

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

DANIIL KOŽEMJAKIN

## **Hapniku elektrokeemiline redutseerumine hõbenanotraatidel**

Bakalaurusetöö

Juhendajad: Nadežda Kongi, PhD  
dots. Kaido Tammeveski

Tartu 2019

# Infoleht

## Hapniku elektrokeemiline redutseerumine hõbenanotraatidel

Selles töös uuriti erineva diameetriga hõbenanotraatide elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel. Katalüsaatorina kasutati kommertsiaalselt saadud hõbenanotraate (Blue Nano, USA) diameetriga 35, 90 ja 120 nm. Pinna morfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi abil. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi 0,1 M KOH lahuses kasutades pöörleva ketaselektroodi meetodit. Teostati stabiilsustest ja määrati hõbeda mass elektrokeemilise lahustumise teel, et arvutada hapniku redutseerumise massiaktiivsused.

**Märksõnad:** hapniku redutseerumisreaktsioon, hõbenanotraadid, elektrokatalüüs, vesinikperoksiidi redutseerumine

**CERCS klassifikatsioon:** P401 Elektrokeemia

## Oxygen electrochemical reduction on silver nanowires

In this work, the electrocatalytic activity of silver nanowires with different diameters was studied towards the oxygen reduction reaction. As electrocatalysts, commercially available silver nanowires (Blue Nano, USA) with diameters of 35, 90 and 120 nm were used. Surface morphology was studied by scanning electron microscopy. Electrochemical measurements were performed in 0.1 M KOH solution using the rotating disk electrode method. The stability of the catalyst material was tested and finally silver was electrochemically dissolved in order to calculate the mass activities for oxygen reduction.

**Keywords:** oxygen reduction reaction, silver nanowires, electrocatalysis, hydrogen peroxide reduction

**CERCS classification:** P401 Electrochemistry

# Sisukord

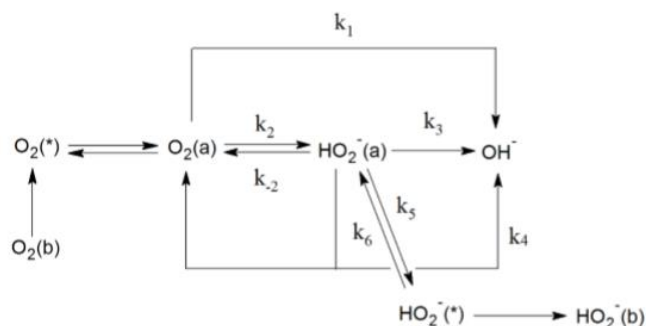
Infoleht .....	2
Sisukord .....	3
Sissejuhatus .....	4
1. Kirjanduse ülevaade.....	5
1.1. Hapniku elektroredutseerumise üldskeem .....	5
1.2. Hapniku redutseerumine hõbedal .....	5
1.3. Hapniku redutseerumine dispergeeritud hõbedal .....	7
1.4. Hapniku redutseerumine hõbenanotraatidel .....	8
2. Eksperimentaalne osa.....	10
3. Tulemused ja arutelu.....	12
3.1. Elektrodide pinna morfoloogia uuringud .....	12
3.2. Tsükliline voltamperomeetria.....	12
3.3. Hapniku elektroredutseerumise uuringud .....	13
3.4. Ag lahustumine .....	17
3.5. Vesinikperoksiidi redutseerumise uuring.....	18
3.6. 90 nm diameetriga Ag nanotraatide elektrokeemilise stabiilsuse uurimine.....	19
Kokkuvõte.....	20
Summary .....	21
Kasutatud kirjandus .....	22
Tänuavaldus .....	27

## Sissejuhatus

Tänapäeval pööratakse maailmas suurt tähelepanu taastuvenergia saamisele. Seni kasutatakse energia tootmiseks peamiselt fossiilseid kütuseid ning teatavasti on sellel energia saamise meetodil palju puudusi, näiteks atmosfääri saastumine kasvahoone- jm kahjulike gaasidega. Seega on vajadus alternatiivsete energiaallikate järele ilmne, eelkõige autotranspordis, kus heidetakse õhku massiivne kogus CO<sub>2</sub>-e. Kütuseelementide rakendamine autodes sisepõlemismootori asemel on üks probleemi lahendamise viis. Kütuseelemendis toimub keemilise energia muundamine elektrienergiaks. Anoodil toimub kütusena kasutatava vesiniku oksüdatsioon ja katoopniku redutseerumisreaktsioon ning protsessi lõppsaaduseks on vesi. Tänapäeva madalatemperatuursetes kütuseelementides on kasutusel katoodina peamiselt suurepinnalistele süsinikmaterjalidele kantud dispergeeritud plaatinat (Pt/C katalüsaator) [1]. Kasutuses olevad Pt-põhised katalüsaatorid on liiga kallid, mistõttu on viimasel kümnendil uurimustöö olulisel määral keskendunud alternatiivsete Pt-vabade katalüsaatorite väljatöötamisele, et nad oleksid majanduslikult otstarbekad efektiivse kütuseelemendi loomiseks [1]. Plaatina asendamiseks on püütud kasutusele võtta odavamaid materjale, kuid need on osutunud stabiilseks lühiajaliselt, kaotades aktiivsust kiiremini kui plaatina. Hõbe on odavam võrreldes plaatinaga [2], leeliselises keskkonnas on hõbe plaatinast stabiilsem [2], seetõttu on see paljulubav alternatiivkatalüsaator hapniku elektrokeemiliseks redutseerumiseks. Käesolevas bakalaureusetöös uuriti erineva diameetriga hõbenanotraatide elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisreaktsioonis. Hapniku redutseerumist Ag nanotraatidel on siiani vähe uuritud ja seetõttu on tegemist huvipakkuva teemaga hapniku redutseerumise elektrokatalüüsi alal. Hapniku elektroredutseerumist uuriti kasutades pöörleva ketaselektroodi meetodit. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi 0,1 M KOH lahuses erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel. Koutecky–Levichi võrrandit kasutati kineetiliste parameetrite määramiseks ning kinnitamaks seda, et vesinikperoksiid ei ole põhiproduktiks Ag nanotraatidega modifitseeritud elektroodidel. Kuna katalüsaatori püsivus on väga oluline, siis viidi ka läbi kõige aktiivseima Ag nanotraatidest katalüsaatormaterjali stabiilsustestid.

# 1. Kirjanduse ülevaade

## 1.1. Hapniku elektroredutseerumise üldskeem



**Skeem 1.** Lihtsustatud hapniku redutseerumise skeem aluselises keskkonnas ( $pH > 7$ ), kus  $k_i$  on reaktsioonide kiiruskonstandid [3].

Hapniku redutseerumisreaktsioon on üks olulisemaid reaktsioone nii elutegevuseks vajalikul hingamisel kui ka kütuseelementides energia muundamisel [1]. Vesilahustes toimub hapniku redutseerumine põhiliselt kahel viisil: otsene neljalektroniline redutseerumine, mille produktiks on vesi ja kahelektroniline redutseerumine, mille produktiks on vesinikperoksiid [1]. Meid huvitab 4-elektroniline  $O_2$  redutseerumisreaktsioon, mille puhul ei moodustu vaheühendina  $H_2O_2$ . Vesinikperoksiid alandab kütuseelemendi efektiivsust ja mõjub kahjustavalt selle membraanile ja katalüsaatorile.

## 1.2. Hapniku redutseerumine hõbedal

Hõbeda uurimine potentsiaalse  $O_2$  redutseerumise elektrokatalüsaatorina algas 70ndatel aastatel, kui Tarasevich jt väitsid oma töös, et hapniku redutseerumine Ag elektroodidel toimub nii 2- kui ka 4-elektroni ülekandega, sõltuvalt elektroodi pinnaolekust, nimelt pinna oksüdeeritusest ja elektrodipotentsiaalist [2,4]. Hiljem Damjanovic jt tegid põhjaliku ja süstemaatilise kompaktse hõbeelektroodi elektrokeemilise uuringu, mille käigus selgus, et hapniku redutseerumisreaktsiooni mehhanism sõltub oluliselt Ag elektroodi eeltöötlemise viisist [5]. Damjanovici töös uuriti „redutseerimata“ elektroode (potentsiaali tsükleerimine kuni 0,9 V vs RHE) ning „eelredutseeritud“ Ag elektroode (hoiti elektrodid potentsiaali 0 V vs RHE juures 1 minuti jooksul). „Redutseerimata“ Ag puhul saadi vaid üks Tafeli ala kus Tafeli tõusu väärtus oli -120 mV. „Eelredutseeritud“ Ag puhul saadi 2 Tafeli ala, tõusude väärtustega -60 ja -120 mV. Tuldi järeldusele, et eeltöödeldud hõbedal toimub 4-elektroniline

redutseerumine ja vaheühendina tekib minimaalselt vesinikperoksiidi (polarisatsioonikõver on ühelaineline) [6].

