

TARTU ÜLIKOOL
Füüsikalise keemia instituut
Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

MARKO KULLAPERE

**HAPNIKU REDUTSEERUMINE KEEMILISELT
MODIFITSEERITUD ELEKTROODIDEL**

Magistritöö

Juhendajad: erak dots Kaido Tammeveski
erak prof Toomas Tenno

Tartu 2006

Sisukord

Töös kasutatud lühendid	4
Sissejuhatus	5
1. Kirjanduse ülevaade	6
1.1. Süsinikelektroodide keemiline modifitseerimine	6
1.2. Süsinikelektroodide elektrokeemiline modifitseerimine	8
1.2.1. Oksüdeerimismeetodid pinna modifitseerimisel	9
1.2.1.1. Primaarsete ja sekundaarsete amiinide oksüdeerimine aprotoonses keskkonnas	9
1.2.1.2. Karboksülaatide anoodne oksüdatsioon	9
1.2.2. Redutseerimismeetodid pinna modifitseerimisel.....	10
1.2.3. Diasooniumisoolade elektrokeemilise redutseerumise mehhanism	11
1.3. Metallelektroodide elektrokeemiline modifitseerimine.....	14
1.4. Arüülkilede uurimise meetodid	16
1.5. Arüülkilede blokeeriv toime mitmesugustele redoksprotsessidele	17
1.6. Hapniku redutseerumine süsinikelektroodidel	21
1.7. Hapniku redutseerumine kinoonidega modifitseeritud elektroodidel	22
2. Eksperimendi meetodika	24
2.1. Pöörleva ketaselektroodi meetod.....	24
2.2. Eksperimentide läbiviimine.....	26
2.3. Hapniku redutseerumise kineetiliste parameetrite määramine.....	29
3. Tulemused ja arutelu	31
3.1. Hapniku redutseerumine arüülkiledega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel	31
3.2. Hapniku redutseerumine antrakinooni ja fenüülrühma segakilega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel	42
3.3. Hapniku redutseerumine naatriumtetravesinikboraadiga töödeldud klaassüsinikelektroodidel	46
3.4. Arüülkilede blokeerivad omadused heksatsüanoferraat(III)iooni redutseerumisel ja dopamiini anoodsel oksüdeerumisel.....	49
3.5. Hapniku redutseerumine antrakinooniga modifitseeritud nikkelelektroodidel	56
3.6. Arüülkilega modifitseeritud nikkelelektroodide elektrokeemiline käitumine.....	61
4. Kokkuvõte	67

5. Summary	69
6. Kasutatud kirjandus	71
7. Tänuavaldus	77
8. Lisad	78

Töös kasutatud lühendid

ACN – atsetonitriil

AFM – aatomjõumikroskoopia (*atomic force microscopy*)

CV – tsükliline voltamperomeetria (*cyclic voltammetry*)

DMF – dimetüülformamiid

FTIRRAS – Fourier'i teisendusega infrapunapegeldumis-neeldumisspektroskoopia
(*Fourier transform infrared reflection absorption spectroscopy*)

GC – klaassüsinik (*glassy carbon*)

GC/Anth1 – 1-antratsenüülrühmaga modifitseeritud klaassüsinik

GC/Anth2 – 2-antratsenüülrühmaga modifitseeritud klaassüsinik

GC/AQ – 9,10-antrakinooniga modifitseeritud klaassüsinik

GC/AQ-Ph – 9,10-antrakinooni ning fenüülrühma segakilega modifitseeritud klaassüsinik

GC/BP – bifenüülrühmaga modifitseeritud klaassüsinik

GC/Naph1 – 1-naftüülrühmaga modifitseeritud klaassüsinik

GC/Naph2 – 2-naftüülrühmaga modifitseeritud klaassüsinik

GC/Ph – fenüülrühmaga modifitseeritud klaassüsinik

HOPG – kõrgorienteeritud pürolüütiline grafiit (*highly oriented pyrolytic graphite*)

LSV – lineaarse laotusega voltamperomeetria (*linear sweep voltammetry*)

RBS – Rutherfordi hajumise spektroskoopia (*Rutherford backscattering spectroscopy*)

SCE – küllastatud kalomelelektrood (*saturated calomel electrode*)

TBABF₄ – tetrabutüülammoonium tetrafluoroboraat

XPS – röntgenfotoelektronspektroskoopia (*X-ray photoelectron spectroscopy*)

Sissejuhatus

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida hapniku elektrokeemilist redutseerumist erinevate arüülkiledega modifitseeritud klaassüsinik- ja nikkelelektroodidel. Erilist tähelepanu pöörati just kilede blokeerivate omaduste uurimisele.

Hapniku redutseerumine on üks olulisemaid elektrokeemilisi reaktsioone, kuna hapnikelektroode kasutatakse laialdaselt kütuseelementides, metall/õhk patareides amperomeetrilistes hapnikuandurites ning vesinikperoksiidi elektrosünteesil. Redutseerumine võib sõltuvalt elektrodimaterjalist toimuda nelja- või kaheelektronilise reaktsioonitee kaudu, viimasel juhul tekib vaheühendina vesinikperoksiid.

Uurimisrühma varasemates töödes on põhjalikult uuritud klaassüsiniku pinnale kovalentselt seotud antrakinooni elektrokeemilist käitumist hapniku redutseerumisel. Antrakinooniga modifitseerimine vähendas eellaine voolu ja teise laine alas esines katalüütiline efekt. Blokeerimise efekti detailsemaks uurimiseks modifitseeriti käesolevas töös klaassüsiniku pind mitmesuguste inertsete modifikaatoritega.

