

Tartu Ülikool

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Madis Lüsi

**HAPNIKU ELEKTROKEEMILINE REDUTSEERUMINE
SUUREPINNALISELE SÜSINIKULE KANTUD PALLAADIUMI
NANOKUUPIDEL**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: Heiki Erikson, MSc

dots Kaido Tammeveski

Tartu 2015

Sisukord

Sissejuhatus	3
1. Kirjanduse ülevaade	4
1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine.....	4
1.2 Hapniku redutseerumine pallaadiumil põhinevatel katalüsaatoritel	4
2. Eksperimentaalne osa	8
2.1 Elektroodide valmistamine.....	8
2.2 Elektrokeemilised mõõtmised	9
3. Tulemused ja arutelu	10
3.1 Pd/C katalüsaatorite pinna morfoloogia	10
3.2 Tsükliline voltamperomeetria ja CO oksüdeerumine.....	11
3.3 Hapniku redutseerumine Pd/C katalüsaatoritel	13
3.3.1 Hapniku redutseerumine aluselises keskkonnas	13
3.3.2 Hapniku redutseerumine Pd/C katalüsaatoritel happelises keskkonnas.....	16
Kokkuvõte	18
Summary	19
Kasutatud kirjandus.....	20
Tänuavaldus	24

Sissejuhatus

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine on üks olulisemaid reaktsioone elektrokeemias, leides kasutust hapnikuandurites, metall/õhk patareides, vesinikperoksiidi sünteesis ja kütuseelementides. Reaktsiooni kiiruse ja efektiivsuse tõstmiseks on vaja leida uusi, efektiivsemaid katalüsaatoreid.

Praegu parim teadaolev ja kasutatav katalüsaator hapniku redutseerimiseks on plaatina, kuid plaatina on kallis ning tema laialdane kasutamine pole otstarbekas. Seetõttu otsitakse platinale odavamaid alternatiive.

Üheks sobivaks alternatiiviks peetakse pallaadiumi, mis oma struktuuri ja katalüütiliste omaduste poolest on väga lähedane platinale, kuid on maakooses levinum ja seetõttu ka odavam.

Viimasel ajal on pandud suurt rõhku erineva kuju ja suurusega pallaadiumi nanoosakeste valmistamisele. Saadud nanoosakesi kantakse erinevatele süsinikmaterjalidele, eesmärgiga saada pallaadiumil põhinev katalüsaator, mis omab suuremat stabiilsust ja ka elektrokatalüütilist aktiivsust võrreldes kaasaegsete platinakatalüsaatoritega. Nanoosakeste kuju ja suuruse uurimine on oluline selleks, et kokku hoida katalüsaatori materjali ja saada võimalikult aktiivseid, kuid odavaid elektroode nende laialdasemaks kasutamiseks.

Käesolevas töös kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit hapniku redutseerimisreaktsiooni uurimiseks katalüsaatormaterjalidel, milleks olid suurepinnalisele süsinikpulbrile kantud pallaadiumi nanoosakesed. Mõõtmised viidi läbi nii aluselises kui ka happelises keskkonnas. Nanoosakeste suurust ja kuju vaadeldi läbistuselektronmikroskoobiga. Võrreldi erineva suurusega Pd nanokuupe ja sfäärilisi nanoosakesi sisaldavate katalüsaatorite elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel. Võrdluseks viidi katsed läbi ka Pd nanokuupidega, mis ei olnud kantud suurepinnalisele süsinikule.

platinast. Seetõttu on pallaadiumi kasutamine kõrgematel temperatuuridel, potentsiaalidel ja ka happelises keskkonnas raskendatud [4]. Hiljuti läbiviidud töö näitab, et ka aluselises keskkonnas pallaadiumi nanokuupide stabiilsus jätab soovida ning sõltub hüdroksiidi kontsentratsioonist, kus 0,1 M NaOH lahuses katalüsaator degradeerus 1000 potentsiaali tsükli järel 21,3% ja 1 M NaOH lahuses 52,5% ulatuses [9]. Pallaadiumi nanokuupide ebastabiilsust täheldati ka nende lühemal tsükleerimisel 0,1 M NaOH lahuses, kus juba pärast 100 tsükli potentsiaalivahemikus 0,1–0,9 V muutusid kuubid sfääriliseks [10]. Samas tsükleerimisel nii 0–0,3 V kui ka 0,4–0,9 V vahemikus pärast 150 tsükli polnud olulist muutust kuupide kujus märgata, tõenäoliselt toimub kuupide modifitseerimine madalal potentsiaalil vesiniku tekkega, mis kõrgetel potentsiaalidel oksüdeerub pallaadiumi pinnal või korduvast vesiniku adsorbeerumisest ja desorbeerumisest millest tekkib mehaaniline stress. Pallaadiumi elektrokatalüütilise aktiivsuse probleemide lahenduseks on pakutud erinevad sulameid [4]. Luues sulameid raua ja koobaltiga on saadud platinaga võrreldavaid ja isegi kõrgema aktiivsusega katalüsaatoreid hapniku elektrokeemiliseks redutseerumiseks. Pallaadiumile ja tema sulamitele on omane alkoholide juuresolekul hea selektiivsus hapniku redutseerumisreaktsiooni suhtes [2, 4].

Sarnaselt platinaga sõltub pallaadiumi nanoosakeste korral hapniku redutseerumisreaktsioon metalli struktuurist [11]. Chen jt leidsid, et suurim massaktiivsus pallaadiumi nanoosakestel on saavutatav 5 nm osakese suuruse juures [12]. Kui osakese suurust vähendati 5 nanomeetrit kolmele vähenes massaktiivsus 1,3 korda, mille põhjuseks on pakutud sarnaselt platinale OH^- ionide tugevamat adsorbeerumist pinnale [13]. Hapniku redutseerumise eriaktiivsus aga kasvas osakese suuruse kasvades 3 nm pealt 16,7 nm peale 3 korda [7, 12]. 5 nm kuubi optimaalsele suurusele leidsid kinnituse ka Zhou jt uurides osakesi suurusvahemikus 2,72–8,67 nm, parim kombinatsioon massaktiivsuse ja eriaktiivsuse vahel saavutati 5 nm osakese suuruse lähedal [14]. Sarnast trendi täheldasid ka Jin jt kes uurisid CO oksüdatsiooni varieerides kuubi suurust ning leidsid, et kuubi suuruse muutudes 18 nm pealt 6 nm peale muutus CO oksüdeerumisreaktsioon umbes 10 korda kiiremaks ja aktiveerimistemperatuur langes 80 °C võrra [15].

Oluline on silmas pidada, et ainult osakese suurusega manipuleerimine aktiivse pinna tõstmiseks ei ole piisav, et saavutada kõrget elektrokatalüütilist aktiivsust. Pallaadiumi monokristallide aktiivsust uurisid Kondo jt ning leidsid, et hapniku redutseerumise aktiivsus perkloorhappe lahuses kasvab reas: $\text{Pd}(110) < \text{Pd}(111) < \text{Pd}(100)$. Platinaga monokristallide puhul on see vastupidine, kus HClO_4 lahuses $\text{Pt}(100)$ oli kõige väheaktiivsem tahk, mille