Tugevalt leeliselises elektrolüüdis (6,5 M NaOH) täheldati kahelainelist O<sub>2</sub> redutseerumise polarisatsioonikõverat, kus esimese redutseerimislaine alas toimub 4-elektroniline ja teise laine alas domineerib 2e+2e redutseerumisprotsess [6]. Markovic jt [7] uurisid O<sub>2</sub> elektroredutseerumise mehhanismi sõltuvust Ag kristallograafilisest struktuurist, viies läbi eksperimendid 0,1 M KOH lahuses hõbeda monokristallistel pindadel. Selgus, et reaktsiooni aktivatsioonienergia suureneb järjekorras Ag(110) < Ag(111) < Ag(100). Selgus, et pinna täituvus adsorbeerunud OH-ga, mis takistab O<sub>2</sub> adsorbeerumist, sõltub samuti Ag pinna kristallstruktuurist, olles maksimaalne Ag(110) ja minimaalne Ag(111) puhul. Võttes kokku neid fakte võib järeldada, et O<sub>2</sub> redutseerumise elektrokatalüütiline aktiivsus suureneb monokristalli tahkudel järgnevalt Ag(100) ≤ Ag(111) ≤ Ag(110) [2].

On tehtud kindlaks, et eksperimentaalsete tingimuste muutmine mõjutab oluliselt hapniku redutseerumise kulgu hõbedal põhinevatel elektroodidel [8]. Oma töös Wiberg jt väitsid, et kaks erinevat Tafeli ala madalamatel ning kõrgetel ülepingetel tekib lahuse kompenseerimata takistuse tõttu.

Selleks, et võrrelda erinevate elektroodide elektrokatalüütilist aktiivsust on vaja määrata ja nende elektroodide eriaktiivsust O<sub>2</sub> elektroredutseerumisel (ingl k *specific activity*, SA):

$$SA = j_k/ESA, \quad (1)$$

kus  $j_k$  on elektroodi kineetiline voolutihedus ning ESA on elektroodi elektrokeemiliselt aktiivne pindala [1]. Hõbeda puhul on ESA korrektne määramine keeruline, sest see väärtus võib oluliselt sõltuda eksperimenditingimustest. On pakutud kaks erinevat meetodit hõbeda ESA määramiseks:

- 1) Tsükliilistel voltammogrammidel saadud hõbeoksiidi redutseerumipiigi aluse pindala integreerimine [2],
- 2) Plii elektrokeemiline sadestamine (Pb<sub>upd</sub>) ning selle eemaldumine [9]

Esimene meetod on küllaltki ebatäpne, sest Ag-oksiidide teke võib olla ka mittepöörduv [9]. Ka Pb elektrosadestamise puhul võivad erinevad Ag-katalüsaatorid käituda erinevalt ning on oluline valida õige potentsiaalide vahemik. Käesolevas bakalaureusetöös kasutati Ag massi määramist, mis põhineb hõbeda elektrokeemilisel lahustumisel NaClO<sub>4</sub> elektrolüüdis [9].

Hapniku elektroredutseerumise mehhanismi on uuritud ka kasutades teoreetilise modelleerimise meetodeid, näiteks tihedusfunktsionaali teooriat (ingl k *density functional theory*, DFT) [10] ja Monte Carlo simulatsioone [11]. Kvantkeemiliste uuringute tulemusena selgus, et Ag(111) tahkudel toimub 4-elektroniline hapniku elektroredutseerumine ning adsorbeerunud \*OH ionide suur kogus pinnal soodustab reaktsiooni vaheprodukti ehk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> teket.

Hõbe on paljulubav materjal, et asendada kallihinnalist plaatinat kütuseelementide katoodil, kuid soovituslik on kasutada seda disperseerituna. Järgmine peatükk kajastab kirjanduse ülevaadet hapniku elektroredutseerumise kohta nanostruktuursel hõbedal.

### **1.3.Hapniku redutseerumine disperseeritud hõbedal**

Viimasel ajal on suurt tähelepanu pööratud hõbeda nanoosakestele kui potentsiaalsele kütuseelemendi katalüsaatormaterjalile. Eriti head elektrokatalüütilist aktiivsust näitab nn. nanostruktuurne hõbe, mis on seondatud suurepinnalisele substraadile [2]. Nii nagu kompaktsel hõbeda puhul, sõltuvad Ag nanoosakeste elektrokatalüütilised omadused paljudest teguritest, nt osakeste suurus ja kuju, katalüsaatori ja substraadi vastastikmõjud, reaktsiooni tingimused jt. Juba ammu on selgeks tehtud, et O<sub>2</sub> redutseerumise mehhanism sõltub Ag nanoosakeste suuruselt [12]. Väiksematel Ag osakestel on rohkem tahkusi ja nurgasid, mis katalüüsivad O<sub>2</sub> redutseerumist 2-elektronilisel teel ning suurte osakestel toimub valdavalt 4-elektroniline redutseerumisprotsess [2,13]. Kuna O<sub>2</sub> elektroredutseerumise hõbedal on tundlik pinnastruktuuri suhtes, on viidud läbi palju eksperimente erineva kujuga Ag nanoosakestel. Peamiselt Ag(111) tahkudega kolmnurksetel nanoosakestel sõltus O<sub>2</sub> redutseerumisprotsess osakeste suuruselt [14], kus  $n$  väärtus oli võrdne 3,27 ning 3,16 vastavalt ~98,7 ning ~136,1 nm suurustel Ag nanokolmnurkadel. Ag nanokuupide puhul täheldasid Lee jt kõrgemat elektrokatalüütilist aktiivsust võrreldes polüeedrilise kujuga Ag nanoosakestega. Wang jt võrdlesid dekaeedrilise struktuuriga Ag nanoosakesi, Ag nanokuupidega ning peamiselt Ag(111) tahkudega dekaeedrid olid elektrokatalüütiliselt aktiivsemad kui Ag nanokuubid, milles esinevad peamiselt Ag(100) tahud [15].

Meie teadusrühm on süstemaatiliselt uurinud nanostruktuursel hõbedal toimuvat hapniku redutseerumisprotsessi [16-20]. Linge jt kasutasid elektrosadestamist, et modifitseerida

klaassüsinikelektroodi Ag nanoosakestega ning sel viisil valmistatud katalüsaatorite aktiivsus ei sõltunud sadestamise ajast ja Ag osakeste suuruselt [17,18]. Plasma-meetodil valmistatud Ag nanoosakesed diameetriga 16-17 nm näitasid head elektrokatalüütilist aktiivsust ning stabiilsust, pinnaga nõrgalt seotud OH<sup>-</sup>-ioonide olemasolu aitas ära hoida osakeste aglomeratsiooni [19]. Sel aastal Zhang jt. saavutasid siiani parimad tulemused Ag nanofiibritel [21]. Nimelt redutseerumislaine algpotentsiaal ( $E_{\text{onset}}$ ), poollainepotentsiaal ( $E_{1/2}$ ) ning piigi potentsiaalid olid vastavalt 1,041 V, 0,848 V ning 0,864 V vs. RHE.

Siiani on reaalseste kütuseelementide süsteemides parimaid tulemusi saadud suurepinnalise süsiniksubstraadile sadestatud hõbedaga. Seetõttu on suurt tähelepanu pööratud just katalüsaator/substraat komposiitmaterjalidele. Erikson jt võtsid oma ülevaateartiklis kokku tähtsaimad tööd, mis käsitlevad hapniku redutseerumist suurepinnalise substraadile seondatud hõbedal [2]. Ag nanoosakesed sadestatud Vulcan XC-72 süsinikpulbrile on enim uuritud süsteem, kuid substraadina on kasutatud veel süsiniknanotorusid [20,22-26], grafeeni [37-31], süsiniku nanoauke [32], süsinikufiibreid [33,34] jt materjale.

Meie rühmas on Ag nanoosakeste sadestamiseks mitmeseinalistele süsiniknanotorudele kasutatud ka magnetrontolmustamise meetodit, millega saab lihtsalt ja täpselt varieerida sadestatava Ag kogust. Keskmiselt 13 nm suuruste Ag nanoosakeste elektrokatalüütiline aktiivsus oli kõrgem võrreldes kompaktse Ag-elektroodiga ning saadud Tafeli tõusu väärtus oli *ca* -80 mV [20]. Kuna viimastel aastatel tõuseb trend kasutada lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjale, siis valmistatakse ka Ag/N-dopeeritud süsiniku komposiitmaterjale [35,36] Ag katalüsaatori kandjana. Lämmastikuga dopeeritud grafeeniga seondatud Ag nanoosakeste massaktiivsus sõltub komposiidi sünteesimeetodist, mis mõjutab oluliselt osakeste suurust ja aktiivtsentrite olemasolu [21,37]. Antud komposiitide kõrge elektrokatalüütiline aktiivsus O<sub>2</sub> elektroredutseerumisel võib olla põhjustatud hõbe-lämmastik interaktsioonidest, püridiinse lämmastiku olemasolust ning katalüsaatormaterjali mesopoorsest struktuurist [38-41].