Arüülkilede blokeerivaid omadusi iseloomustati ka heksatsüanoferraat(III)iooni redutseerumise ja dopamiini anoodse oksüdeerumise andmete alusel.

Esmakordselt uuriti hapniku redutseerumist antrakinooni ja fenüülsegakilega modifitseeritud klaassüsinikelektroodil.

Uuriti pinna eeltötlusmeetodite mõju hapniku redutseerumisprotsessile ja selleks töödeldi klaassüsinikelektroode naatriumtetravesinikboraadiga. Nikkelelektroodide korral kasutati lisaks tavalisele pinna mehaanilisele poleerimisele veel pinna keemilist poleerimist.

Elektroodide pinna modifitseerimiseks kasutati diasooniumisoola redutseerumise meetodit. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi tsüklilise voltamperomeetria, pöörleva ketaselektroodi ja lineaarse laotusega voltamperomeetria meetoditel.

1. Kirjanduse ülevaade

Käesoleval ajal on kasutusel suhteliselt vähe meetodeid, millega on võimalik saada tugevat sidet süsinikmaterjalide, metallide ning pooljuhtide ja orgaanilise aine kile vahel. Vajadus selle järele on aga suur, näiteks meditsiinis (proteesid), sensorites, korrosiooni tõrjel jt valdkondades [1]. Modifitseeritud süsinikelektroodide elektrokatalüütilised omadused pakuvad samuti väga suurt huvi [2].

1.1. Süsinikelektroodide keemiline modifitseerimine

Süsinikmaterjalid erinevad metallidest mitmete elektrokeemias fundamentaalselt oluliste omaduste poolest. Esiteks on süsinikelektroodidel erinevad ja sageli anisotroopsed elektroonsed omadused, ulatudes ebakorrapärase grafiidi või klaassüsiniku olemuslikult metallilisest omadusest kuni kõrgorienteeritud pürolüütilise grafiidi poolmetallilisele käitumisele. Mitte ainult süsinikmaterjalid ei oma metallidest oluliselt erinevaid elektroonseid omadusi, vaid ka erinevad süsiniku tüübid erinevad üksteisest: piirpinna mahtuvuse, adsorptsiooniliste omaduste ja laenguülekanne kineetika poolest. Teiseks, süsinikmaterjalide pinnale võivad adsorbeeruda mitmesugused ained ja sellest tulenevalt kasutatakse aktiivsütt kui kommertsiaalset adsorbenti. Selle aluseks võib olla mittespetsiifiline füüsikaline adsorptsioon või spetsiifiline kemisorptsioon konkreetsetele pinna funktsionaalrühmadele. Kolmandaks, süsinikmaterjalid näitavad oma suure hulga funktsionaalrühmade ja pinna oksiididega rikkamat ja keerulisemat pinnakeemiat kui metallid. Süsinikelektroodide pind oksüdeerub sageli rakendatud potentsiaalil või õhus spontaanselt ja oksiidide teke on tavaliselt mittepöörduv. Neljandaks, süsinikelektroodid võivad moodustada tugeva kovalentse sideme pinna modifitseerijatega, olles seega atraktiivsed substraadid keemiliselt modifitseeritud elektroodide valmistamiseks. Viiendaks, olgugi et süsinikmaterjalide pinda saab elektrokeemiliselt oksüdeerida, on need reaktsioonid aeglasel võrreldes metallidega ja süsinikpinnad on suhteliselt inertsed elektrokeemilistes protsessides, andes laia potentsiaaliakna. Kõike eelnevat arvesse võttes muudavad need omadused süsiniku unikaalseks elektroodimaterjaliks, mille elektroonsed omadused on sarnased metallidele või poolmetallidele, aga pinna keemilised iseärasused tulenevad funktsionaalrühmade mitmekesisusest [2].

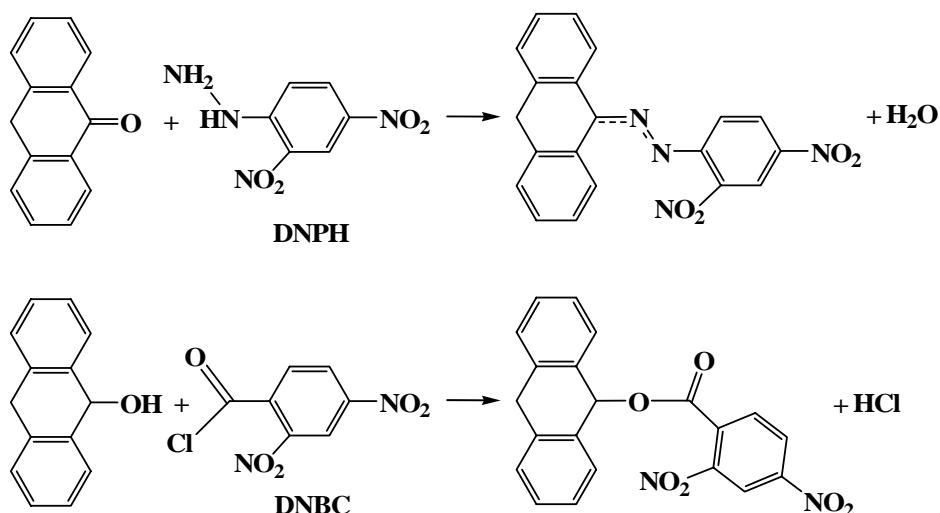
Süsinikelektroodide kasutamisel tuleb arvesse võtta kolme suurt muutujat, mis mõjutavad tema elektrokeemilist käitumist: elektroonsed omadused, pinna puhtus ja katalüütilised tsentrid. Elektroonsed omadused erinevad oluliselt kõrgorienteeritud pürolüütilisel grafiidil (HOPG), klaassüsinikul ja booriga dopeeritud teemandil. Elektroonsete seisundite tihedus võib omada olulist efekti elektronide ülekandekiirusele. Konkreetsemalt öeldes HOPG elektrood näitab välis-sfääri elektron ülekandekiirusi, mis on 2-4 suurusjärku madalamad kui klaassüsinikul. Pinna puhtus sõltub pinna ettevalmistamisest, eriti poleerimisest, termilisest töötlustest ja anoodsest töötlustest. Osadele välis-sfäärilistele süsteemidele nagu $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$, omavad pindkiled laenguülekande kiirusele väikest efekti, kuna elektronid võivad tunnelleeruda läbi õhukeste kilede. Teiste süsteemide jaoks on aga pinna katalüütilised tsentrid vajalikud ja lisatud pindkiled võivad oluliselt vähendada laenguülekande kiirusi. Ka pindoksiidid mõjutavad reageerimisvõimet, kuid on olemas meetodeid, mille abil saab vähendada pindoksiidide ulatust. Täielikult oksiidivaba süsinikmaterjali pind esineb vaid vaakumis.