põhjuseks pakuti välja, et reaktsioon toimub pallaadiumil tasanditel, plaatinal aga astmetel [16, 17]. Pinna struktuuri mõju hapniku elektrokeemilisele redutseerumisele on pallaadiumil palju tugevam kui plaatinal [16]. Pallaadiumi n(100-111) seerias on täheldatud 16-kordset voolutiheduse muutust, samas kui plaatinal on täheldatud ainult kolmekordset erinevust. Teades, kui suur mõju on struktuuril ja et tahk Pd(100) on aktiivseim hapniku redutseerumisel, on otsitud võimalusi, et saada võimalikult suure aktiivse pinnaga nanoosakesi. Mitmed sünteesimeetodid on viinud erineva kujuga nanoosakeste saamiseni ning kõige sobivama kujuga pallaadiumi nanoosakeseks hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüüsiks loetakse nanokuupe, kuna nendel on Pd(100) tahk ülekaalus [18]. Shao jt saavutasid happelises keskkonnas süsinikmaterjalile kantud pallaadiumi nanokuupidega suurema aktiivsuse kui Pt/C katalüsaatoriga, aga samal ajal olid kuubid suurusjärgu võrra aktiivsemad kui võrdluseks sünteesitud pallaadiumi oktaeedrid [6]. Hiljem on sama rühma tööst seevastu selgunud, et aluselises keskkonnas on nanoosakese kuju efekt väikese osakese suuruse korral peaaegu olematu: näidati, et 5 nm kuubikujulised, oktaeedrilised ja sfäärilised pallaadiumi nanoosakesed omasid sarnast eriaktiivsust [19]. HClO₄ ja H₂SO₄ lahustes olid tulemused ootuspärased, hapniku redutseerumise eriaktiivsused oktaeedrite korral jäid vastavalt 10 ja 17 korda alla kuubikujulistele nanoosakestele. Suuremate kuupide korral aga on struktuuri efekt märgatav, nimelt Pd nanokuupidel on kõrgem eriaktiivsus kui sfäärilistel Pd nanoosakestel ja kompaktsel pallaadiumil [9, 18, 20, 21]. Eriksoni jt töös on saadud nanokuupide eriaktiivsus väävelhappes kolm korda suurem kui sfäärilistel nanoosakestel ja kompaktsel pallaadiumil [20]. Aluselises keskkonnas olid nanokuubid kaks korda aktiivsemad kompaktest pallaadiumist ja ligikaudu 4 korda aktiivsemad sfäärilistest osakestest [21]. Lee jt töös näitasid Pd nanokuubid kaks korda suuremat eriaktiivsust võrreldes harjumuspärase kujuga pallaadiumi nanoosakestega [9].

Lisaks siledapinnalistele kuupidele sünteesisid Shao jt kuupe, mille tahud olid süvenditega aktiivpinna suurendamiseks [22]. Süvendite suurenemisel tõusis elektrokatalüütiline aktiivsus ja stabiilsus ning saadud süvenditega kuubid andsid paremaid tulemusi kui tavalised nanokuubid sipelghappe ja alkoholi elektrooksüdatsiooni katalüüsil [22]. Sarnaselt on leitud, et sipelghappe oksüdatsioonireaktsioonil on suurem elektrokatalüütiline aktiivsus kõrbitud Pd kuupidel [23].

Hapniku elektrokeemilist redutseerumist on uuritud ka pallaadiumi, plaatina ja kulla sulamite nanotraatidel ning saavutatud tunduvalt suuremaid katalüütilisi aktiivsusi võrreldes plaatina nanoosakestega [24, 25].

Lisaks sellele on täheldatud, et kuju ja suuruse kõrval mõjutab nanoosakeste aktiivsust ka suurepinnaline süsinikkandja, millele uuritavad pallaadiumi nanoosakesed sageli kantud on [26]. Eeltöötusega saadi süsinikpind, mis võimaldas valmistada ühtlase osakeste suurusega hästi dispergeeritud Pd nanoosakesed. Saadud katalüsaatoril oli tunduvalt suurem massaktiivsus võrreldes töötlemata süsinikmaterjalile sünteesitud nanoosakestega, näidates, et süsinikmaterjal mängib olulist rolli katalüsaatori aktiivsuses. Pallaadiumi nanoosakesi on kantud erinevatele süsinikkandjatele. Mitmeseinalistele süsiniknanotorudele kantud pallaadiumi nanoosakestega saavutati suuremaid aktiivsusi kui kompaktse pallaadiumiga aluselises keskkonnas, kuid happelises keskkonnas ei andnud need nii häid tulemusi, mis võis tuleneda sulfaationide adsorptsioonist [27, 28]. Pallaadiumi nanoosakeste kandmisel funktsionaalrühmadega modifitseeritud grafeenile saavutati Pt/C katalüsaatoritega võrreldes suurem aktiivsus ja stabiilsus aluselises keskkonnas [29].

2. Eksperimentaalne osa

2.1 Elektroodide valmistamine

Selles töös kasutatud elektroodid valmistati surudes klaassüsinikkettad (GC-20SS, Tokai Carbon) teflonist ümbrisesse. Klaassüsinikketta geomeetiline pindala oli 0,2 cm². Elektroodide pinnad valmistati ette poleerides need peegelsiledaks kasutades 1,0 ja 0,3 µm läbimõõduga alumiiniumoksiidi pulbreid (Buehler). Pärast poleerimist töödeldi elektroode poleerimisjääkidest vabastamiseks ultrahelivannis 5 minutit Milli-Q (Millipore) vees ja 5 minutit isopropanoolis (Sigma-Aldrich).

Uuritud Pd/C katalüsaatorid valmistati Alicante Ülikoolis (Hispaania). Uuritavad Pd/C katalüsaatorid olid: ~30 nm Pd kuubid suurepinnalisel süsinikul (Vulcan XC-72R, Cabot Corp.) (20% ja 50% Pd), mis valmistati tsetüültrimetüülammooniumbromiidi (ingl k *cetyltrimethylammonium bromide*, CTAB) juuresolekul [30]. ~10 nm Pd nanokuubid suurepinnalisel süsinikul (20% Pd) valmistati polüvinüülpürrolidooni (ingl k *polyvinylpyrrolidone*, PVP) ja Br⁻ juuresolekul [31] ning ~7 nm Pd kuubid suurepinnalisel süsinikul (20% Pd) PVP, Br⁻ ja Cl⁻ juuresolekul [15]. Uuritud katalüsaatorid on tähistatud vastavalt Pd_{kuup1}-20, Pd_{kuup1}-50, Pd_{kuup2}-20 ja Pd_{kuup3}-20. Võrdluseks kasutati suurepinnalisele süsinikule kandmata nanokuupe (tähistatud vastavalt Pd_{kuup1}-100, Pd_{kuup2}-100 ja Pd_{kuup3}-100) ning suurepinnalisele süsinikule kantud sfäärilisi nanoosakesi edaspidi Pd_{sfäär}-20, mis olid sünteesitud tsitraadimeetodil [32].

Pinna morfoloogiat uuriti kasutades läbistuselektronmikroskoopi (ingl k *transmission electron microscopy*, TEM) (JEM-2010, JEOL) töötades 200 kV pingel. TEM-i proovid valmistati ette kandes tilk katalüsaatori suspensiooni spetsiaalsele vaskvõrgust alusele ja lastes lahustil aurustuda toatemperatuuril. Läbistuselektronmikroskoopilised mõõtmised viidi läbi Alicante Ülikoolis dr Jose Solla-Gullóni poolt.

Elektroodidele kantud suspensioonid saadi 1 mg Pd/C katalüsaatori disperseerimisel 0,8 ml vee, 0,1 ml isopropanooli ja 0,1 ml 5% Nafioni (Sigma-Aldrich) segus. Saadud segu töödeldi ultrahelivannis homogeense suspensiooni saamiseks vähemalt pool tundi enne kandmist elektroodile. Elektroodile kanti saadud suspensiooni 20 µl, mis kuivatati ahjus 60 °C juures.

2.2 Elektrokeemilised mõõtmised

Saadud elektrodide elektrokatalüütilisi omadusi uuriti kasutades pöörleva ketaselektroodi meetodit 0,1 M KOH ja 0,1 M HClO₄ lahuses. Lahuste valmistamiseks kasutati KOH tablette (Sigma-Aldrich) ja 70% perkloorhapet (Sigma-Aldrich) ning Milli-Q vett. Lahused küllastati argooniga (99,9999%, AGA), hapnikuga (99,9999%, AGA) või süsinikmonooksiidiga (99,97%, AGA). Võrdluselektroodiks oli pöörduv vesinikelektrood (ingl k *reversible hydrogen electrode*, RHE), mille suhtes on kõik potentsiaalid siin töös ka antud. Abielektroodiks kasutati plaatinatraati, mis oli töölahusest eraldatud klaasfiltri abil. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi klaasist mõõterakus. Potentsiaali rakendamiseks kasutati Autolab potentsiostaat/galvanostaati PGSTAT30 (Eco Chemie B.V.), mida juhiti *General Purpose Electrochemical System* (GPES) tarkvaraga. Elektroodi pöörlema panemiseks kasutati EDI101 rotaatorit koos pöörlemiskiiruse reguleerimisseadmega CTV101 (Radiometer). Kõik eksperimendid viidi läbi toatemperatuuril (23±1 °C).