#### **1.4. Hapniku redutseerumine hõbenanotraatidel**

Vaatamata sellele, et hõbe on atraktiivne materjal O<sub>2</sub> elektroredutseerumisel, pole antud rakenduse jaoks Ag nanotraate väga palju uuritud. Alia jt uurisid hapniku elektrokeemilist redutseerumist erineva diameetriga Ag nanotraatidel (25, 40, 50 ning 60 nm) ning nad

täheldasid katalüsaatorite eriaktiivsuse ning massaktiivsuse suurenemist diameetri vähenedes [42]. Ag nanotraatide piklik kuju võimaldab paremat hapniku molekulide ülekannet katalüsaatori pinnale ning paremat stabiilsust pikemaajalisel tsükleerimisel.

Nair jt sünteesisid väga efektiivse  $O_2$  redutseerumise katalüsaatori, mis koosnes booriga dopeeritud grafeeni liistakutesse pakitud Ag nanotraatidest (BG-AgNW) [43]. Sellel hübriidmaterjalil toimus protsess ideaalselt 4-elektronilisel teel kõrge voolutihedusega ( $5,88 \text{ mA cm}^{-2}$   $-0,6 \text{ V}$  juures). BG-AgNW katalüsaator näitas kõrget stabiilsust ja  $-0,8 \text{ V}$  juures tekkis vesinikperoksiidi vähem kui 2%. Need tööd inspireerisid uurida kommertsiaalsete Ag nanotraatide elektrokeemilist käitumist  $O_2$  redutseerumisel ka käesolevas bakalaureusetöös.

## 2. Eksperimentaalne osa

Töös kasutati kommertsiaalselt saadud hõbenanotraate (Blue Nano, USA) diameetriga 35, 90 ning 120 nm. Hõbenanotraate (ingl k *Ag nanowire*, Ag NW) puhastati filtreerimise teel kasutades membraanfiltreid, pesti 3 korda veega ja üks kord 2-propanooliga.

Materjali pinna morfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) abil.

Hapniku elektrokeemilise reaktsiooni kineetika uurimiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit. Ketaselektroodi pöörlemiskiirust saab sujuvalt reguleerida. Selle meetodi abil on võimalik kvantitatiivselt eristada voolu kineetilist ja difusioonilist komponenti.

Enne elektrokatalüütiliste omaduste määramist oli ettevalmistav etapp, mille käigus toimus:

### 1. Klaassüsinikelektroodide poleerimine.

Enne katsete alustamist poleeriti klaassüsinikelektroodid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poleerimispulbriga, lisades sellele Milli-Q vett. Poleerimise tulemusena saadi sile klaassüsinikust (ingl k *glassy carbon*, GC) ketaselektroodi pind. Elektroodi loputati Milli-Q<sup>®</sup> veega ja puhastati 5 min jooksul ultrahelivannis vees ja seejärel 10 min 2-propanoolis, et eemaldada poleerimispulbri jääke.

### 2. Katalüsaatormaterjalide ettevalmistus.

Antud töös uuriti kolme katalüsaatormaterjaliga modifitseeritud GC elektroode. Esmalt töödeldi katalüsaatormaterjale (1 mg katalüsaatorit 1 ml 2-propanoolis) ultrahelivannis 10 min jooksul, et tagada katalüsaatori homogeenne suspensioon. Seejärel pipeteeriti 10  $\mu\text{l}$  katalüsaatori suspensiooni 4 mm diameetriga GC elektroodile ja kuivatati 60 °C juures.

Järgnevalt teostati elektrokeemilised mõõtmised:

Elektrokeemilised eksperimendid viidi läbi kolme elektroodiga klaasrakus, kasutades pöörleva ketaselektroodi seadet. Elektroodi pöörlemiskiirust ( $\omega$ ) varieeriti vahemikus 360 kuni 3100  $\text{p min}^{-1}$ . Potentsiaal rakendati Autolab potentsiostaat/galvanostaadi PGSTAT30 (Eco Chemie B.V., Holland) abil, mida juhiti NOVA tarkvaraga. GC varras oli abielektroodiks. Potentsiaalid mõõdeti pöörduva vesinikelektroodi suhtes, mis oli elektrokeemilise rakuga ühenduses Luggini kapillaari kaudu. Tööelektroodiks olid GC kettad diameetriga 4 mm (0,126  $\text{cm}^2$ ). Tsüklilised voltamperogrammid registreeriti argooniga küllastatud lahuses potentsiaali laotuskiirusel ( $\nu$ ) 50  $\text{mV s}^{-1}$ . Elektrolüüdilahused valmistati kasutades Milli-Q<sup>®</sup> vett ja KOH graanuleid (p.a.,

Merck) ja küllastati puhta O<sub>2</sub>-ga (99,999%, AGA) ja Ar-ga (99,999%, AGA). Kõik eksperimendid viidi läbi toatemperatuuril (23±1 °C).

Koutecky–Levichi (K-L) võrrandit kasutati kineetiliste parameetrite leidmiseks ja kinnitamaks seda, et vesinikperoksiid ei ole hapniku elektroreduktsiooni põhisaaduseks Ag nanotraatidega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel. Üleminevate elektronide arv O<sub>2</sub> molekuli kohta ( $n$ ) arvutati pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud andmetest K–L võrrandi abil [44]:

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

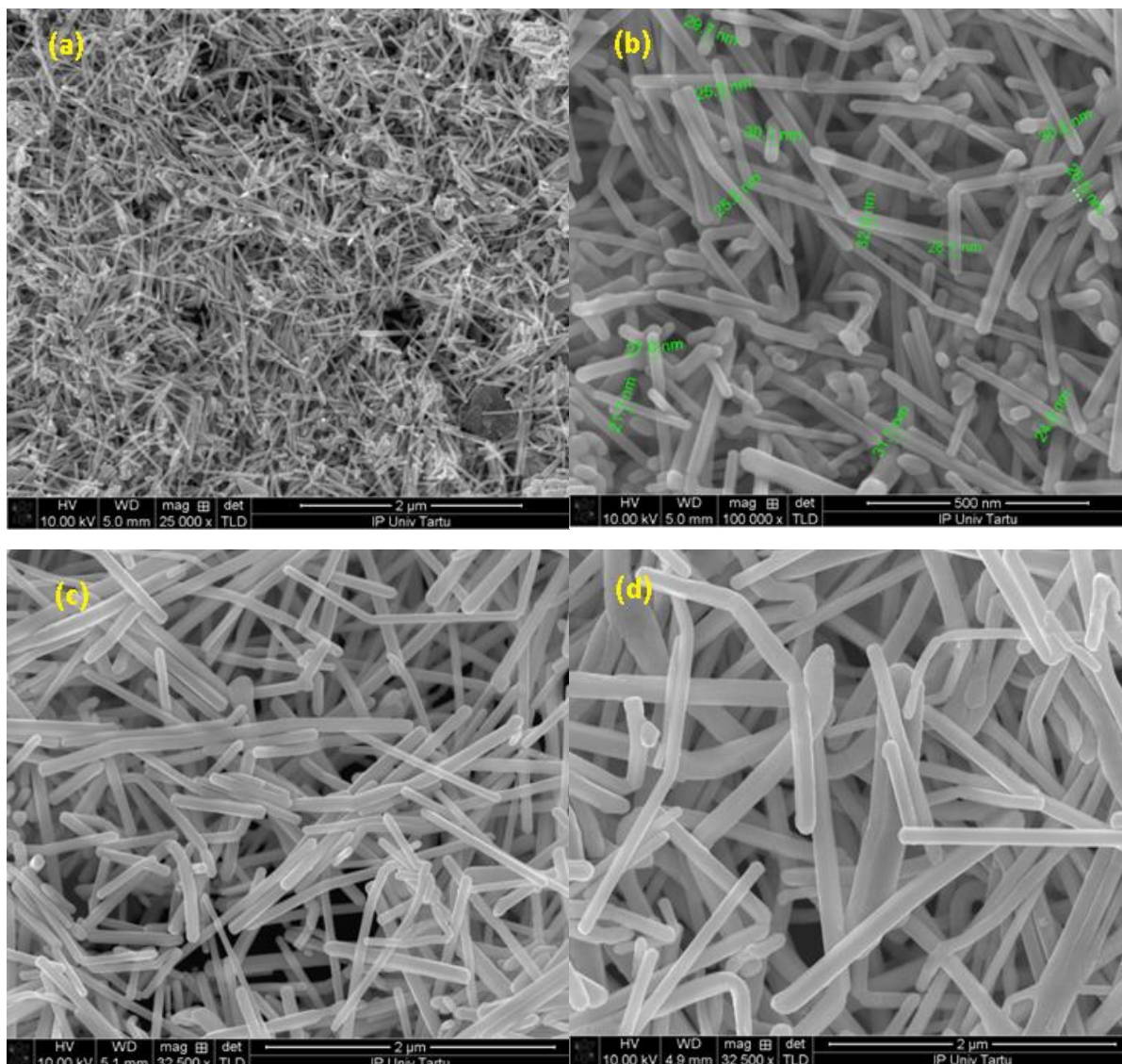
kus  $j$  on mõõdetud voolutihedus,  $j_k$  ja  $j_d$  on kineetiline ja difusioon-limiteeritud voolutihedused,  $k$  on O<sub>2</sub> reduktsiooni kiiruskonstant (cm s<sup>-1</sup>),  $F$  on Faraday konstant (96485 C mol<sup>-1</sup>),  $\omega$  on elektroodi pöörlemiskiirus (rad s<sup>-1</sup>),  $C_{O_2}^b$  on O<sub>2</sub> kontsentratsioon lahuses (1,2×10<sup>-6</sup> mol cm<sup>-3</sup>) [44],  $D_{O_2}$  on O<sub>2</sub> difusioonikoefitsient (1,9×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) [44] ja  $v$  on lahuse kinemaatiline viskoossus (0,01 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) [45]. Need suurused on toodud 0,1 M KOH lahuse kohta.

