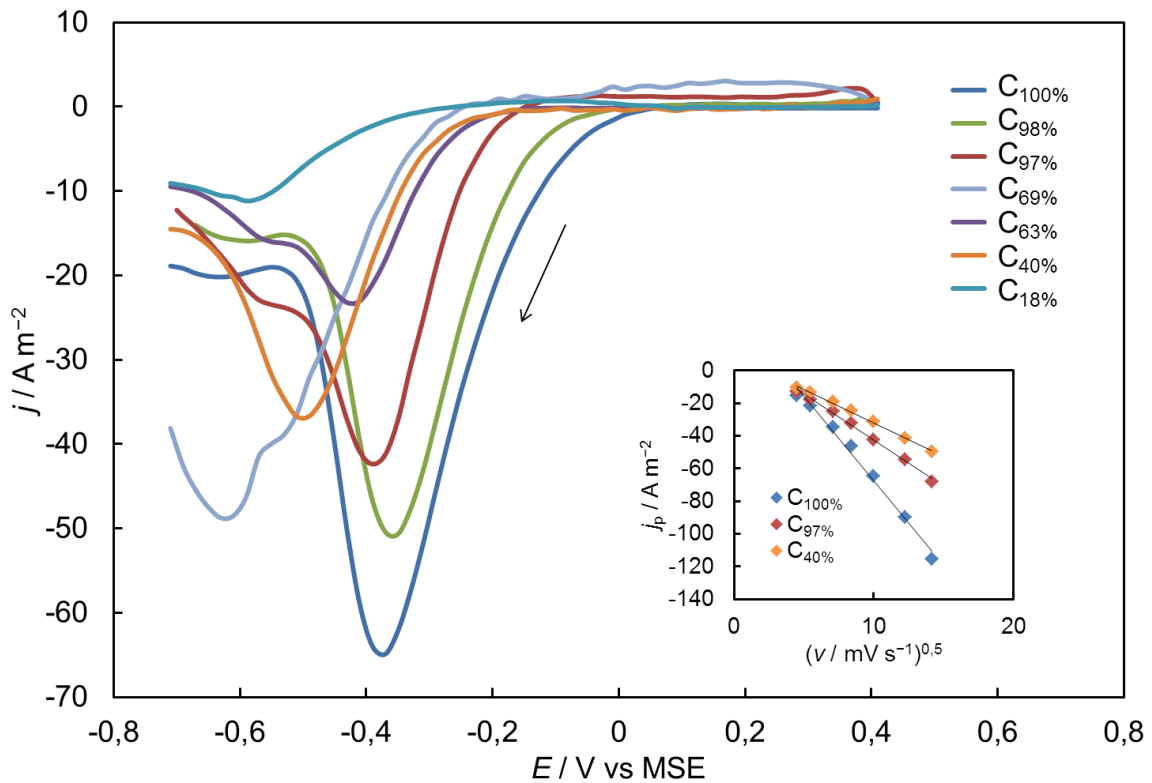
**Joonis 11.** Mahtuvuse logaritmi sõltuvus C(Mo<sub>2</sub>C) massiprotsendist C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalides. Joonisel on toodud sirge valem ning determinatsioonikordaja.



**Joonis 12.** C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalil C<sub>63%</sub> mõõdetud tsüklilistest voltamperogrammidest arvatud gravimeetrilise mahtuvuse sõltuvus potentsiaalset erinevatel laotuskiirustel (märgitud legendis). Mõõtmised toimusid 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses argooni keskkonnas, potentsiaali laotuskiirusel 100 mV s<sup>-1</sup>. Nooltega on märgitud potentsiaalilaotuse suund.