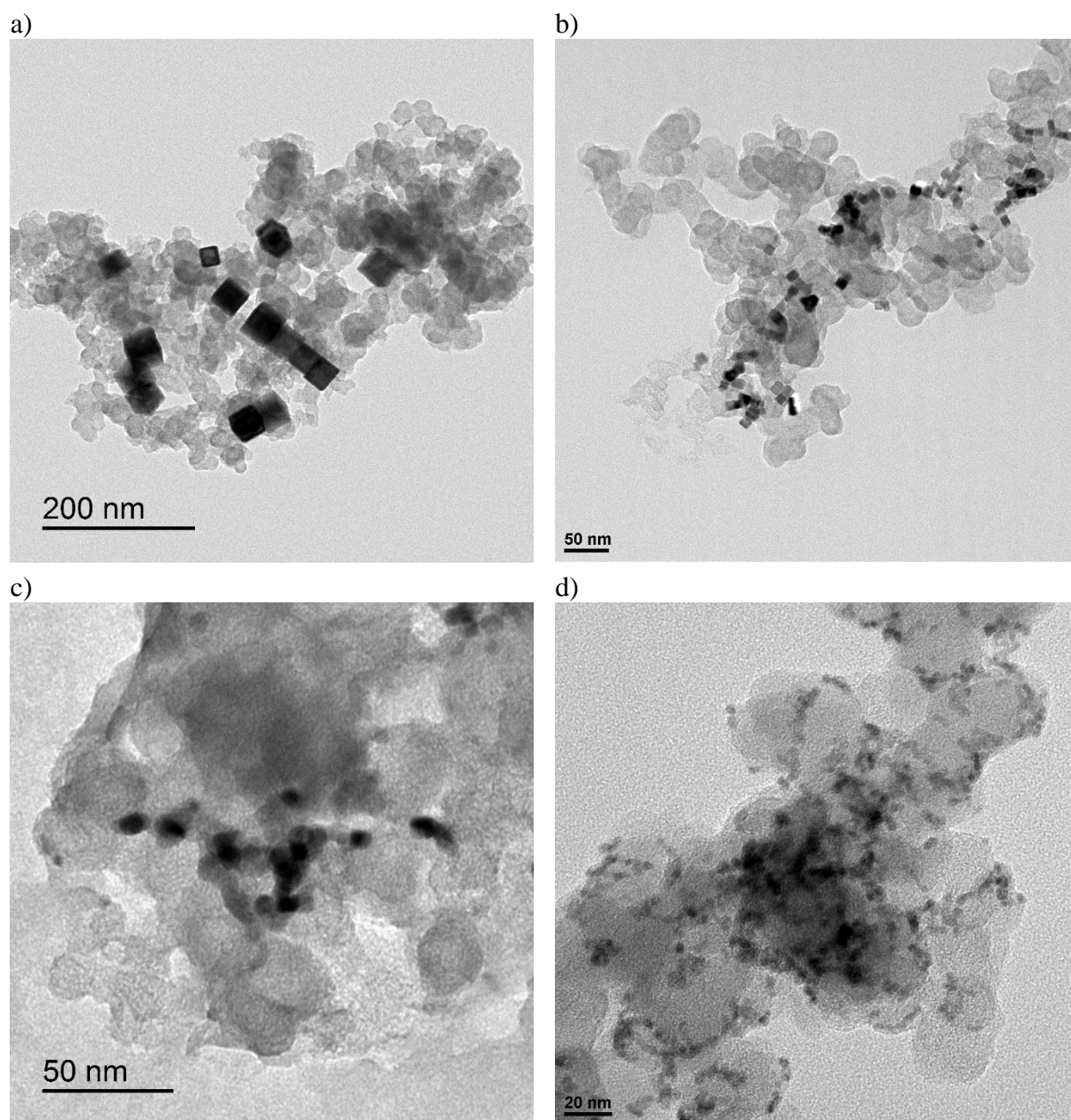
Elektrodide elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks tsükleeriti neid enne hapniku redutseerimisreaktsiooni uurimist argooniga küllastatud lahuses potentsiaalivahemikus 0,1–0,8 V potentsiaali laotuskiirusel (ν) 50 mV s⁻¹.

Pd/C katalüsaatorite pinna puhastamiseks kasutati CO adsorptsiooni ja selle elektrokeemilist oksüdeerimist [33]. Selleks juhiti lahusest läbi süsinikmonooksiidi, hoides elektroodi potentsiaalil 0,1 V, et CO adsorbeeruks täielikult pallaadiumi pinnale. Veendumaks, et pind on täielikult CO poolt blokeeritud, tsükleeriti elektroodi potentsiaalidel 0,1–0,4 V. Pärast CO adsorptsiooni lasti lahusel küllastuda argooniga 30 min, et eemaldada lahusest CO ning lõpuks viidi läbi CO elektrokeemiline oksüdeerimine. Pärast puhastamist registreeriti uuesti tsükliline voltamperogramm hapnikuvabas lahuses, misjärel tõsteti elektrod teise mõõterakku, milles oli hapnikuga küllastunud lahus ja registreeriti hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad elektroodi pöörlemiskiirustel (ω) 360, 610, 960, 1900, 3100 ja 4600 p min⁻¹ potentsiaalivahemikus 0,1–1,0 V 0,1 M KOH lahuses ja 0,1–0,95 V 0,1 M HClO₄ lahuses potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s⁻¹. Pärast hapniku redutseerumise mõõtmisi viidi elektrod tagasi argooniga küllastatud lahusesse, kus pallaadiumi nanoosakeste elektroaktiivse pindala leidmiseks tsükleeriti elektroodi potentsiaalivahemikus 0,1–1,4 V.

3. Tulemused ja arutelu

3.1 Pd/C katalüsaatorite pinna morfoloogia

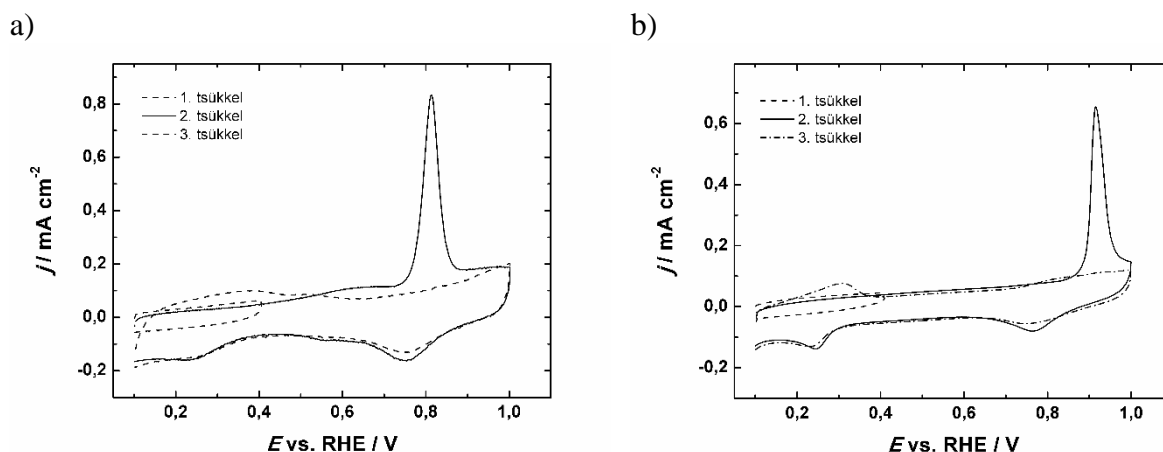
Joonisel 1 on esitatud Pd/C katalüsaatorite läbistuselektronmikroskoopilised kujutised. Joonisel 1a toodud 20% Pd/C ($\text{Pd}_{\text{kuup1-20}}$) mikrofotol on näha, et metalli nanokuubid on ühtlaselt üle pinna jaotunud ja osakeste suurus on ca 30 nm. Katalüsaatori $\text{Pd}_{\text{kuup2-20}}$ korral on osakeste suurus ca 10 nm (joonis 1b); $\text{Pd}_{\text{kuup3-20}}$ korral (joonis 1c) on osakesed kõige väiksemad (ca 7 nm) ning on näha, et nende servad on kärbitud. Sfääriliste Pd nanoosakeste suurus on ca 3 nm (joonis 1d).