Osaliselt tänu sp^2 süsiniku omadustele olla adsorptsiooni tsentriks ja tema võimele moodustada kovalentset sidet suure hulga materjalidega, on süsinikelektroodide jaoks välja töötatud mitmeid pinna modifitseerimise meetodeid. Neist erilise huvi all on meetodid, mis baseeruvad füüsikalisel ja keemilisel sorptsioonil, pinna oksüdatsioonil ja polümeerkile moodustumisel.

Kui rääkida elektroodi pinna modifitseerimisest, siis tuleb arvestada ka sellega, et peaaegu kõigi süsinikelektroodide pinnad on juba algselt “modifitseerunud” võrreldes puhta sp^2 süsiniku struktuuriga. Poleeritud pinna hapnik/süsinik atomaarne suhe on 8 – 15 % ja enamikel süsinikmaterjalide pindadel on füüsikalisel sorbeerunud lisandid. Soovimatut modifikatsiooni, mis kujutab endast okside jt adsorbaate, on võimalik mõnevõrra varieerida, kasutades erinevaid poleerimiskeskondi. Adsorbeerunud lisandite hulk sõltub oluliselt poleerimismaterjalidest. Sellised soovimatud pinna modifitseerumised võivad oluliselt mõjutada nende elektrokeemilist käitumist.

Spontaanne füüsikaline sorptsioon süsinikmaterjalidel on üsna tavaline, iseäranis suurte aromaatsete adsorbaatide korral. Näiteks on palju uuritud porfüriinide adsorptsiooni pürolüütilisel grafiidil ja klaassüsinikul, et katalüüsida hapniku redutseerumist. Antrakinoondisulfoonhape, ftalotsüaniinid ja metüleensinine moodustavad klaassüsiniku pinnale monokihi, mida on võimalik uurida Raman'i spektroskoopiaga [3]. Füüsikaline adsorptsioon on sageli piisavalt tugev selleks, et adsorbeerunud aine kile säiliks ka adsorbeerunud aine puudumisel lahuses.

Selleks, et modifitseerida süsinikelektroodi pinda või muuta selle elektrokeemilist käitumist on lisaks oksiididele ja lisanditele võimalik kemisorbeerida pinnale ka mitmesuguseid teisi ühendeid. Paljudel juhtudel toimub seandumine läbi olemasoleva oksiidide, kasutades eeter- või estersidet. Oksiidide pindtihedust on sageli parandatud enne kemisorptsiooni, kasutades hapniku plasmata või teisi vahendeid. Mõned näited kemisorptsioonist pindoksiididele on esitatud skeemil 1.



Skeem 1. Kaks modifitseerimisreaktsiooni pinna karbonüülsetele ja fenoolsetele rühmadele. DNPH tähistab dinitrofenüülhüdraasiini ja DNBC dinitrobensoüülkloriidi.

Kemosorptsiooni alla kuulub ka elektrokeemiline modifitseerimine, kuid sellest meetodist antakse põhjalikum ülevaade allpool.

1.2. Süsinikelektroodide elektrokeemiline modifitseerimine

Süsinikelektroodide pinna kovalentne modifitseerimine elektrokeemilisel teel on suhteliselt uus lähenemine. Esimene selleteemaline artikkel ilmus 1990. aastal Barbier jt poolt [4], kus kirjeldati elektrokeemiliselt saadud radikaali teket, mis andis kovalentse sideme süsinikmaterjali pinna ja modifikaatori vahel.

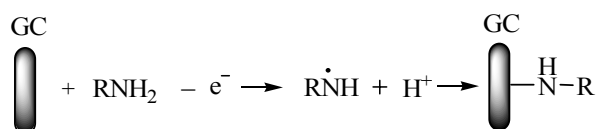
Süsinikmaterjalide pinna modifitseerimiseks on kasutatud nii oksüdatiivseid meetodeid, mis vajavad tugevaid oksüdeerijaid (näiteks lämmastikhape või permanganaat), kui ka elektrokeemilist oksüdatsiooni vesikeskkonnas hapniku juuresolekul. Kahjuks tekitavad need meetodid süsinikelektroodide pinnale mitmesuguseid funktsionaalrühmi, mille keemilist olemust ja pindkontsentratsiooni on väga raske kontrollida. Seetõttu pakuvad huvi elektrokeemilised meetodid, mis tagavad ainult kindlate funktsionaalrühmade

seondumise pinnaga. Sellel eesmärgil kasutatakse nii oksüdatsiooni- kui ka redutseerumismeetodeid [1,5].