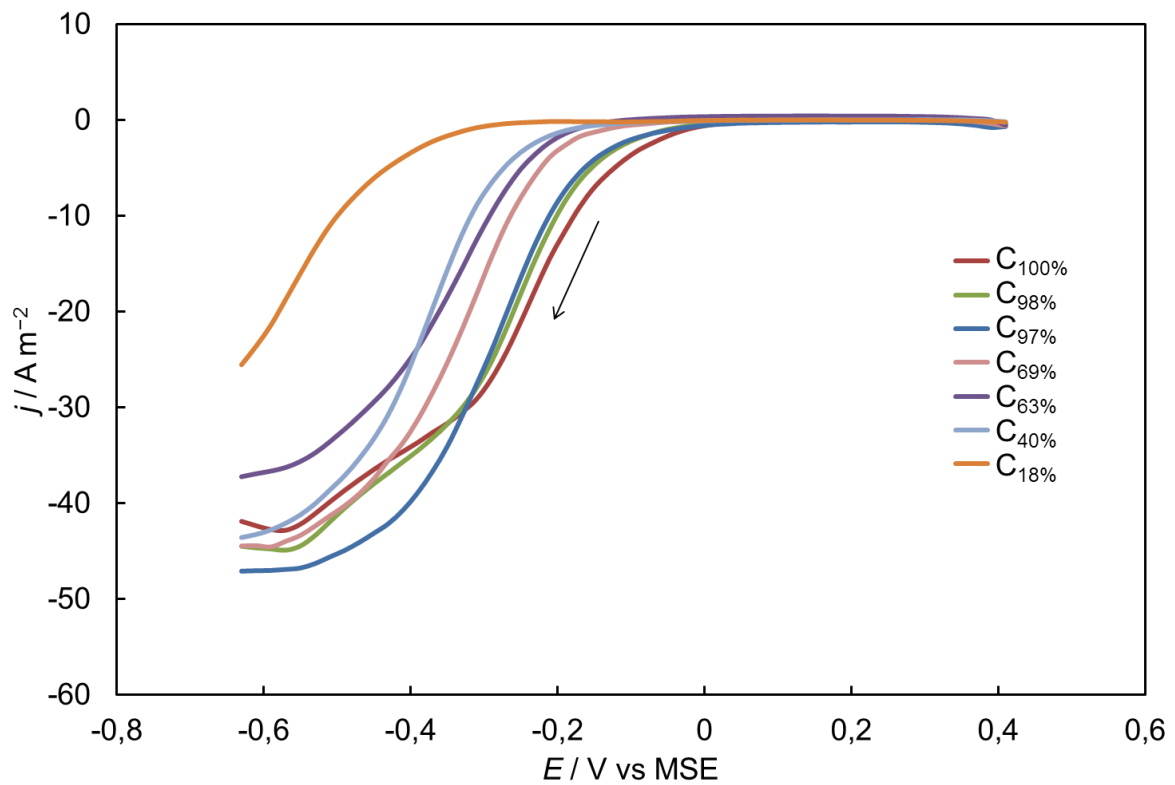


**Joonis 13.** Tsüklilisest voltamperomeetriast arvatud volutiheduse logaritmi sõltuvus laotuskiiruse logaritmist **a)**  $C(Mo_2C) + Mo_2C$  komposiitmaterjali  $C_{100\%}$  puhul eri potentsiaalidel (märgitud legendis) ja **b)** nelja erineva  $C(Mo_2C) + Mo_2C$  komposiitmaterjali (märgitud legendis) puhul potentsiaalil  $E = 0,1$  V vs MSE. Joonistel on toodud noolega osutatud sirgete valemid. Mõõtmised toimusid  $0,5$  M  $H_2SO_4$  lahuses argooni keskkonnas. Arvutustes kasutati katoodsuuna laotust.