Töö viimane osa oli stabiilsuse testimine. Hõbenanotraatidega modifitseeritud GC elektroodi stabiilsust testiti rakendades potentsiaali tsükleerimist 1000 korda ja pärast mõõdeti hapniku reduktsiooni pöörlemiskiirusel 1900 p min<sup>-1</sup>, et võrrelda algse O<sub>2</sub> reduktsiooni aktiivsusega. Stabiilsustestide puhul on potentsiaali väärtused toodud pöörleva vesinikelektroodi suhtes.

### 3. Tulemused ja arutelu

#### 3.1. Elektroodide pinna morfoloogia uuringud

Joonisel 1 on välja toodud uuritavate Ag nanotraatidest katalüsaatorite SEMi abil saadud mikrofotod. Jooniselt 1(b) võib näha, et need vastavad ligikaudu nominaalsele diameetrile ja on enamasti traadikujulised.

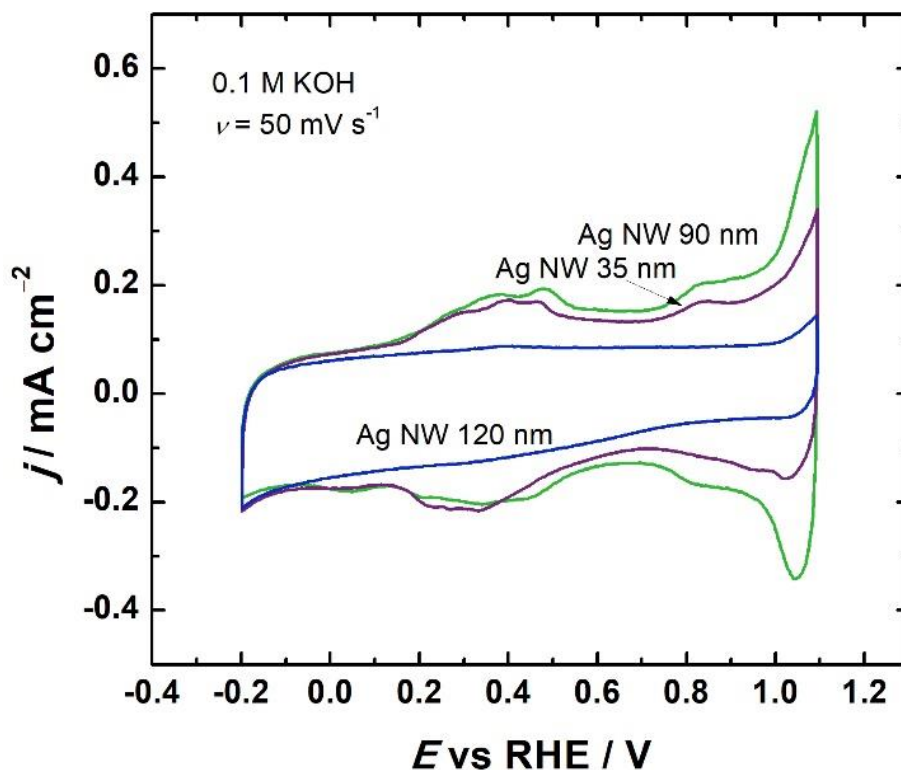


**Joonis 1.** SEM mikrofotod (a,b) 35 nm, (c) 90 nm ja (d) 120 nm Ag nanotraatidest.

#### 3.2. Tsükliline voltamperomeetria

Erineva diameetriga Ag nanotraatidega modifitseeritud GC elektroode tsükleeriti potentsiaali laotuskiirusel  $50 \text{ mV s}^{-1}$  argooniga küllastatud 0,1 M KOH lahuses potentsiaalide vahemikus -0,2 kuni 1,1 V. Pinna elektrokeemiliseks puhastamiseks tsükleeriti elektroode 15 korda enne voltamperogrammide registreerimist. Joonisel 2 toodud tsüklilised voltamperogrammid on

saadud 35, 90 ning 120 nm diameetriga Ag nanotraatidega modifitseeritud GC elektroodidel leeliselises lahuses pärast elektrokeemilist puhastamist. Tsüklilised voltamperogrammid on sarnased, esineb anoodne ja katoodne piik 1,1 V juures, mis vastavad hõbeda pindoksiidide tekkele ning nende edasisele katoodsele redutseerumisele.

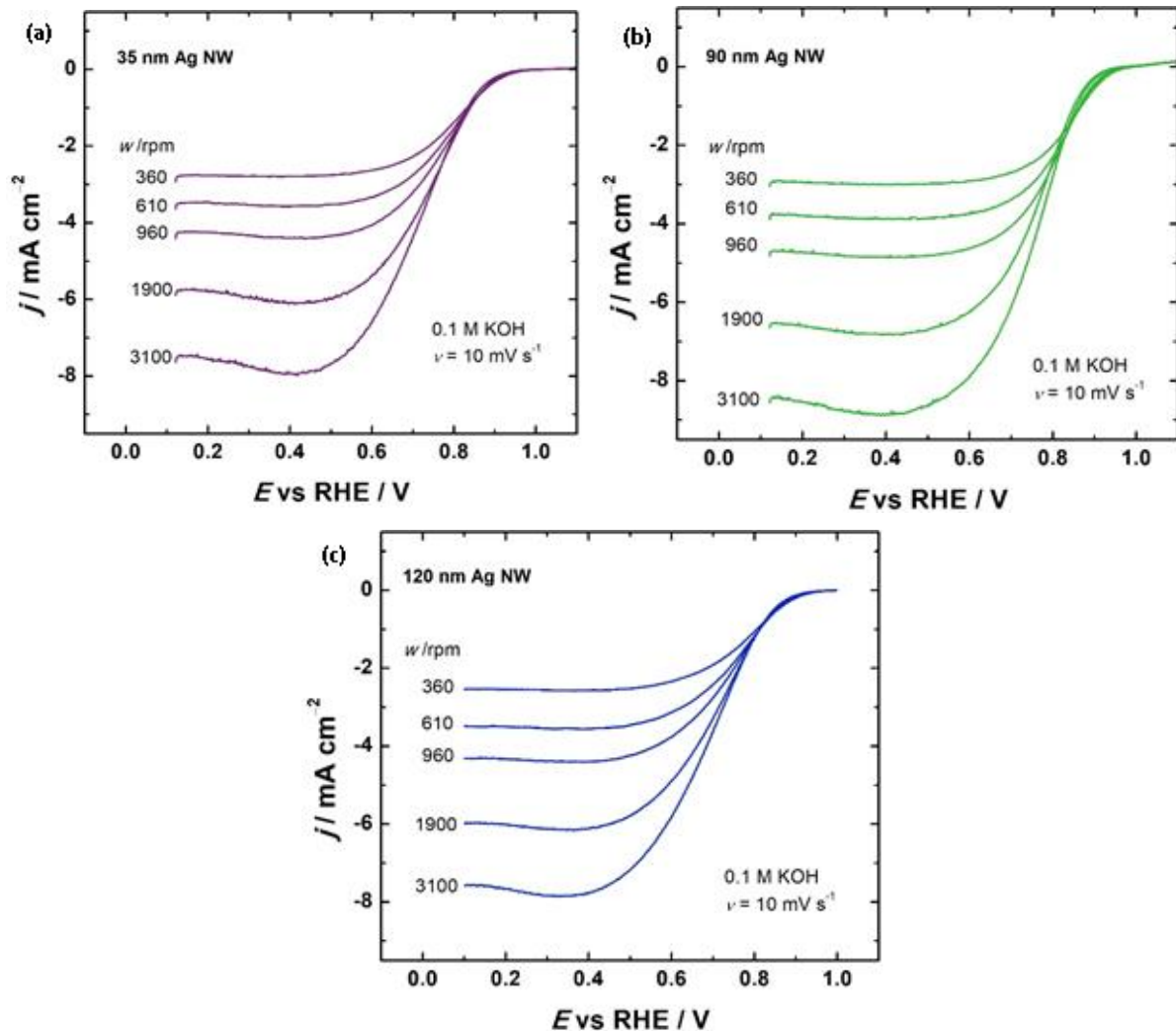


**Joonis 2.** Ag nanotraatide tsüklilised voltamperogrammid argooniga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 3.3. Hapniku elektroredutseerumise uuringud