1.2.1. Oksüdeerimismeetodid pinna modifitseerimisel

1.2.1.1. Primaarsete ja sekundaarsete amiinide oksüdeerimine aprotoones keskkonnas

Amiinide oksüdeerimine klaassüsinikelektroodil (kuid samuti süsinikkiul, plaatinal, p- või n-Si), viib RNH või RR'N rühmade tekkeni pinnal (see võib olla kas süsinikmaterjali, metalli või pooljuhi pind). Aprotoonseks keskkonnaks võib olla näiteks atsetonitril, mis sisaldab veevaba elektrolüüti. Seda meetodit on kasutatud süsinikkiudude modifitseerimiseks ω-diamiinidega [1,5].



Skeem 2. Amiini elektrosadestamine klaassüsinikule

Amiinide anoodse oksüdeerumisega sarnasel teel on happelises vesikeskkonnas võimalik kinnitada kõrgetel positiivsetel potentsiaalidel pinnale alkohole (ROH), et saada *süsinik-OR* modifitseeritud pindasid. Samuti on sellisel teel seondatud ka glükoole [6].

1.2.1.2. Karboksülaatide anoodne oksüdatsioon

Karboksülaatide (RCOO⁻) elektrokeemiline oksüdatsioon – tuntud ka kui Kolbe reaktsioon – on üks vanimaid elektroorgaanilisi reaktsioone ning selle abil on võimalik saada R-R dimeere. Kui karboksülaatide oksüdeerimine viia läbi klaassüsinikul või kõrgorienteeritud pürolüütilisel grafiidil, siis pind derivatiseeritakse *süsinik-R* -ks [1]. Välja on pakutud järgmine reaktsiooniskeem [7]:



Arüülatsetaadi $\text{ArCH}_2\text{COO}^-$ oksüdeerumisel toimub CO_2 elimineerimine, andes arüülmetüülradikaali ArCH_2^\bullet . Arüülradikaali tekke potentsiaalil võib saadud radikaal edasi oksüdeeruda andes vastava karbokatiooni, mis reageerib süsinikelektroodi pinnaga andes C-C sideme, mis viib RCH_2 rühmade pinnale kinnitumiseni. Modifitseerimine kõrgetel positiivsetel potentsiaalidel võib anda umbes 5 korda parema pinna kattuvuse võrreldes protsessi läbiviimisega madalatel potentsiaalidel. Reaktsioon leiab aset klaassüsinikul, kuid samuti ka HOPG-l. XPS ja CV mõõtmised näitavad, et valminud kiled on vastupidavad pesemisele ja ultrahelivannis töötlemisele erinevates solventides, ning see viitab tugevalt kinnitunud kilele. On näidatud, et kui viia elektroodi potentsiaal sellisele väärtuseni, kus seondunud rühmad oksüdeeruvad, võime sellisel teel puhastada pinna seondunud rühmadest [1,5].

1.2.2. Redutseerimismeetodid pinna modifitseerimisel

On olemas kaks põhilist meetodit, mille kasutamisel on võimalik saada tugevat sidet metalli pinna ja orgaanilise aine vahel. Esimene neist, mis on alles hiljuti välja pakutud, kujutab endast elektrokeemilist vinüülühendite $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$ reduktsiooni aprotoonses keskkonnas [8,9] mis viib *metall*-polümeer struktuuri tekkeni. Mitmetele metallidele (Ni, Fe,...) on võimalik kovalentselt seondada õhuke (~10 nm) polümeerne kile. Teiseks meetodiks on diasooniumisoolade redutseerimine ning seda käsitlebki suurem osa käesolevast ülevaatest [1,5,10].

Arüüldiasooniumisoolade redutseerumise meetodit on edukalt kasutatud nii süsinikmaterjalide, metallide kui ka pooljuhtide korral. Meetod on põhimõttelt lihtne: diasooniumisool ArN_2^+ ($c \approx 1\text{-}10 \text{ mM}$) lahustatakse aprotoonses lahustis koos elektrolüüdiga (ACN + 0,1 M TBABF₄) või happelises vesikeskkonnas (näiteks 0,1 M H₂SO₄) ning redutseeritakse elektrokeemiliselt, kasutades modifitseeritavat pinda katoodina. Katoodi potentsiaal rakendatakse potentsiostaadi abil ja potentsiaali väärtus peaks ühtima diasooniumisoola voltamperomeetrilise piigiga või võiks olla sellest natuke katoodsem (negatiivsem). Sellel potentsiaalil hoitakse elektroodi erineva ajavahemiku vältel (mõnest sekundist - minutiteni). Peale põhjalikku elektroodi loputamist ultrahelivannis, et eraldada füüsikaliselt adsorbeerunud aine, on võimalik uurida pinda mitmete erinevate meetoditega, millest tuleb lähemalt juttu töö järgnevatel osades.

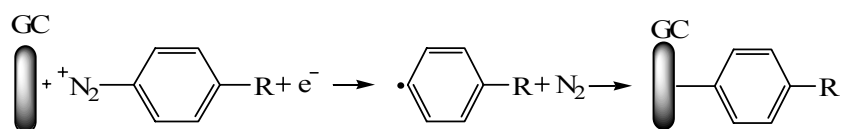
Üheks suurimaks miinuseks selle modifitseerimismeetodi kasutamisel on arüüldiasooniumisoolade süntees. Õnneks on diasooniumisoolad ($\text{ArN}_2^+\text{BF}_4^-$) kiiresti ja kergelt valmistatavad üheetapilisel sünteesil paljudest aromaatsetest amiinidest. Sünteesimeetodid on väljatöötatud rohkem kui pool sajandit tagasi ja standardprotseduure võib leida praktilise orgaanilise keemia sünteesiraamatutest. Tetrafluoroboraadid on eriti soovitatavad, kuna nad on stabiilsed ja puudub plahvatusoht (kuumutamisel läbivad Balz-Schiemanni reaktsiooni ja tekib fluoroarüülühend). Lahuse pool-iga aprotoonses või happelises keskkonnas on kuni 5 päeva, kuid diasooniumisoolad ei ole stabiilsed, kui lahuse $\text{pH} \approx 2-3$.