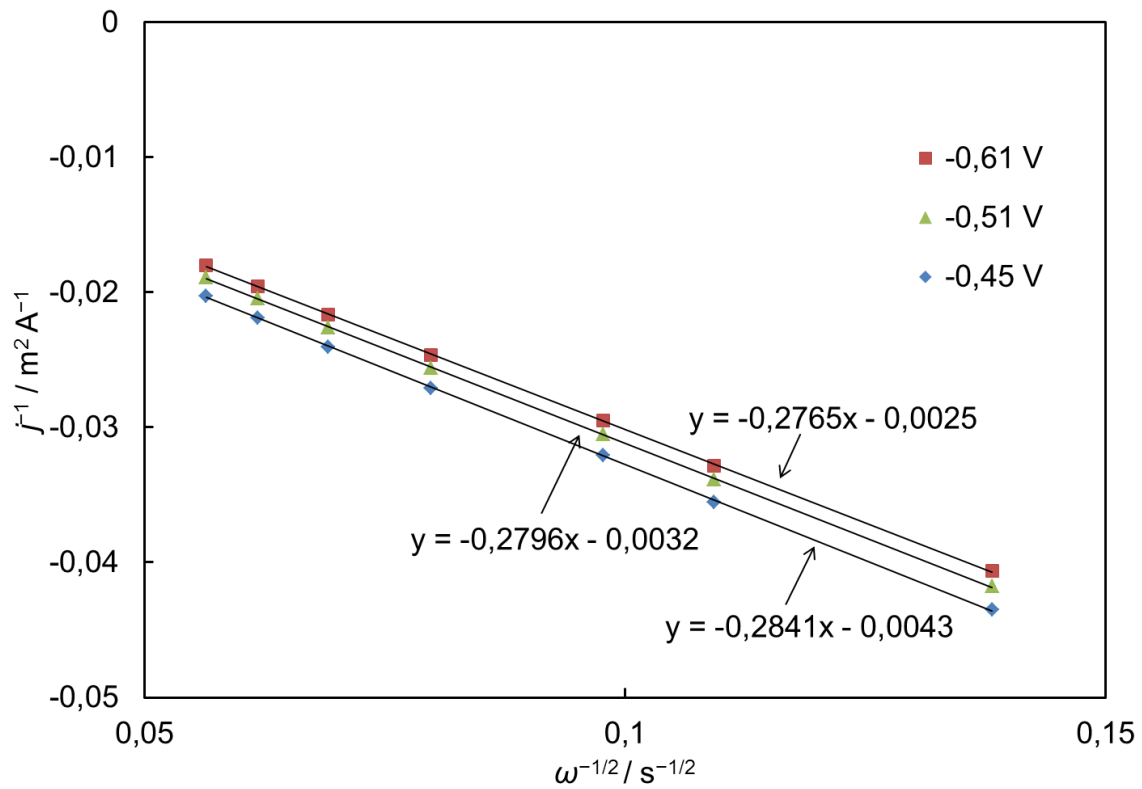


**Joonis 14.** C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalidel (märgitud legendis) mõõdetud tsüklilistest voltamperogrammidest arvatud hapniku redutseerumisreaktsiooni voolutiheduse sõltuvus potentsiaalst. Mõõtmised toimusid 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses hapniku keskkonnas, potentsiaali laotuskiirus oli 100 mV s<sup>-1</sup>. Joonisel on näidatud ainult katoodeses suunas mõõdetud laotused, laotuse suund on märgitud noolega.