Hapniku redutseerumist uuriti kasutades pöörleva ketaselektroodi meetodit. Mõõtmised viidi läbi 0,1 M KOH lahuses erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel. Koutecky–Levichi võrrandit kasutati kineetiliste parameetrite leidmiseks ja kinnitamaks, et vesinikperoksiid ei ole  $\text{O}_2$  redutseerumise põhisaaduseks Ag nanotraatidega modifitseeritud GC elektroodidel. Joonisel 3 on toodud voolutiheduse potentsiaalst sõltuvuse graafik modifitseeritud GC elektroodidel erinevatel pöörlemiskiirustel (redutseerumisvooludest on maha lahutatud foonivool, mis on mõõdetud  $10 \text{ mV s}^{-1}$  Ar-ga küllastatud elektrolüüdis). Ainult negatiivses suunas mõõdetud polarisatsioonikõveraid on näidatud ja edaspidi analüüsitud. Kõikide uuritud elektroodidega saadi ühelainelised polarisatsioonikõverad, millel oli selgelt välja kujunenud piirilise difusioonivoolu platoo ja Ag nanotraatide kõrge elektrokatalüütiline aktiivsus on ilmne. Hapniku redutseerumise poollainepotentsiaal ( $E_{1/2}$ ) pöörlemiskiirusel  $1900 \text{ p min}^{-1}$  90 nm

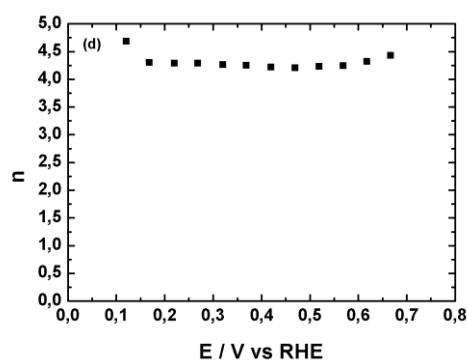
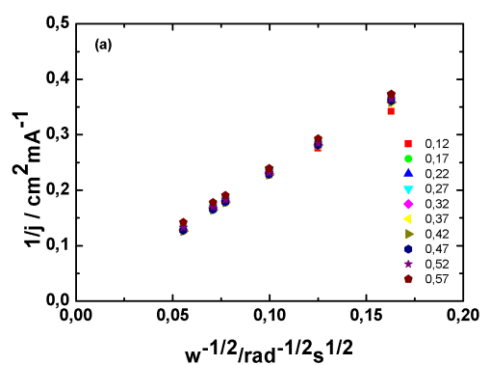
diameetriga Ag nanotraatidega modifitseeritud GC elektroodidel on 0.78 V. See väärtus on 10 mV kõrgem kui kompaktsel hõbedal (0.68 V).  $E_{1/2}$  väärtused 35 nm diameetriga nanotraatidel oli 0.74 V ja 120 nm diameetriga Ag NW-del 0.70 V. Eksperimendi jooksul selgus, et 35 ning 90 nm diameetriga Ag nanotraatide aktiivsus on kõrgem kui kompakitse Ag-elektroodi elektrokatalüütiline aktiivsus.



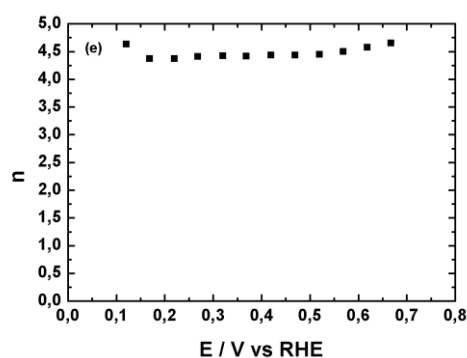
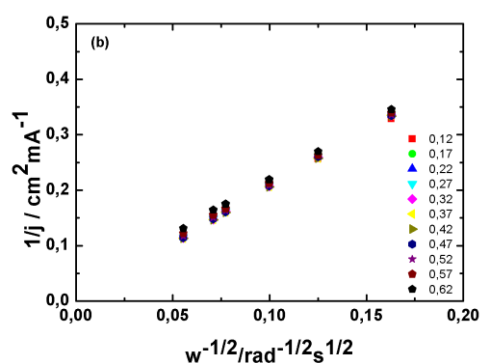
**Joonis 3.** Hapniku redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõverad 35 (a), 90 (b) ja 120 nm (c) Ag nanotraatidega modifitseeritud GC elektroodidel  $O_2$ -ga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.  $\omega = 360, 610, 960, 1900, 3100 \text{ p min}^{-1}$ .  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Üleminevate elektronide arv  $O_2$  molekuli kohta ( $n$ ) arvutati pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud andmetest Koutecky–Levichi (K–L) võrrandi abil (2).

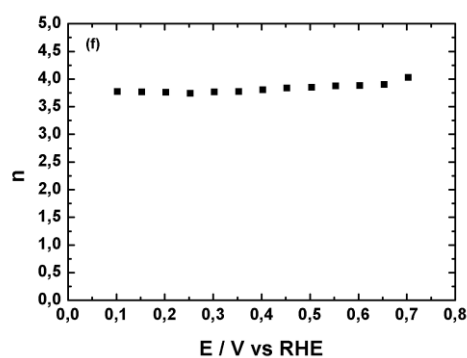
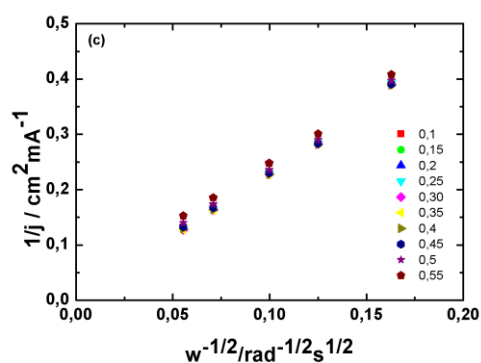
### 35 nm



### 90 nm



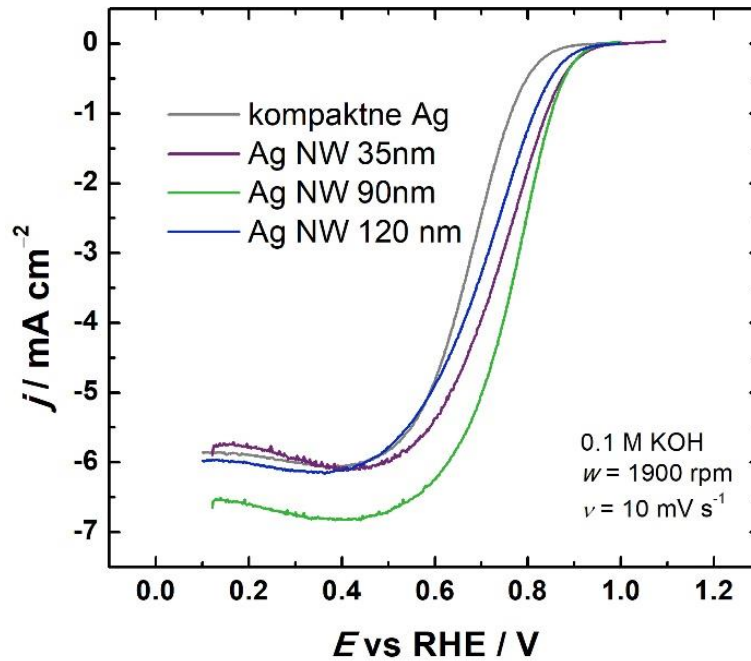
### 120 nm



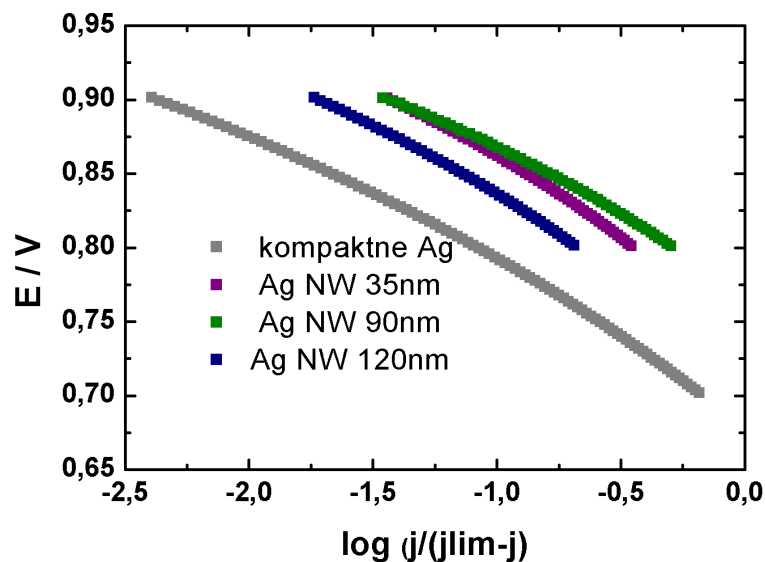
**Joonis 4.** Hapniku redutseerumise andmetest leitud Koutecky-Levichi sõltuvused 0,1 M KOH lahuses erinevatel potentsiaalidel ja üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalist. Ag nanotraatide diameeter: (a,d) 35 nm, (b,e) 90 nm ja (c,f) 120 nm.

Saadud  $n$  väärtus oli lähedane neljale kõikide katalüsaatorite korral. See näitab, et hapniku redutseerumine toimub peamiselt  $4e^-$  reaktsiooni teel.