Sellele meetodile on iseloomulik sünteesi meetodi paindlikkus, kuna see võimaldab siduda erinevaid rühmasid algse aromaatses amiiniga. On võimalik saada väga erinevate funktsionaalrühmadega modifitseeritud pindasid, näiteks alküül-, halogenoalküül-, perfluoroalküül-, karboksüül-, ester-, tsüaniid-, halogeen-, nitro-, alkohol-, tiol- jt rühmade ja veel keerulisemate struktuuridega, nagu polüaromaatsete ja kolmiksidemetega ühenditega modifitseeritud pinnad [1]. Selle meetodiga on modifitseeritud suur hulk materjale: süsinikmaterjalid (GC, HOPG, pürolüüsitud fotoresisti kile, pürolüüsitud teflon, süsinikkiud, suurepinnaline süsinikpulber, süsiniku nanotorud ja booriga dopeeritud teemant), pooljuhid (Si, GaAs) ja metallid (kaasa arvatud väärismetallid, nagu Au ja Pt). Erinevalt paljudest eelpoolmainitud meetoditest, põhineb see meetod redutseerival elektrolüüsil ja seetõttu saab seda kasutada oksüdeerivate substraatide (nagu Fe, Zn, Ni, Co, Cu, Pd) korral. Edasisest selgub, et diasooniumisoola redutseerumine leiab aset juba väga madalatel katoodsetel potentsiaalidel ja isegi kergelt redutseeruvaid funktsionaalrühmi (näiteks nitrorühmad) võib kasutada asendajatena, samal põhjusel ei ole hädavajalik hapniku eemaldamine lahusest. Nagu ülalpool öeldud, reaktsiooni on võimalik läbi viia minutitega. Need erinevad karakteristikud muudavad meetodi atraktiivseks erinevate pindade modifitseerimisel ning erinevate funktsionaalrühmade kasutamisel. Hiljutised tööd on näidanud, et pindasid on võimalik derivatiseerida ka ilma „elektrokeemiata“, st lihtsalt materjali diasooniumisoola lahusesse sukeldamise teel [1].

1.2.3. Diasooniumisoolade elektrokeemilise redutseerumise mehhanism

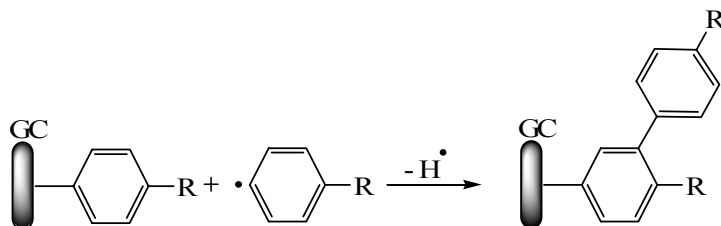
Arüüldiasooniumisoolade seundumine süsinikelektroodidele läbi ühe-elektronilise redutseerumise on kaheastmeline protsess [11]. Diasooniumkatioon (ArN_2^+) redutseeritakse ja tekkinud arüülradikaal (Ar^\cdot) reageerib süsiniku pind-aatomitega, andes

tugeva kovalentse (C-C) sideme. Seda soodustab diasooniumsoola katiooni adsorptsioon enne redutseerumist ja suhteliselt positiivne redutseerumispotentsiaal. Radikaalid edasi ei redutseeru ja mitte kõik radikaalid ei seonu pinnaga, vaid osa neist difundeerub lahusesse. Pinna modifitseerumine läbi diasooniumisoolade redutseerumise on näidatud skeemil 3. Läbi selle protseduuri tekib kovalentselt seondunud monokiht:



Skeem 3. Arüüldiasooniumisoolade elektrokeemiline seondamine klaassüsinikule [11]

Hilisemad uuringud on tõestanud, et võivad moodustuda ka arüülmodifikaatori polükihid, mille korral elektrokeemiliselt genereeritud radikaalid seonduvad juba pinnal oleva arüülrühmaga. Polükihi teke on toodud skeemil 4.



Skeem 4. Polükihi tekkimise skeem diasooniumisoolade redutseerumisel [11].

Selleks, et teha kindlaks, kas tegemist on monokihi või polükihi moodustumisega, tuleks mõõta kilepaksus. Kõige sagedamini on sellel eesmärgil kasutatud AFM ja XPS eksperimente ning funktsionaalrühmade pindkontsentratsiooni Γ määramist (tsükliliste voltamperogrammide, Ramani ja RBS signaali alusel). Siinkohal peaks mainima, et Γ väärtust võib interpreteerida mitmeti, eeldades, või mitte, arüülrühmade tihedaimat pakitust. Antud Γ väärtusel, mida kompaktsem on arüülkile, seda õhem ta on ja vastupidi, mida disperseeritumalt on arüülrühmad, seda paksem on kile. Tihedalt pakitud fenüülrühmade monokihi teoreetilist pindkontsentratsiooni väärtust on võimalik hõlpsalt hinnata erinevate molekulaarsete mudelite abil: $\Gamma_{ph} = 1,35 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ [1].