Joonis 1. Süsinikalusele kantud Pd-katalüsaatorite läbistuselektronmikroskoopilised kujutised a) $\text{Pd}_{\text{kuup1-20}}$ b) $\text{Pd}_{\text{kuup2-20}}$ c) $\text{Pd}_{\text{kuup3-20}}$ ja d) $\text{Pd}_{\text{säär-20}}$.

3.2 Tsükliline voltamperomeetria ja CO oksüdeerumine

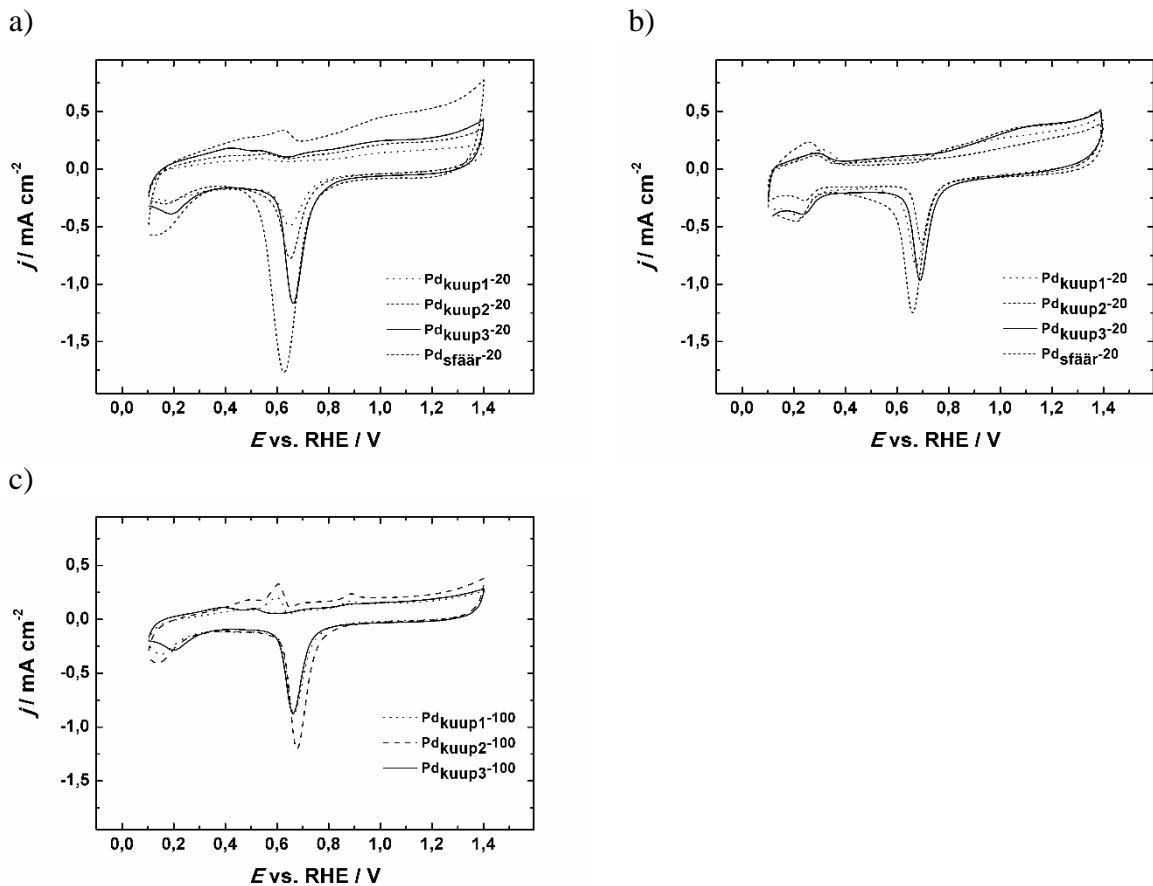
CO adsorptsiooni ja oksüdatsiooni eksperimendid viidi läbi selleks, et puhastada Pd nanoosakesi nende morfoloogiat muutmata [33]. Joonisel 2 on toodud tüüpiline adsorbeerunud CO oksüdeerimise tsükliline voltamperogramm. Esimesel tsüklil ei ole vesiniku adsorptsiooni ja desorptsiooni piigid tuvastatavad, sest pind on CO poolt blokeeritud; teisel tsüklil võib näha CO oksüdeerimisele omast piiki potentsiaalil 0,8 V aluselises (joonis 2a) ja 0,93 V happelises keskkonnas (joonis 2b). Kolmandal tsüklil ei ole enam CO oksüdatsiooni piik tuvastatav, millest võib järeldada, et süsinikmonooksiid on pinnalt täielikult eemaldatud ühe tsükliga. Kõik uuritud Pd/C katalüsaatorid käitusid sarnaselt. Pärast CO oksüdatsiooni olid vesiniku tsüklilised voltamperogrammid karakteristlikumad näidates pinna puhastumist. Vesiniku adsorptsiooni piigid esinesid happelises lahuses 0,3 – 0,1 V vahel ja desorptsiooni piigid vahemikus 0,1 – 0,35 V. Aluselises keskkonnas olid happelise lahusega võrreldes vesiniku adsorptsiooni- ja desorptsioonipiigid halvemini väljendunud.



Joonis 2. Tüüpiline adsorbeerunud CO oksüdeerimise tsüklilised voltammogrammid Pd/C katalüsaatoritel a) 0,1 M KOH lahuses Pd_{kuup3}-20 ja b) 0,1 M HClO₄ lahuses Pd_{kuup2}-20. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Pärast hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate registreerimist hapnikuga küllastatud lahuses määrati pallaadiumi elektroaktiivne pindala argooniga küllastatud 0,1 M KOH ja HClO₄ lahustes, tsükleerides potentsiaalini 1,4 V (joonis 3). Voolu tõus $E > 0.7 \text{ V}$ on põhjustatud Pd pinna oksüdeerimisest. Katoodsed piigid pallaadiumi nanokuupidel 0,65 V juures aluselises ja 0,7 V juures happelises keskkonnas, sfääriliste osakeste korral vastavalt 0,62 V ja 0,65 V, vastavad pindoksiidide redutseerimisele. Piigi nihe kuubikujuliste ja sfääriliste osakeste vahel tuleneb sellest, et sfäärilised osakesed on tunduvalt väiksemad kuubikujulistest, sarnast nihet on täheldatud ka varasemalt, kui tuvastati ca 60 mV nihe

muutes Pd kile paksust 0,25 nm-lt 10 nm-ni [34]. Pallaadiumi tegelik elektroaktiivne pindala leiti PdO redutseerimise piigi alusest pindalast eeldusel, et tekib PdO monokiht, millele vastab omakorda laengutihedus $424 \mu\text{C cm}^{-2}$ [35].