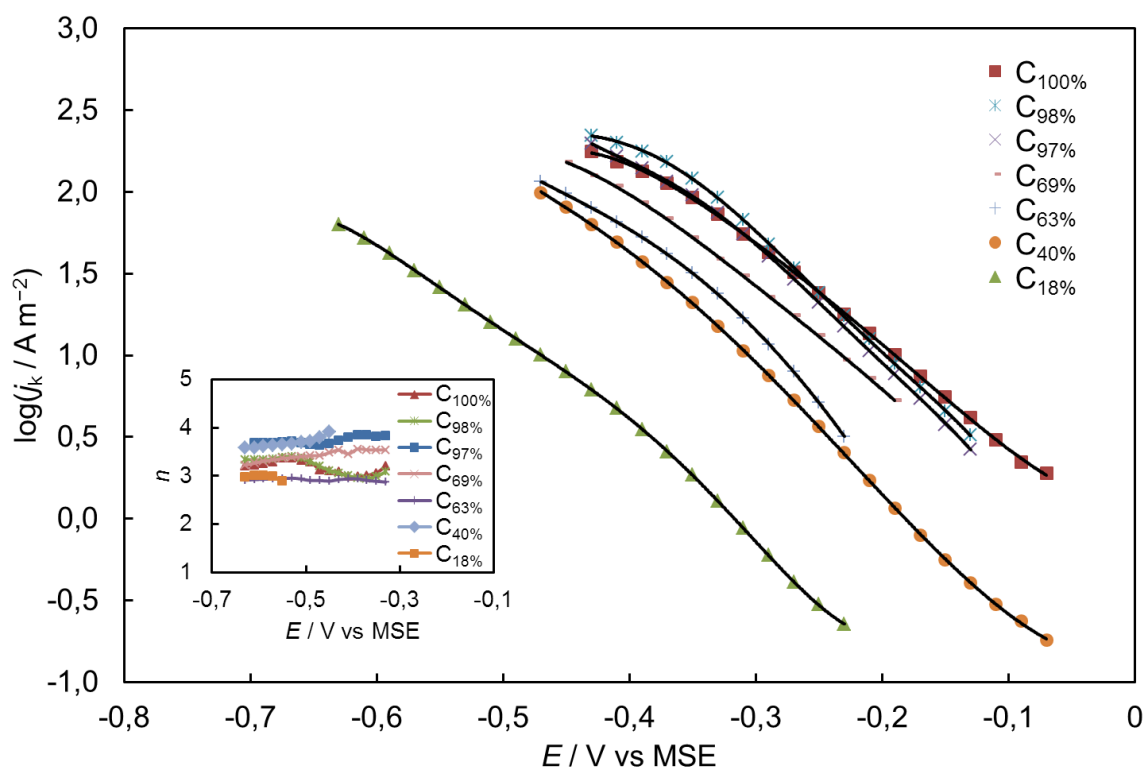
Sisendjoonisel on toodud samadest mõõtmistest arvatud hapniku redutseerumisreaktsiooni piigi voolu sõltuvus potentsiaali laotuskiiruse ruutjuurest kolmel C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalil (märgitud legendis).



**Joonis 15.** C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalidel (märgitud legendis) mõõdetud hapniku redutseerumisreaktsiooni voolutiheduse sõltuvus potentsiaalst 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses, elektroodi pöörlemiskiirusel 2000 pööret minutis, potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s<sup>-1</sup>. Joonisel on näidatud ainult katoodeses suunas mõõdetud laotused, laotuse suund on märgitud noolega.



**Joonis 16.** Koutecky-Levichi sõltuvused C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalil C<sub>97%</sub> kolmel eri potentsiaalil (märgitud legendis). Koutecky-Levichi sõltuvused arvutati RDE andmetest, mis mõõdeti 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses hapniku keskkonnas, elektroodipotentsiaali laotuskiirusel 10 mV s<sup>-1</sup>. Arvutustes kasutati ainult katoodses suunas mõõdetud laotusi.



**Joonis 17.** C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalidel (märgitud legendis) pöörleva ketaselektroodi meetodil mõõdetud hapniku redutseerumise kineetilise voolu sõltuvus potentsiaalset poollogaritmilises skaalas. Mõõtmised toimusid 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses hapniku keskkonnas, elektroodipotentsiaali laotuskiirusel 10 mV s<sup>-1</sup>. Arvutustes kasutati ainult katoodses suunas mõõdetud laotusi.

Sisendjoonisel on samadest tulemustest arvatud hapniku redutseerumisreaktsioonil üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalset C(Mo<sub>2</sub>C) + Mo<sub>2</sub>C komposiitmaterjalidel (märgitud legendis).

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina,

**Peeter Valk,**  
(*autori nimi*)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

**Molübdeenkarbiidi lisandi mõju hapniku elektroredutseerumise kineetikale molübdeenkarbiidist sünteesisitud süsinikul,**

(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on

Jaak Nerut,  
(*juhendaja nimi*)

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **01.06.2017** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **25.05.2015**