Joonisel 5 esitatud pöörleva ketaselektroodi andmeid kasutati Tafeli analüüsi läbiviimiseks (joonis 6). Määrati üks lineaarne Tafeli tõusu ala, mille tõusude väärtused olid vastavalt: -91 mV kompaktsel hõbedal, -101 mV 35 nm diameetriga, -87 mV 90 nm diameetriga ja -95 mV 120 nm diameetriga Ag nanotraatidel. Need väärtused viitavad sellele, et hapniku redutseerumise mehhanism Ag nanotraatidel on sama, mis kompaktsel hõbeelektroodil.



**Joonis 5.** Hapniku redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõverate võrdlus 0,1 M KOH lahuses pöörlemiskiirusel  $1900 \text{ p min}^{-1}$ .  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Joonis 6.** Hapniku redutseerumise Tafeli sõltuvused Ag nanotraatidega modifitseeritud GC elektroodidel  $\text{O}_2$ -ga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.

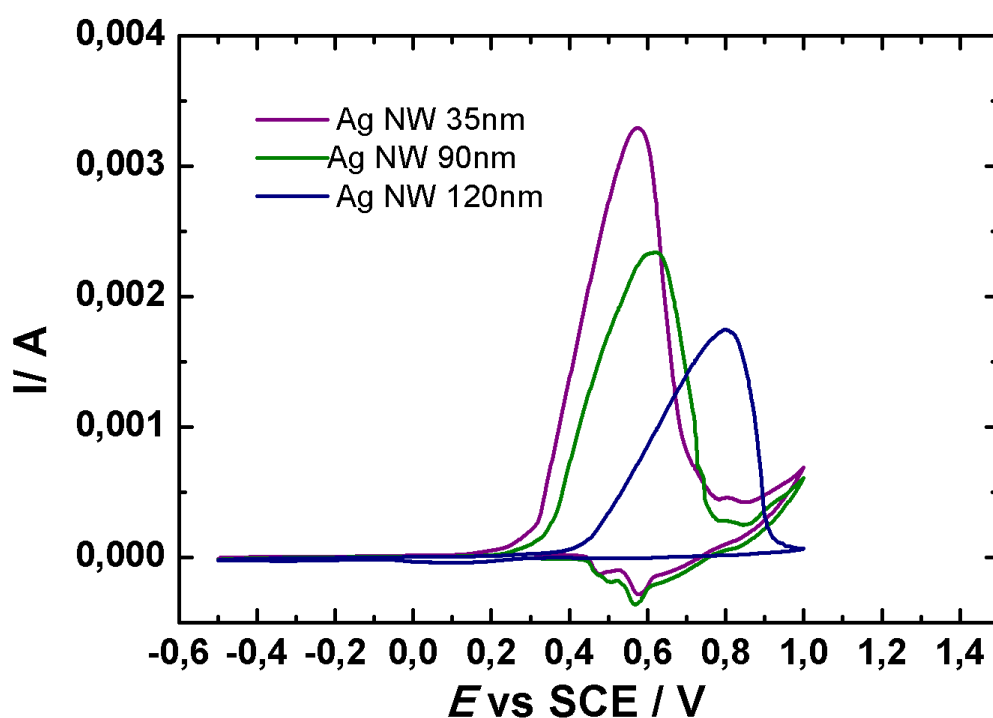
### 3.4. Ag lahustumine

Elektroodidel hõbeda koguse määramiseks kasutati lahustumise meetodit [9]. Katseid teostati 1 M NaClO<sub>4</sub> lahuses potentsiaali laotuskiirusega 20 mV s<sup>-1</sup>. Joonisel 7 on toodud hõbedakatete anoodse lahustumise kõverad, mille piikide voolu integreerimisel saadi hõbedakogus ( $m$ ):

$$m = MQ/nF \quad (3)$$

kus  $M$  on uuritava metalli aatommass,  $Q$  – elektri hulk,  $n$  – elektronide arv ja  $F$  – Faraday konstant.

Saadud andmetest arvatud hõbedakatete massid olid vastavalt 37,9 µg (35 nm), 31,1 µg (95 nm) ning 28,4 µg (120 nm).



**Joonis 7.** Hõbenanotraatide anoodse lahustumise kõverad Ar-ga küllastatud 1 M NaClO<sub>4</sub> lahuses.  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Saadud masside abil arvutati hapniku redutseerumise massaktiivsuste (MA) väärtused 0.75 V juures allpool toodud valemi abil [17]:

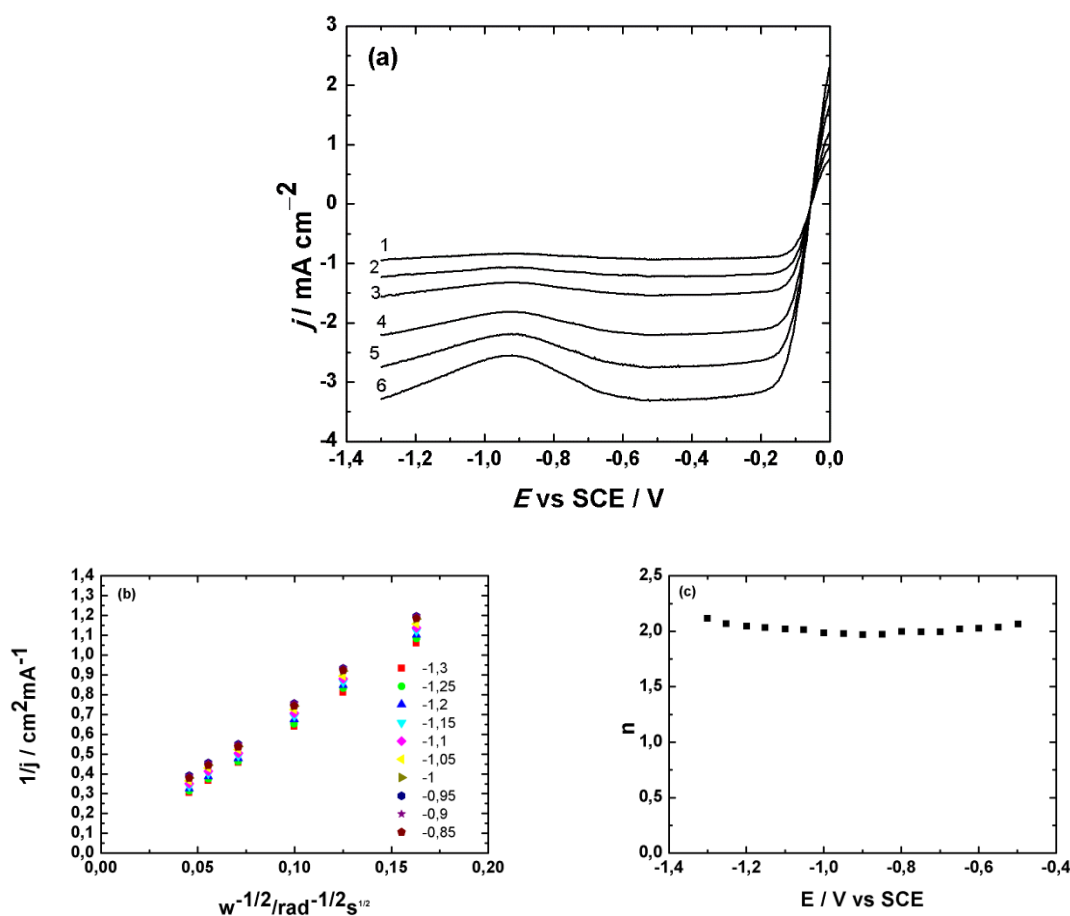
$$MA = I_k/m_{Ag}, \quad (4)$$

kus  $I_k$  on kineetiline vool antud potentsiaalil ning  $m_{Ag}$  on lahustunud Ag mass.

Arutatud massaktiivsuste väärtused olid 36, 76 ning 31  $\text{A g}^{-1}$  vastavalt 35, 90 ja 120 nm diameetriga Ag nanotraatidel. Massaktiivsus 90 nm diameetriga Ag nanotraatidel oli kõige kõrgem.