Näib, et teatud juhtudel on võimalik kasvatada ja kontrollida kile paksust, hoides konstantsena modifitseerimiseks kuluvat laengut (vaatamata sellele, et reaktsiooni saagis ei ole ühtne ja võib varieeruda ühelt substraadilt teisele). Poleeritud klaassüsinikelektroodile moodustunud arüülkile struktuur ja paksus sõltuvad sadestamiseks kulunud ajast. Kui elektrosadestamine viia läbi kindlal potentsiaalil, siis kile paksust ja

karedust on modifitseerimisel võimalik mõjutada läbi kolme parameetri: elektrolüüsi aeg, elektrosadestamise potentsiaal ja diasooniumisoola kontsentratsioon. Tuleks lisada, et modifitseerimise tingimused varieeruvad erinevate tööde korral ja seetõttu on väga raske võrrelda saadud tulemusi. Võrdlust teeb omakorda keerulisemaks võimalus, et arüülkiled erinevatel substraatidel (erinevad süsinikmaterjalid erinevad üksteisest pinna struktuuri ja reaktsioonivõime poolest) annavad erinevaid tulemusi.

Kasutades infrapunapeegeldumis-neeldumisspektroskoopiat ja aatomjõumikroskoopiat on näidatud, et diasooniumsoolade redutseerimine viib polükihi tekkeni klaassüsinikul kui kasutada teatud tingimusi: nimelt, pikka sadestamis aega (10-30 min.) [12].

4-dietüülaminofenüülrühmade (0,5 mM lahuses) polükihi teket HOPG-1 on põhjalikult uuritud pinna modifitseerimise ajal aatomjõumikroskoobi abil (peale 1 kuni 5 tsükli – 0,1 ja – 0,9 V/SCE vahel). Esmast nukleatsiooni täheldati pinna lõhedes, kus tekkisid $\approx 1,5$ nm kõrgused “mügarad”, sellele järgnes nukleatsioon tasandi defektidel, kuhu molekulid kobaratesse kogunesid, mille kõrgused varieerusid 0,7 – 2,5 nm (ca 1 – 4 arüülrühma kõrgused, kus ühe nitrofenüülrühma paksus on 0,71 nm). Kasutades 5 mM kontsentratsiooniga diasooniumsoola lahust, tõusis moodustunud “mügarike” kõrgus 5-15 nm-ni. Kihi kasv tasanditel jätkus nende saarte suurenedes. Peale 5-ndat tsükli esines ühtlane kiht üle tasandi, kus esialgsete “mügarike” kõrgus oli kasvanud kuni 8 nm. Selliselt saadud andmed arüülkile AFM või STM kujutistelt erinevad oluliselt monokihi voltamperogrammi piikide aluse laengu integreerimisel saadud tulemustest. Selle probleemi lahenduseks võrdles Downard 4-nitrofenüülrühmade pindkontsentratsiooni (mõõdetud voltamperogrammi piikide aluse laengu integreerimisel) ja kile paksust (saadi AFM mõõtmistest) [13]. Erineva elektrolüüsi ajaga moodustunud kilede uurimisel leiti, et esineb lineaarne sõltuvus I ja kihi paksuse d vahel. Samuti ideaalsele, tihedalt pakitud monokihile vastava pindkontsentratsiooni eksperimentaalsel määramisel oli arüülkihi paksus ligi nelja arüülrühma kõrgune. Sellest järeldati, et saadud arüülkile kompaktsus oli ainult 21 % ideaalsest, tihedalt pakitud monokihist.

4-nitrofenüüli kilesid (sadestamine 2 mM lahusest, 300 mV voltamperomeetrisest piigist katoodsemal potentsiaalil, 300 s) on uuritud ka mitmetel metallidel (Au, Pt, Ni, Cu, Zn) AFM, XPS ja RBS meetoditega [14]. Erinevatel meetoditel saadi ka võrreldav kihi paksus: 6-10 fenüülrühma kõrgune kile. Täheldati küll väljaulatuvaid “mügarikke” nagu süsinikelektroodidelgi, kuid saadud kiled olid palju homogeensemad, kui elektroode poleeriti vahetult enne modifitseerimist hapnikuvabas keskkonnas.

Ei ole ootuspärane, et läbi elektrosadestamise mikroskoopiliselt karedale klaassüsiniku pinnale oleks võimalik sadestada korrapärane monokiht [5], küll aga on seda saavutatud pürolüüsitud fotoresistil McCreery jt poolt peale ühte voltamperomeetrist tsüklit ($0,2 \div -0,4$ V/SCE) 1 mM erinevate diasooniumisooladega nagu stilbeen või bifenuül jne. Monokihi olemasolu ja paksust määrati AFM meetodiga. Väga huvitav tulemus on saadud Allongue poolt, kellel õnnestus saada Si(111) tahul korrapärane monokiht, kontrollides sealjuures vooluhulka ja valides elektrolüüsi potentsiaaliks diasooniumisoola redutseerumispotentsiaali [15].

Selle osa kokkuvõtteks võib öelda, et erinevad uuringud on näidanud, et kontrollides erinevaid parameetreid on võimalik (laeng ja kontsentratsioon või potentsiaal, aeg ja kontsentratsioon) saada kas monokiht või polükiht. Tuleks ka meeles pidada, et erinevad substraadid ei ole võrdväärsed ja et monokihi tekkimine, mis on võimalik pürolüüsitud fotoresistil ja Si(111) tahul ei pruugi õnnestuda teistel substraatidel. Näiteks on saadud väga erinevad kilede kasvukiirused HOPG substraadi servadel ja tasanditel. Klaassüsinik on korrapäratu struktuuriga materjal ja orgaaniliste kilede kasv selle materjali pinnal on üsna erinev võrreldes sellega, mis toimub HOPG tasanditel [1].