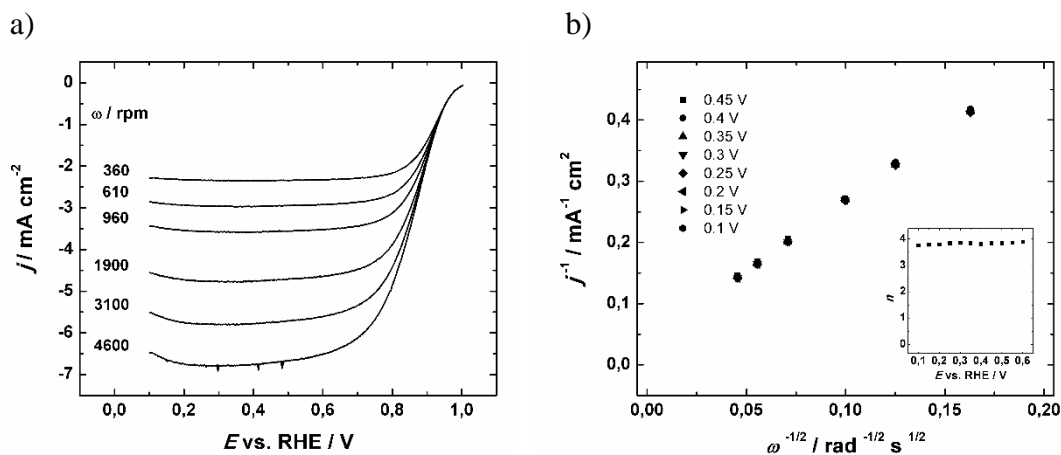


Joonis 3. Pd katalüsaatorite tsüklilised voltamperogrammid argooniga küllastatud a) 0,1 M KOH b) 0,1 M HClO₄ ja c) süsinikmaterjalile kandmata Pd nanokuupidel 0,1 M KOH lahuses. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Puhaste Pd nanokuupidega kaetud elektroodide tsüklilistele voltamperogrammidele (joonis 3c) on iseloomulik anoodne piik 0,9 V juures, mis tuleneb pallaadiumi pindoksiidide tekkest Pd(100) tahule [36]. Süsinikmaterjalile kantud nanokuupide korral polnud nanokuupidele omast piiki näha (joonis 3a), mida võib seletada süsinikpulbri mõjuga. Pd_{kuup3-100} kuupide korral on piik tunduvalt madalam, mis tuleneb sellest, et kuubid on kärbitud servadega nagu võib näha jooniselt 1c, mistõttu Pd(100) tahu osakaal pinnal on väiksem.

3.3 Hapniku redutseerumine Pd/C katalüsaatoritel

3.3.1 Hapniku redutseerumine aluselises keskkonnas



Joonis 4. a) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad 0,1 M KOH lahuses Pd_{kuup3-20} katalüsaatoril. b) K-L sõltuvus 0,1 M KOH lahuses Pd_{kuup3-20}. Sisemine graafik näitab üleminevate elektronide arvu sõltuvust potentsiaalst.

Hapniku redutseerumist süsinikmaterjalile kantud pallaadiumi nanokuupidel uuriti esmalt aluselises keskkonnas. Tüüpiline seeria polarisatsioonikõveratest erinevatel pöörlemiskiirustel on toodud joonisel 4a. Kõikide Pd/C katalüsaatorite korral saadi ühelainelised hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad (joonis 5a), mis olid selge piirilise difusioonivoolu platooga, selline käitumine on omane pallaadiumile aluselises keskkonnas [12, 19, 21]. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate võrdlus pöörlemiskiirusel 1900 p min⁻¹ erinevatel pallaadiumil põhinevatel katalüsaatoritel on toodud joonisel 5b. Puhaste Pd kuupide (Pd_{Kuup2-100}) korral on märgata madalamat difusioonivoolu, mille põhjuseks on oletatavasti kuupide paigutus klaassüsinikelektroodil, kus ilma süsinikkandjata pole kate nii ühtlane. Registreeritud polarisatsioonikõveratest on analüüsiks kasutatud ja joonisel toodud ainult anoodses suunas saadud kõverad ja neist on maha lahutatud hapnikuvabas keskkonnas mõõdetud foonivool.

Polarisatsioonikõverate analüüsiks kasutati Koutecky-Levichi (K-L) võrrandit [37]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = -\frac{1}{nFkC_{O_2}^b} - \frac{1}{0.62nFD_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}C_{O_2}^b\omega^{1/2}} \quad (1)$$

kus j_k ja j_d on vastavalt kineetilised ja difusioonilimeeritud voolutihedused ja j on mõõdetud voolutihedus. Kasutades järgnevaid konstante: $F = 96485$ C mol⁻¹, $\nu = 0,01$ cm² s⁻¹ [38], $C_{O_2}^b = 1,2 \times 10^{-6}$ mol cm⁻³ [39], $D_{O_2} = 1,9 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹ [39]. K-L võrrandi tõusu järgi arvatati üleminevate elektronide arv hapniku molekuli kohta (n) (joonis 4b). Kõikide Pd/C

katalüsaatorite korral saadi üleminevate elektronide arvuks $n \approx 4$, mis näitab, et reaktsioon toimub hapniku redutseerimisel veeks ja peroksiidi tekib minimaalselt. See leid on kooskõlas varasemalt pallaadiumkatalüsaatoritega saadud tulemustega [5, 12, 21].

Kui võrrelda poollainepotentsiaale ($E_{1/2}$) siis on näha, et elektroodide aktiivsused kahanevad reas $\text{Pd}_{\text{kuup1-50}}$ ja $\text{Pd}_{\text{kuup2-20}} > \text{Pd}_{\text{kuup3-20}} > \text{Pd}_{\text{säär-20}} > \text{Pd}_{\text{kuup1-20}}$. Selleks, et hinnata Pd nanoosakeste morfoloogia mõju hapniku redutseerimisreaktsioonile, leiti nende eriaktiivsused (ingl k *specific activity*, SA) kasutades valemit:

$$SA = I_k / A_r \quad (2)$$

ja massaktiivsused (ingl k *mass activity*, MA) leiti:

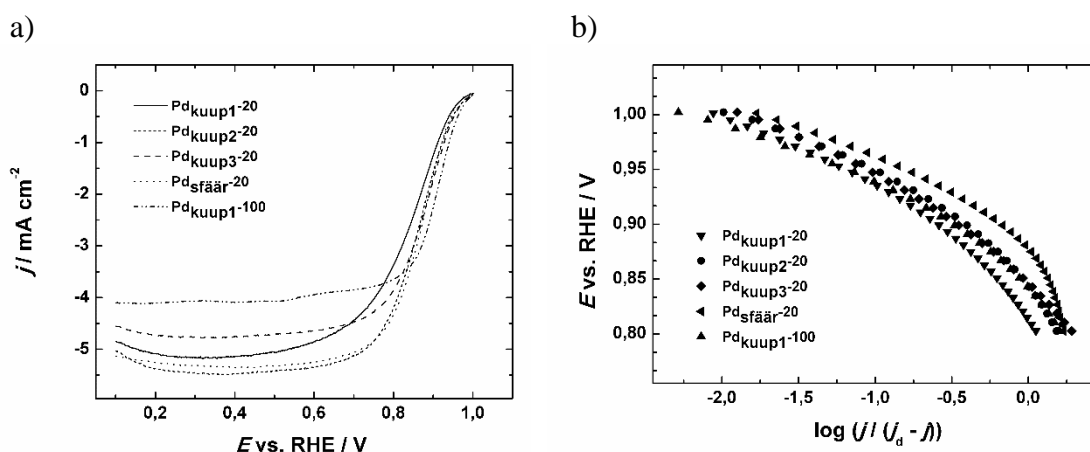
$$MA = I_k / m_{\text{Pd}} \quad (3)$$

kus I_k on kineetiline vool vastaval potentsiaalil, A_r on Pd elektroaktiivne pindala ja m_{Pd} on Pd mass elektroodil. Uuritud katalüsaatorite eriaktiivsused on toodud tabelis 1. Saadud väärtustest on näha, et kuubikujulised Pd nanoosakesed on aluselises keskkonnas aktiivsemad kui sfäärilised nanoosakesed. Kuubikujulistest nanoosakestest aktiivseimad on $\text{Pd}_{\text{kuup1-20}}$ ja $\text{Pd}_{\text{kuup1-50}}$ osakese suurusega ca 30 nm, väiksemat aktiivsust omavad $\text{Pd}_{\text{kuup2-20}}$ ja $\text{Pd}_{\text{kuup3-20}}$ osakeste suurusega vastavalt ~10 nm ja ~7 nm. See seaduspärasus vastab eelnevalt vaadeldud tulemustele, kus kuupide eriaktiivsus tõuseb nanoosakeste suurenedes [12]. Aktiivsuse languse põhjuseks väiksematel kuupidel on pakutud suurenenud OH^- adsorbeerumist katalüsaatori pinnale, mis vähendas hapniku redutseerumisreaktsiooni võimalike toimumiskohtade arvu. Ilma süsinikkandjata kuubid ($\text{Pd}_{\text{kuup2-100}}$) omasid ca 1,5 korda suuremat eriaktiivsust kui samasugused Pd nanokuubid süsinikkandjal, mille põhjuseks võib tuua selle, et sünteesis kasutatud PVP ei ole õnnestunud katalüsaatori pinnalt täielikult eemaldada. Sfääriliste osakeste eriaktiivsus on 4 korda madalam $\text{Pd}_{\text{kuup1-20}}$ katalüsaatori eriaktiivsusest, mis tuleneb nanokuupidel domineerivast Pd(100) tahust ja sfääriliste osakeste väiksusest. Massaktiivsused kahanevad ootuspäraselt vastavalt osakese suurenemise järjekorrale.

Tabel 1. Hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid Pd katalüsaatoritel 0,1 M KOH lahuses ($\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$).

Elektrood	Tafeli tõus [mV]	$E_{1/2}$ [V]	SA 0,9 V juures [mA cm ⁻²]	MA 0,9 V juures [A g ⁻¹]
Pd _{kuup1} -20	-87	0,80	0,65	59
Pd _{kuup1} -50	-90	0,87	0,50	38
Pd _{kuup2} -20	-81	0,87	0,42	62
Pd _{kuup3} -20	-88	0,86	0,37	87
Pd _{sfäär} -20	-87	0,83	0,15	101
Pd _{kuup2} -100	-80	0,88	0,64	-

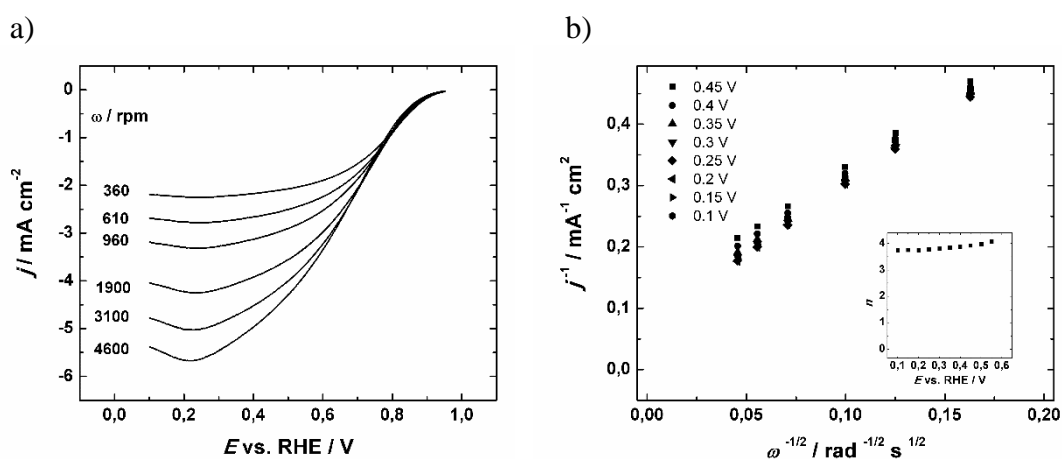
Saadud andmete põhjal konstrueeriti ka Tafeli sõltuvused (joonis 5b). Madala voolutihedusega alas oli Tafeli tõusud suuremad kui -80 mV. Tavaliselt on saadud Pd katalüsaatoritel Tafeli tõus -60 mV, mis vastab piirkonnale kus elektroodi pind on kaetud oksiidikihiga ja reaktsioonikiirust limiteerib esimese elektroni aeglane ülekande [40]. Kuna mõõdetud potentsiaalivahemik oli suhteliselt väike, siis ei pruugi pindoksiidid täielikult moodustunud olla, põhjustades suuremaid Tafeli tõuse.



Joonis 5. a) O₂ redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevatel katalüsaatoritel 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$. b) Massiülekanne osas korrigeeritud Tafeli sõltuvused erinevate Pd katalüsaatoritega 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

3.3.2 Hapniku redutseerumine Pd/C katalüsaatoritel happelises keskkonnas

Pd nanokuupe ja sfäärikujujasi nanoosakesi uuriti ka hapniku elektrokeemilise redutseerumise katalüsaatoritena happelises keskkonnas. Tüüpiline O₂ redutseerumise polarisatsioonikõver Pd_{kuup3-20} katalüsaatoril on toodud joonisel 6a. Polariseerimiskõverate võrdlused erinevate katalüsaatorite vahel on toodud joonisel 7a. Kuna Pd on väheaktiivsem happelises keskkonnas, pole difusioonilise voolu platoo jälgitav nagu oli aluselises lahuses.



Joonis 6. a) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad Pd_{Kuup3-20} katalüsaatoril 0,1 M HClO₄ lahuses. b) K-L sõltuvused 0,1 M HClO₄ lahuses Pd_{kuup3-20}. Sisemine graafik näitab üleminevate elektronide arvu sõltuvust potentsiaalidest.

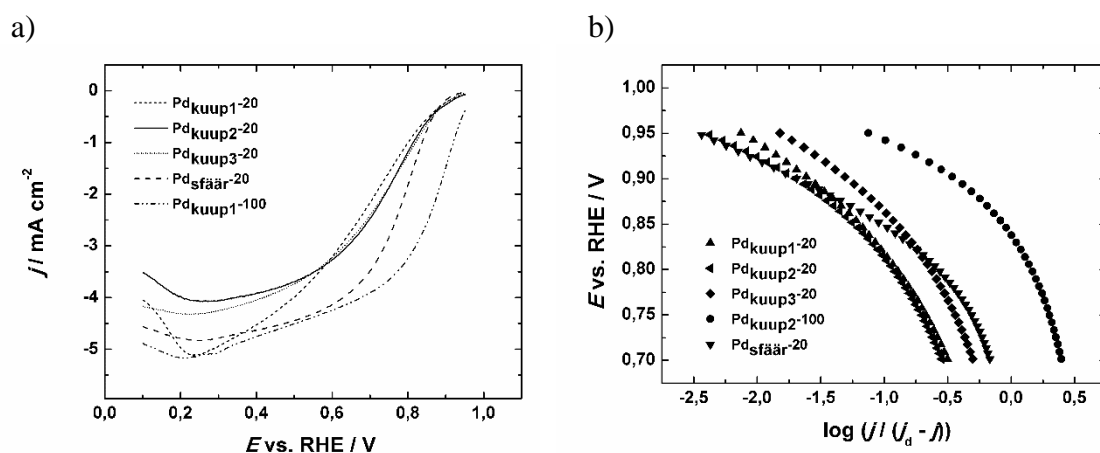
Saadud andmeid analüüsiti Koutecky-Levichi võrrandi abil (võrrand 1), kasutades konstante $C^{b_{O_2}} = 1,26 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ja $D_{O_2} = 1,93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [11]. Pd_{kuup3-20} katalüsaatorile vastavad K-L sõltuvused on toodud joonisel 6b, ning nende tõusudest leitud üleminevate elektronide arv oli ligikaudu 4. Samamoodi leiti $n \approx 4$ väärtused kõigil uuritud pallaadiumi katalüsaatoritel. $n \approx 4$ näitab, et reaktsioon toimub sarnaselt aluselise keskkonnaga hapniku redutseerimisel veeks, minimaalse peroksiidi tekkega.