### 3.5. Vesinikperoksiidi redutseerumise uuring

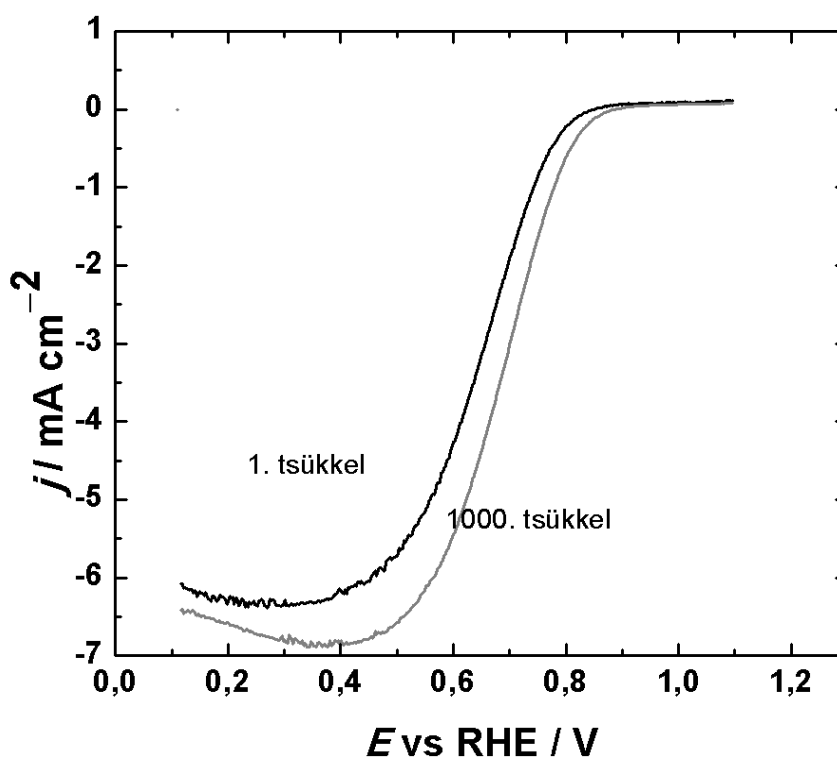
Joonisel 8a on toodud vesinikperoksiidi redutseerumiskõverad argooniga küllastatud 0,1 M KOH lahuses, mis sisaldas 1 mM  $\text{HO}_2^-$  ioone, mõõtmised teostati kalomelelektroodi (SCE) suhtes. Voolu miinimum tekib potentsiaalil -0,9 V. Joonisel 8b on toodud Koutecky-Levichi sõltuvuse graafikud ja joonisel 8c üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalst ( $n=2$ ). Vaadates K-L sõltuvuse graafikuid on selgelt näha, et tegemist on paralleelsete sirgetega.



**Joonis 8.** (a) Vesinikperoksiidi redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõverad Ar-ga küllastatud 0,1 M KOH lahuses, mis sisaldas 1 mM  $\text{HO}_2^-$ .  $\omega =$  (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100, (6) 4600  $\text{p min}^{-1}$ , (b) Koutecky-Levichi sõltuvused erinevatel potentsiaalidel ja (c) üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalst. Ag nanotraatide diameeter: 90 nm

### 3.6. 90 nm diameetriga Ag nanotraatide elektrokeemilise stabiilsuse uurimine

Ag nanotraatidega modifitseeritud GC elektrodide stabiilsust testiti kasutades pidevat potentsiaali tsükleerimist (1000 tsükli potentsiaalivahemikus 0,6 kuni 1,0 V vs RHE). Modifitseeritud elektrodidega läbiviidud pikaajalise tsükleerimise järel saadud hapniku elektroredutseerumise polarisatsioonikõverad 0,1 M KOH lahuses on toodud joonisel 9. 90 nm diameetriga hõbedananostruktuuride stabiilsustesti tulemused näitavad küllaltki head stabiilsust. Pärast testi saadud polarisatsioonikõvera voolutiheduse väärtus on natuke suurem võrreldes esialgse polarisatsioonikõveraga, mida võib seletada sellega, et tsükleerimise ajal tekkinud väike kogus vesinikperoksiidi lagundab orgaanilisi lisandeid ja puhastab elektroodi pinda. See tõstab elektroodi elektrokatalüütilist aktiivsust O<sub>2</sub> elektroredutseerumisel.



**Joonis 9.** Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad pöörlemiskiirusel 1900 p min<sup>-1</sup> enne ja pärast stabiilsustesti 90 nm diameetriga Ag nanotraatidega modifitseeritud GC elektrodil O<sub>2</sub>-ga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

## Kokkuvõte

Töö eesmärk oli uurida erineva diameetriga hõbenanotraatide elektrokatalüütilisi omadusi hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel. Pinna morfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi abil. SEM mikrofotod kinnitasid nominaalseid katalüsaatori diameetri väärtusi, lisaks sellele saadi kinnitust sellele, et suurem osa nanotraadidest on traadikujulised ja mõnikord esinevad ka kõverdatud traadid.

90 nm diameetriga Ag nanotraadid näitasid kõige kõrgemat elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel 0,1 M KOH lahuses. Kõigi uuritud elektroodide puhul leiti Koutecky-Levichi sõltuvuste abil, et toimub neljaelektroniline redutseerumine. Tafeli sirge tõusud olid -101, -87 ja -95 mV vastavalt 35, 90 ja 120 nm diameetriga Ag nanotraatidest katalüsaatorite korral.

Stabiilsuse uuring näitas head tulemust 90 nm diameetriga Ag nanotraadist katalüsaatoril, mille korral jäi hapniku redutseerumise voolutihedus ligikaudu samaks.

Käesoleva bakalaureusetöös täheldati Ag nanotraatide suurt elektrokatalüütilist aktiivsust, 90 nm diameetriga katalüsaatori O<sub>2</sub> redutseerumise aktiivsus oli kõrgem võrreldes kompakitse hõbeelektroodiga.

Selle teemaga tasub edasi tegeleda, sest odava ja aktiivse katalüsaatori kasutuselevõtmine võiks tuua läbimurde veelgi paremate omadustega madalatemperatuuriliste kütuseelementide väljatöötamisel ja ühtlasi annaks see panuse edasiarendusteks taastuenergeetikas.

# Oxygen electrochemical reduction on silver nanowires

Daniil Kožemjakin

## Summary

The aim of this bachelor thesis was to study the electrocatalytic properties of silver nanowires of different diameters in the electrochemical reduction of oxygen. Surface morphology was studied using a scanning electron microscope. SEM images confirmed nominal nanowire diameters, and furthermore, the majority of silver catalysts appeared to be wire-shaped and some curved wires were also present. The 90 nm-diameter Ag nanowires showed the highest electrocatalytic activity for oxygen reduction in 0.1 M KOH. For all the electrodes studied, four-electron reduction of O<sub>2</sub> was confirmed using the Koutecky-Levich analysis. Tafel slope values of -101 mV, -87 mV and -95 mV were found for 35, 90 and 120 nm diameter Ag nanowire catalysts, respectively. The stability testing was performed upon repetitive potential cycling and good durability of a 90 nm diameter Ag nanowire catalyst was in evidence.

In this bachelor's work, the high electrocatalytic activity of silver nanowires was confirmed, with a 90 nm diameter Ag nanowire catalyst showing better O<sub>2</sub> reduction activity than bulk silver.

This topic needs to be further studied, as the application of cheap and active catalysts could make breakthrough in the development of low-temperature fuel cells with even better performance and would also contribute to further development of renewable energy systems.

## Kasutatud kirjandus

- [1] K. Tiido, Hapniku elektoredukseerumine titaandioksiidiga modifitseeritud grafeenile kantud plaatinakatalüsaatoritel. 2013, bakalaureusetöö. Tartu Ülikool, Loodus- ja tehnoloogiateaduskond.
- [2] H. Erikson, A. Sarapuu, K. Tammeveski, Oxygen reduction reaction on silver catalysts in alkaline media: a minireview, *ChemElectroChem* 2019, 6, 73–86.
- [3] M.R. Tarasevich, A. Sadkowskii, E. Yeager, in: B.E. Conway, J.O'M. Bockris, E. Yeager, S.U.M. Khan, R.E. White, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 7, Plenum Press, New York, 1983, pp. 301-398.
- [4] N. A. Shumilova, G. V. Zhutaeva, M. R. Tarasevich, Oxygen ionization on silver in alkaline solutions, *Electrochim. Acta* 1966, 11, 967–974.
- [5] D. Šepa, M. Vojnovč, A. Damjanovic, Oxygen reduction at silver electrodes in alkaline solutions, *Electrochim. Acta* 1970, 15, 1355–1366.
- [6] P. K. Adanuvor, R. E. White, Oxygen reduction on silver in 6.5M caustic soda solution, *J. Electrochem. Soc.* 1988, 135, 2509–2517.
- [7] B. B. Blizanac, P. N. Ross, N. M. Markovic, Oxygen Reduction on Silver Low-Index Single-Crystal Surfaces in Alkaline Solution: Rotating Ring Disk Ag(hkl) Studies, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 4735–4741.
- [8] G. Wiberg, K. Mayrhofer, M. Arenz, Investigation of the Oxygen Reduction Activity of non-Platinum Catalysts - a RDE Methodology, *ECS Trans.* 2009, 19, 37–46.
- [9] O. Nekrassova, Hapniku elektroredukseerumine õhukesekilelistel hõbeelektroodidel leeliselises lahuses. 1999, bakalaureusetöö. Tartu Ülikool, Füüsikalise keemia instituut, kolloid- ja keskkonnakeemia instituut. Lk 31.
- [10] H. A. Hansen, J. Rossmeisl, J. K. Nørskov, Surface Pourbaix diagrams and oxygen reduction activity of Pt, Ag and Ni(111) surfaces studied by DFT, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 3722–3730.
- [11] S. Z. Liu, M. G. White, P. Liu, Oxygen Reduction Reaction on Ag (111) in Alkaline Solution: A Combined Density Functional Theory and Kinetic Monte Carlo Study, *ChemCatChem* 2018, 10, 540–549.
- [12] Y. F. Yang, Y. H. Zhou, Particle size effects for oxygen reduction on dispersed silver + carbon electrodes in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 1995, 397, 271–278.