1.3. Metallelektroodide elektrokeemiline modifitseerimine

Orgaaniliste kilede kinnitamine metalli pinnale on oluline protsess, mis lubab kaitsta metalli pinda keskkonnast ning annab pinnale erilisi omadusi. Tugev seondumine orgaanilise aine kile ja metalli vahel on saavutatud kas otse metalliga või siis läbi oksiidikihi [16]. Näiteks alkaansilaanide monokihid on väga stabiilsed alumiiniumoksiididel. Trikloro- või trialkoksü-silaani rühmad moodustavad kovalentse sideme pinna -OH rühmadega. Mis puutub otseselt metallile kinnitumisse, siis spontaanselt tekkinud monokihtidest on üks populaarsemaid näiteid alkaantioolid kulla pinnal. Selle meetodi populaarsus peitub tema lihtsuses (sukeldades kulla lahjendatud tioli lahusesse). Meetodi puuduseks on see, et tekkinud Au-S side on siiski nõrk ($\Delta G_{\text{ads}} = -21$ kJ mol⁻¹, vaadeldud oktaantiooli adsorptsiooni heksaanis) [1] ja Au-S sideme nõrkusest tingitud ebastabiilsus redutseerivatel potentsiaalidel põhjustab kile desorptsiooni. Spontaanselt tekkinud tioli monokihte on saadud veel vasel [17], hõbedal ja elavhõbedal [18]. Huvitavat ja väga efektiivset polümeeride rauale sadestamise meetodit on kirjeldatud Van Alsteni poolt [19], millega on võimalik sadestada spontaanselt alküül- α - ω -bisfosforhapet

tavalistele tööstuses kasutatavatele metallidele. Sellel meetodil saadi ioonseid sidemeid vaba fosfonaadi, Zn^{2+} ja karboksüül-terminaalrühmaga tetrafluoroetüleeniga vahel.

Polümeeride otsene kinnitamine metalli pinnale on võimalik läbi elektrokeemiliste meetodite. Aktiveeritud vinüülsete monomeeride elektrokeemiline redutseerimine metallil (Ni, Fe jne) viib kovalentselt seondunud polümeeri tekkimisele metalli pinnal [8,9]. Diamiinide, nagu 2-pürrolidoon, elektrooküdatsioon metallelektroodidel (plaatina, kuld või alumiinium) annab polüetüleenimiini kile [20]. Sarnaselt süsinikmaterjalidele (klaassüsinik, süsinikkiud, HOPG), on diasooniumsoolade redutseerimist kasutatud ka raua pinnal [21], kus on võimalik jälgida arüülrühmade kinnitumist substraadile. Arüülkile seondumine rauale on kindlaks tehtud tsüklilise voltamperomeetria, infrapuna spektroskoopia, Rutherfordi hajumise spektroskoopia, röntgenfotoelektronspektroskoopia ja mahtuvuse mõõtmistega. Arüülrühmade seondumist on täheldatud ka hüdrogeenitud Si(111) pinnal, kus arüülrühm vahetab välja Si aatomi küljes oleva vesiniku. Hüdrogeenitud silikooni SiH side ei ole väga tugev ($D^{\circ}(\text{SiH}) \approx 330\text{-}380 \text{ kJ mol}^{-1}$) võrreldes C-H sidemega ($C_{\text{aromaatne}}\text{-H} = 460 \text{ kJ mol}^{-1}$) ja seetõttu on lihtsam derivatiseerida hüdrogeenitud räni kui hüdrogeenitud süsinikku. On olemas suur hulk termilisi, keemilisi, elektrokeemilisi ja fotokeemilisi meetodeid, et saada modifitseeritud poorset räni. Nende meetodite hulgas on fotokeemilised, termilised või termilised alkeenide aktivatsioonid, fotokeemilised või mehaanilised alküül halogeniidide aktivatsioonid, elektrokeemiline Grinardi reagentide aktivatsioon. Nende reaktsioonide kaudu on võimalik saada **Si-R** pindasid, kus R on alküülahel erisuguste terminaalsete rühmadega [1].

Arüüldiasooniumi redutseerumise meetodit on rakendatud ka mitmesuguste mittevääris- ja väärismetallide pindade modifitseerimiseks (Co, Ni, Cu, Zn, Pt [22] ja Au [23]) [14]. Arüülkilede kinnitumise mehhanism metalli pinnale läbi arüüldiasooniumisoola redutseerumise on sarnane klaassüsiniku pinnale sadestamisele, mis on näidatud skeemil 3 ja 4. Spontaanne modifitseerumine võib toimuda aprotoonses keskkonnas mitte ainult süsinikmaterjalidel, vaid ka vasel, raual, tsingil, palladiumil ja pooljuhtidel (Si ja GaAs) [24]. Veelgi enam, McCreery ja Hurley on näidanud, et spontaanne sadenemine vasele ja alumiiniumsulamitele võib toimuda ka happelises vesikeskkonnas [25].