Poollaine potentsiaalide võrreldes elektroodide aktiivsused kahanevad järjekorras Pd_{sfäär-20} > Pd_{kuup1-50} > Pd_{kuup2-20} ja Pd_{kuup3-20} > Pd_{kuup1-20}. Uuritud katalüsaatorite eriaktiivsused on toodud tabelis 2. Eriaktiivsused kahanevad samas järjekorras mis aluselises keskkonnas, aga erinevused aktiivsuste vahel on väiksemad. Pd_{kuup1-20} on 2 korda aktiivsem sfäärilistest nanoosakestest. Massaktiivsused on nanokuupide korral sarnased, sfäärilistel osakestel on nende tunduvalt väiksema osakese suuruse tõttu suurem massaktiivsus. Happelises keskkonnas on täheldatav eriaktiivsuse ca 4-kordne langus süsinikkandjale kantud Pd nanokuupidel võrreldes puhaste Pd nanokuupidega, mis võib tuleneda sellest, et süsinikkandjal ei ole puhastamine sünteesijääkidest piisav.

Tabel 2. Hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid Pd katalüsaatoritel 0,1 M HClO₄ lahuses ($\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$).

Elektrood	Tafeli tõus [mV]	Tafeli tõus [mV]	$E_{1/2}$ [V]	SA 0,85 V juures (mA cm ⁻²)	MA 0,85 V juures [A g ⁻¹]
Pd _{kuup1-20}	-92	-124	0,65	0,24	26
Pd _{kuup1-50}	-87	-135	0,74	0,27	21
Pd _{kuup2-20}	-84	-138	0,69	0,18	28
Pd _{kuup3-20}	-65	-104	0,69	0,16	28
Pd _{säär-20}	-64	-75	0,77	0,12	37
Pd _{kuup2-100}	-74	-131	0,85	0,69	-

Madalatel voolutihedustel on Tafeli tõusud suuremate kuupide korral -80...-90 mV, mis on natukene kõrgem kui -60 mV. Pd_{kuup3-20} ja sfääride korral on tõusud vastavalt -64 ja -69 mV. Tafeli tõusu väärtus -60 mV tuleneb oksiidiga kaetud katalüsaatori pinnast [3], kuid madalatel voolutihedustel suurematel osakestel madalast potentsiaalivahemikust põhjustatuna pole ilmselt oksiidikiht veel piisav -60 mV tõusu saavutamiseks. Kõrgel voolutihedustel olid Pd_{kuup1-20}, Pd_{kuup1-50} ja Pd_{kuup2-20} Tafeli tõusude väärtused -120 mV lähedal. Sfääride korral oli vaadeldav üks tõus. Kõrge voolutiheduse piirkonnas Pd_{kuup1-20}, Pd_{kuup1-50} ja Pd_{kuup2-20} puhul leitud Tafeli tõusud lähevad kokku varasemalt uuritud Pd katalüsaatoritega [7, 12, 41]. Leitud Tafeli tõusude väärtused viitavad sellele, et reaktsiooni kiirust limiteerivaks staadiumiks kõrgetel ja madalatel voolutihedustel on esimese elektroni aeglane ülekanne hapniku molekulile.



Joonis 7. a) O₂ redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevatel katalüsaatoritel 0,1 M HClO₄ lahuses. $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. b) Massiülekanne osas korrigeeritud Tafeli sõltuvused erinevatel Pd katalüsaatoritel 0,1 M HClO₄ lahuses. $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerimist pöörleva ketaselektroodi meetodil suurepinnalisele süsinikkandjale kantud kuubikujulistel pallaadiumi nanoosakestel, võrdluseks toodi sfäärilised nanoosakesed ja ka süsinikkandjata nanokuubid. Mõõtmised viidi läbi nii happelises kui ka aluselises keskkonnas.

Nanoosakeste kuju ja suuruse iseloomustamiseks kasutati läbistuselektronmikroskoopiat. Uuritud pallaadiumi nanokuubid olid ~30 nm, ~11 nm ja ~7 nm serva pikkusega ja sfäärilised nanoosakesed olid ~3 nm läbimõõduga. ~7 nm kuupidel olid täheldatavad nende kärbitud servad.

Hapniku redutseerimise uuringud näitasid, et kõige suuremat eriaktiivsust omasid ~30 nm suuruselised kuubid nii happelises kui ka aluselises keskkonnas. Suurim massaktiivsus oli sfäärilistel osakestel, nii happelises kui ka aluselises keskkonnas. Aluselises keskkonnas oli katalüsaatorite aktiivsus kõrgem kui happelises keskkonnas.

Koutecky-Levichi analüüs näitas, et kõikidel katalüsaatoritel nii happelises kui ka aluselises keskkonnas toimub hapniku neljalelektroniline redutseerumine veeks. Tafeli tõusu väärtused madalatel voolutihedustel olid kõrgemad kui -60 mV.

Suurepinnaline süsinikkandja antud töös vähendas Pd nanokuupide elektrokatalüütilist aktiivsust nii happelises kui ka aluselises keskkonnas, eriti väljendus see efekt happelises keskkonnas.

Saadud kuubilised nanoosakesed omasid tunduvalt suuremat elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel võrreldes sfääriliste Pd nanoosakestega, seda nii happelises kui ka aluselises lahuses. Kuupide suurem aktiivsus on tingitud tõenäoliselt Pd(100) tahu suuremast osakaalust kuubikujulistel nanoosakestel.

Electrochemical reduction of oxygen on carbon supported palladium nanocubes

Madis Lüsi

Summary

Electrochemical reduction of oxygen was studied on carbon-supported cubic palladium nanoparticles, and compared to that on spherical Pd nanoparticles in both acidic and alkaline solutions using the rotating disc electrode method.

Transmission electron microscopy was used to characterize the size and shape of the palladium nanocubes and nanospheres. Cubic nanoparticles studied in this work had size of ~30 nm, ~10 nm and ~7 nm and spherical nanoparticles had a size of ~3 nm. It was observed that the ~7 nm cubes were truncated.

In both the acidic and alkaline medium highest specific activity for the oxygen reduction reaction was obtained with the ~30 nm palladium nanocubes. Highest mass-activities were obtained using the spherical particles, which were the smallest ones. Palladium nanocubes in alkaline medium showed higher catalytic activity towards the oxygen reduction reaction than in acid solution.

Koutecky-Levich analysis revealed that on palladium nanoparticles the oxygen reduction reaction predominantly follows the $4e^-$ pathway in both acid and alkaline solutions. Observed Tafel plots in low current densities had somewhat higher values than expected.

Specific activities observed on carbon-supported palladium nanocubes were lower than palladium nanocubes without the carbon support. The difference of activity was larger in the acidic medium. In alkaline solutions carbon support increased the diffusion-limited current, as the nanoparticles were more uniformly distributed on the surface of the electrode.

Cubic nanoparticles had considerably higher specific activity compared to the spherical nanoparticles both in acidic and alkaline solutions. Higher activity of cubic nanoparticles is probably due to Pd(100) facet which is predominant on cubic particles.