- [13] J. J. Han, N. Li, T. Y. Zhang, Ag/C nanoparticles as an cathode catalyst for a zinc-air battery with a flowing alkaline electrolyte, *J. Power Sources* 2009, 193, 885–889.
- [14] C. L. Lee, H. P. Chiou, C. M. Syu, C. C. Wu, Silver triangular nanoplates as electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Electrochem. Commun.* 2010,12, 1609–1613.
- [15] Q. Y. Wang, X. Q. Cui, W. M. Guan, L. Zhang, X. F. Fan, Z. Shi, W. T. Zheng, Shape-Dependent Catalytic Activity of Oxygen Reduction Reaction (ORR) on Silver Nanodecahedra and Nanocubes, *J. Power Sources* 2014, 269, 152–157.
- [16] J. M. Linge, H. Erikson, J. Kozlova, J. Aruvali, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen reduction on electrodeposited silver catalysts in alkaline solution, *J. Solid State Electrochem.* 2018, 22, 81–89.
- [17] J. M. Linge, H. Erikson, J. Kozlova, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen reduction reaction on electrochemically deposited silver nanoparticles from non-aqueous solution, *J. Electroanal. Chem.* 2018, 810, 129–134.
- [18] A. Treshchalov, H. Erikson, L. Puust, S. Tsarenko, R. Saar, A. Vanetsev, K. Tammeveski, I. Sildos, Stabilizer-free silver nanoparticles as efficient catalysts for electrochemical reduction of oxygen, *J. Colloid Interface Sci.* 2017, 491, 358–366.
- [19] L. Tammeveski, H. Erikson, A. Sarapuu, J. Kozlova, P. Ritslaid, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Electrocatalytic oxygen reduction on silver nanoparticle/multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in alkaline solution, *Electrochem. Commun.* 2012, 20, 15–18.
- [20] J. M. Linge, H. Erikson, A. Sarapuu, M. Merisalu, M. Rähn, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on nitrogen-doped graphene oxide supported silver nanoparticles, *J. Electroanal. Chem.* 2017, 794, 197–203.
- [21] L. Zhang, Q. Guo, R. Pitcheri, Y. Fu, J. Li, Y. Qiu, Silver nanofibers with controllable microstructure and crystal facet as highly efficient and methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalyst, *Journal of Power Sources* 413 2019, 233–240
- [22] Y. H. Cheng, W. Y. Li, X. Z. Fan, J. G. Liu, W. G. Xu, C. W. Yan, Modified multi-walled carbon nanotube/Ag nanoparticle composite catalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline solution, *Electrochim. Acta* 2013, 111, 635–641.

- [23] Y. H. Cheng, Y. Y. Tian, S. W. Tsang, C. W. Yan, Ag Nanoparticles on Boron Doped Multi-walled Carbon Nanotubes as a Synergistic Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media, *Electrochim. Acta* 2015,174, 919–924.
- [24] T. Wang, M. Kaempgen, P. Nopphawan, G. Wee, S. Mhaisalkar, M.Srinivasan, Silver nanoparticle-decorated carbon nanotubes as bifunctional gas-diffusion electrodes for zinc-air batteries, *J. Power Sources* 2010, 195, 4350–4355.
- [25] D. J. Davis, A. R. O. Raji, T. N. Lambert, J. A. Vigil, L. Li, K. W. Nan, J. M.Tour, Silver-Graphene Nanoribbon Composite Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Electrolyte, *Electroanalysis* 2014, 26, 164–170.
- [26] B. Narayanamoorthy, N. Panneerselvam, C. Sita, S. Pasupathi, S. Balaji, I. S. Moon, Enhanced Stabilities of Ag Electrocatalyst as Self-Standing and Multiwalled Carbon Nanotube Supported Nanostructures for Oxygen Reduction in Alkaline Medium, *J. Electrochem. Soc.* 2016, 163, H313-H320.
- [27] I. Shypunov, N. Kongi, J. Kozlova, L. Matisen, P. Ritslaid, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Enhanced oxygen reduction reaction activity with electrodeposited Ag on manganese oxide–graphene supported electrocatalyst, *Electrocatalysis* 2015, 6, 465–471.
- [28] M. S. Ahmed, D. W. Lee, Y. B. Kim, Graphene supported silver nanocrystals preparation for efficient oxygen reduction in alkaline fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 2016, 163, F1169-F1176.
- [29] R. Z. Jiang, E. Moton, J. P. McClure, Z. Bowers, A highly active and alcohol-tolerant cathode electrocatalyst containing Ag nanoparticles supported on graphene, *Electrochim. Acta* 2014,127, 146–152.
- [30] E. J. Lim, S. M. Choi, M. H. Seo, Y. Kim, S. Lee, W. B. Kim, Highly dispersed Ag nanoparticles on nanosheets of reduced graphene oxide for oxygen reduction reaction in alkaline media, *Electrochem. Commun.* 2013, 28, 100–103.
- [31] L. Z. Yuan, L. H. Jiang, J. Liu, Z. X. Xia, S. L. Wang, G. Q. Sun, Facile synthesis of silver nanoparticles supported on three dimensional graphene oxide/carbon black composite and its application for oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta* 2014, 135, 168–174.
- [32] M. M. Liu, W. Chen, Green synthesis of silver nanoclusters supported on carbon nanodots: enhanced photoluminescence and high catalytic activity for oxygen reduction reaction, *Nanoscale* 2013, 5, 12558–12564.

- [33] Q. S. Hong, H. M. Lu, J. R. Wang, Self-Reduction Synthesis of Silver Nanoparticles/Carbon Fiber Paper Air Cathodes for Improving Al-Air Battery Performance, *J. Electrochem. Soc.* 2017, 164, A1425-A1430.
- [34] S. Salome, R. Rego, M. C. Oliveira, Development of silver-gas diffusion electrodes for the oxygen reduction reaction by electrodeposition, *Mater. Chem. Phys.* 2013, 143, 109–115.
- [35] Y. H. Lu, J. Y. Liou, C. F. Lin, Y. S. Sun, Electrocatalytic activity of a nitrogen-enriched mesoporous carbon framework and its hybrids with metal nanoparticles fabricated through the pyrolysis of block copolymers, *RSC Adv.* 2015, 5, 105760–105773.
- [36] Z. W. Zhang, H. N. Li, J. Hu, B. Z. Liu, Q. R. Zhang, C. Fernandez, Q. M. Peng, High oxygen reduction reaction activity of C-N/Ag hybrid composites for Zn-air battery, *J. Alloys Compd.* 2017, 694, 419–428.
- [37] J. Hu, Z. Shi, X. Wang, H. Qiao, H. Huang, Highly efficient oxygen reduction electrocatalyst for Zn–Air battery, *Electrochimica Acta* 302 2019, 216-224.
- [38] C. Cao, L. Wei, M. Su, G. Wang, Superiority of boron, nitrogen and iron ternary doped carbonized graphene oxide-based catalysts for oxygen reduction in microbial fuel cells, *J. Shen, Carbon* 2017, 112, 27–36.
- [39] D. Ji, Y. Wang, S. Chen, Y. Zhang, L. Li, W. Ding, Z. Wei, Nitrogen-doped graphene wrapped around silver nanowires for enhanced catalysis in oxygen reduction reaction, *J. Solid State Electrochem.* 2018, 22, 2287–2296.
- [40] S. Yasmin, M. S. Ahmed, S. Jeon, A noble silver nanoflower on nitrogen doped carbon nanotube for enhanced oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrogen Energy* 2017, 42, 1075–1084.
- [41] L. T. Soo, K. S. Loh, A. Mohamad, W. R. W. Daud, W. Y. Wong, Synthesis of silver/nitrogen-doped reduced graphene oxide through a one-step thermal solid-state reaction for oxygen reduction in an alkaline medium, *J. Power Sources* 2016, 324, 412–420.
- [42] S. M. Alia, K. Duong, T. Liu, K. Jensen, Y. S. Yan, Supportless silver nanowires as oxygen reduction reaction catalysts for hydroxide-exchange membrane fuel cells, *ChemSusChem* 2012, 5, 1619–1624.
- [43] Nair AK, Thazhe Veettil V, Kalarikkal N, Thomas S, Kala MS, Sahajwalla V, Joshi RK, Alwarappan S.V., Boron doped graphene wrapped silver nanowires as an efficient electrocatalyst for molecular oxygen reduction, *Sci Rep* 2016, 6:37731.

- [44] R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions, *Electrochim. Acta* 12 1967, 287–297.
- [45] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2001.

## **Tänuavaldus**

Täna oma juhendajaid Nadežda Kongit ja Kaido Tammeveskit. Täna Sergei Vlassovit SEM mõõtmiste eest. Täna ka Heiki Eriksoni.

Mina, Daniil Kožemjakin,  
(*autori nimi*)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose  
Hapniku elektrokeemiline redutseerumine hõbenanotraatidel,  
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on Nadežda Kongi, Kaido Tammeveski,  
(*juhendaja nimi*)

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **31.12.2019** kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

*Daniil Kožemjakin*  
**29.05.2019**