Kasutatud kirjandus

- [1] 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.
- [2] E. Antolini, Palladium in fuel cell catalysis, *Energy & Environmental Science*, 2 (2009) 915-931.
- [3] L.M. Vracar, D.B. Sepa, A. Damjanovic, Palladium electrode in oxygen-saturated aqueous-solutions - reduction of oxygen in the activation-controlled region, *Journal of the Electrochemical Society*, 133 (1986) 1835-1839.
- [4] M. Shao, Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 2433-2444.
- [5] M. Nie, P.K. Shen, Z.D. Wei, Nanocrystalline tungsten carbide supported Au-Pd electrocatalyst for oxygen reduction, *Journal of Power Sources*, 167 (2007) 69-73.
- [6] M. Shao, T. Yu, J.H. Odell, M. Jin, Y. Xia, Structural dependence of oxygen reduction reaction on palladium nanocrystals, *Chemical Communications*, 47 (2011) 6566-6568.
- [7] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, Oxygen reduction reaction on carbon supported Pt and Pd in alkaline solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 156 (2009) B370-B376.
- [8] G.F. Alvarez, M. Mamlouk, S.M.S. Kumar, K. Scott, Preparation and characterisation of carbon-supported palladium nanoparticles for oxygen reduction in low temperature PEM fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, 41 (2011) 925-937.
- [9] K. Huang, Z. Liu, C. Lee, Truncated palladium nanocubes: synthesis and the effect of OH-concentration on their catalysis of the alkaline oxygen reduction reaction, *Electrochimica Acta*, 157 (2015) 78-87.
- [10] A. Zadick, L. Dubau, A. Zalineeva, C. Coutanceau, M. Chatenet, When cubic nanoparticles get spherical: an identical location transmission electron microscopy case study with Pd in alkaline media, *Electrochemistry Communications*, 48 (2014) 1-4.
- [11] N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, Oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in sulfuric-acid-solution - rotating ring-*pt(hkl)* disk studies, *Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 3411-3415.
- [12] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, Size-dependent activity of Palladium nanoparticles for oxygen electroreduction in alkaline solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 156 (2009) B643-B649.
- [13] K.J.J. Mayrhofer, B.B. Blizanac, M. Arenz, V.R. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, The impact of geometric and surface electronic properties of Pt-catalysts on the

particle size effect in electrocatalysis, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 14433-14440.

[14] W.J. Zhou, M. Li, O.L. Ding, S.H. Chan, L. Zhang, Y.H. Xue, Pd particle size effects on oxygen electrochemical reduction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 6433-6442.

[15] M.S. Jin, H.Y. Liu, H. Zhang, Z.X. Xie, J.Y. Liu, Y.N. Xia, Synthesis of Pd nanocrystals enclosed by {100} facets and with sizes < 10 nm for application in CO oxidation, *Nano Research*, 4 (2011) 83-91.

[16] S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, N. Hoshi, Active sites for the oxygen reduction reaction on the low and high index planes of palladium, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 12625-12628.

[17] A. Hitotsuyanagi, S. Kondo, M. Nakamura, N. Hoshi, Structural effects on the oxygen reduction reaction on n(111)-(100) series of Pd, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 657 (2011) 123-127.

[18] C.L. Lee, H.P. Chiou, C.R. Liu, Palladium nanocubes enclosed by (100) planes as electrocatalyst for alkaline oxygen electroreduction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 3993-3997.

[19] M.H. Shao, J. Odell, M. Humbert, T.Y. Yu, Y.N. Xia, Electrocatalysis on shape-controlled palladium nanocrystals: oxygen reduction reaction and formic acid oxidation, *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 4172-4180.

[20] H. Erikson, A. Sarapuu, K. Tammeveski, J. Solla-Gullon, J.M. Feliu, Enhanced electrocatalytic activity of cubic Pd nanoparticles towards the oxygen reduction reaction in acid media, *Electrochemistry Communications*, 13 (2011) 734-737.

[21] H. Erikson, A. Sarapuu, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Solla-Gullon, J.M. Feliu, Electrochemical reduction of oxygen on palladium nanocubes in acid and alkaline solutions, *Electrochimica Acta*, 59 (2012) 329-335.

[22] Z. Shao, W. Zhu, H. Wang, Q. Yang, S. Yang, X. Liu, G. Wang, Controllable synthesis of concave nanocubes, right bipyramids, and 5-fold twinned nanorods of palladium and their enhanced electrocatalytic performance, *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 14289-14294.

[23] H. Zhang, M. Jin, Y. Xiong, B. Lim, Y. Xia, Shape-controlled synthesis of Pd nanocrystals and their catalytic applications, *Accounts of Chemical Research*, 46 (2013) 1783-1794.

- [24] C. Koenigsmann, E. Sutter, R.R. Adzic, S.S. Wong, Size- and composition-dependent enhancement of electrocatalytic oxygen reduction performance in ultrathin palladium-gold (Pd_{1-x}Aux) nanowires, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 15297-15306.
- [25] C. Koenigsmann, E. Sutter, T.A. Chiesa, R.R. Adzic, S.S. Wong, Highly enhanced electrocatalytic oxygen reduction performance observed in bimetallic palladium-based nanowires prepared under ambient, surfactantless conditions, *Nano Letters*, 12 (2012) 2013-2020.
- [26] S.M.S. Kumar, J.S. Herrero, S. Irusta, K. Scott, The effect of pretreatment of Vulcan XC-72R carbon on morphology and electrochemical oxygen reduction kinetics of supported Pd nano-particle in acidic electrolyte, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 647 (2010) 211-221.
- [27] K. Jukk, N. Alexeyeva, A. Sarapuu, P. Ritslaid, J. Kozlova, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on sputter-deposited Pd nanolayers on multi-walled carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 3614-3620.
- [28] K. Jukk, N. Alexeyeva, C. Johans, K. Kontturi, K. Tammeveski, Oxygen reduction on Pd nanoparticle/multi-walled carbon nanotube composites, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 666 (2012) 67-75.
- [29] J. Choe, M. Ahmed, S. Jeon, 3,4-Ethylenedioxythiophene functionalized graphene with palladium nanoparticles for enhanced electrocatalytic oxygen reduction reaction, *Journal of Power Sources*, 281 (2015) 211-218.
- [30] W. Niu, Z.-Y. Li, L. Shi, X. Liu, H. Li, S. Han, J. Chen, G. Xu, Seed-mediated growth of nearly monodisperse palladium nanocubes with controllable sizes, *Crystal Growth & Design*, 8 (2008) 4440-4444.
- [31] B. Lim, M.J. Jiang, J. Tao, P.H.C. Camargo, Y.M. Zhu, Y.N. Xia, Shape-controlled synthesis of Pd nanocrystals in aqueous solutions, *Advanced Functional Materials*, 19 (2009) 189-200.
- [32] M.C. Daniel, D. Astruc, Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chemical Reviews*, 104 (2004) 293-346.
- [33] J. Solla-Gullon, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, Electrochemical characterisation of platinum nanoparticles prepared by microemulsion: how to clean them without loss of crystalline surface structure, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 491 (2000) 69-77.

- [34] H. Erikson, A. Kasikov, C. Johans, K. Kontturi, K. Tammeveski, A. Sarapuu, Oxygen reduction on Nafion-coated thin-film palladium electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 652 (2011) 1-7.
- [35] M. Grden, M. Lukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwinski, Electrochemical behaviour of palladium electrode: oxidation, electrodisolution and ionic adsorption, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 7583-7598.
- [36] A. Zalineeva, S. Baranton, C. Coutanceau, G. Jerkiewicz, Electrochemical behavior of unsupported shaped palladium nanoparticles, *Langmuir*, 31 (2015) 1605-1609.
- [37] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
- [38] D.R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC Press, Boca Raton, 2001.
- [39] R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions, *Electrochimica Acta*, 12 (1967) 287-297.
- [40] L.M. Vracar, D.B. Sepa, A. Damjanovic, Palladium electrode in oxygen-saturated aqueous-solutions - potential dependent adsorption of oxygen containing species and their effect on oxygen reduction, *Journal of the Electrochemical Society*, 136 (1989) 1973-1977.
- [41] A. Sarapuu, S. Kallip, A. Kasikov, L. Matisen, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on gold-supported thin Pt films in acid solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 624 (2008) 144-150.

Tänuavaldus

Täna oma juhendajaid Heiki Eriksoni ja Kaido Tammeveskit. Täna Jose Solla-Gullóni ja Juan M. Feliu tänu kellele sünteesiti Pd/C katalüsaatorid.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Madis Lüsi,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
**Hapniku elektrokeemiline redutseerumine suurepinnalisele süsinikule kantud
pallaadiumi nanokuupidel,**

Mille juhendajad on Heiki Erikson, Kaido Tammeveski,

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

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **31.12.2015** 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 **28.05.2015**