1.4. Arüülkilede uurimise meetodid

Elektrokeemilisi meetodeid on kasutatud pinna modifitseerimiseks orgaaniliste rühmadega, kuid neid kasutatakse ka juba pinnale seondunud orgaaniliste elektroaktiivsete rühmade iseloomustamiseks. Selleks on väga sobilikud näiteks nitrofenüüli rühmad. Pärast pinna modifitseerimist 4-nitrofenüüldiasooniumsoola redutseerumisel ja peale põhjalikku pesemist ning töötlemist ultrahelivannis, viiakse elektrod lahusesse, mis sisaldab ainult solventi ja foonelektrolüüti (ACN + 0,1 M TBABF₄). Sellises lahuses on võimalik jälgida pinnaga seotud nitrofenüüli voltamperomeetrilist signaali. Aprotoonses keskkonnas on lahuses olev nitrobenseen pöörduvalt redutseeritud ühe-elektronilisel protsessil stabiilseks radikaal-aniooniks üsna madalal katoodsel potentsiaalil ($E = -1,20$ V/SCE) ja seetõttu on lihtne jälgida pinnale kinnitunud 4-nitrofenüüli rühmi [1]. 4-nitrofenüüli rühmade pöörduv voltamperogrammi piik asub samal potentsiaalil ($E = -1,17$ V/SCE) nagu nitrobenseeni oma. Sellel voltamperogrammil asuvad katoodne ja anoodne piik samal potentsiaalil (andes voltamperogrammile sümmeetrilise kuju) näidates, et kilel toimuva redoksprotsessi käigus aine ei difundeeru elektrodile ega sealt ära, vaid on seondunud pinnaga. Demonstreerimaks orgaanilise aine kihi olemasolu elektroodi pinnal, on kasutatud ka teisi elektrokeemiliselt aktiivseid rühmi: 4-bromofenüül, 4-tsüanofenüül, 4-fenüülasobenseen, naftüül, antrakinoon ja 4-bensoüülfenüül [26].

Infrapunapeegeldumis-neeldumisspektroskoopiat kasutatakse pinna funktsionaalrühmade identifitseerimiseks. Jällegi on nitrorühm väga hea pinna iseloomustaja, oma kahe tugeva piigiga ≈ 1530 ja 1350 cm⁻¹ (antisümmeetriline ja sümmeetriline väljavenitatus). Infrapuna kiirtevihk, mis peegeldub pinnalt on polariseeritud risti ja spektris domineerivad vibratsioonilised seisundid, mille komponendid on risti pinnal olevate rühmadega ja selle meetodiga saadud andmetest on võimalik kindlaks määrata molekulide orientatsiooni pinnal. Selle meetodi kvantitatiivne kasutamine peaks võimaldama määrata täpset arüülkile struktuuri. Orgaanika kilede uurimiseks on kasutatud ka Raman spektroskoopiat, mille piikide integreerimine võimaldab kindlaks määrata näiteks nitrofenüülrühmade pindkontsentratsiooni [27]. Selle meetodiga on võimalik jälgida ka nitro-rühmade redutseerumist.

Röntgenfotoelektronspektroskoopia on kindlasti üks enimkasutatavamaid meetodeid modifitseeritud pinna iseloomustamiseks. Jällegi on enimuuritud nitrofenüülrühm, kuid on

uuritud ka teisigi rühmi, nagu F-, Br-, I-, C₆F₁₃- ja HOOC-C₆H₅- rühmad. Pindkihi aatomitelt saadud signaali töötlemine võimaldab hinnata ka orgaanilise aine kile paksust.

Rutherfordi hajumise spektroskoopia on meetod, mis mõõdab pinna aatomitelt tagasi hajunud ⁴He⁺ ionide energiat, võimaldades jälgida Br- ja I- aatomite kohalolu vastavate diasooniumsoolade ioone [14,26]. See on kvantitatiivne meetod ja selle meetodiga on võimalik kindlaks määrata raskete aatomite hulka pinnal, seega pindkontsentratsiooni.

Aatomjõumikroskoobi ja skaneeriva tunnelmikroskoobi abil saadud pildid on kile tekke, tema erineva paksuse ja pinna kareduse (sõltub sadestamise tingimustest) selgeks tõestuseks [1]. Aatomjõumikroskoopiat peetakse orgaanilise aine kilede paksuse mõõtmisel teistest meetoditest oluliselt paremaks.

1.5. Arüülkilede blokeeriv toime mitmesugustele redoksprotsessidele

Õhukesi orgaanilise aine kilesid elektrodide pinnal on laialdaselt kasutatud piirpinna laenguülekande fundamentaaluuringutes ja samuti elektroanalüütilistel eesmärkidel kasutatavate sensorite uuringutel. Mõlema rakenduse jaoks on väga olulised kile blokeerivad omadused.

Laenguülekande uuringute eelduseks on kile toimimine isoleeriva materjalina, mis säilitab ühtlase vahemaa redokstsentri ja elektroodi vahel. Analüütilised rakendused eeldavad, et kilel oleksid selektiivsed blokeerivad omadused, mis akumulereib soovitud analüüdi, tõrjub segavaid aineid, soosib soovitud analüüdi laenguülekannet suuremal määral või segavatest ainetest teisel potentsiaalil [28]. Lisaks on sageli vajalik signaali võimendamine madalakontsentratsiooniliste redoksaktiivsete ainete detekteerimiseks. Selleks, et parandada signaalide detekteerimispiirkonda, on kasutatud lähenemisi, mille korral detektorelektroodid modifitseeritakse polümeersete katete ja iseeneslikult assotsieerunud monokihtidega. Need strateegiad baseeruvad üldiselt analüüdi eelkontsentreerimisel, kilede hüdrofoobsetel/hüdrofiilsetel omadustel ja laengu diskrimineerimisel õhukesel orgaanilise aine kilel, et täiustada detekteerimise selektiivsust ja/või tundlikkust [29].

Mitmeid uuringuid on näidanud, et diasooniumisoola redutseerimisel saadud monokihid mõjutavad piirpinnal toimuvat laenguülekande kiirust. 4-fenüülatsetaadi ja 4-karboksüfenüüli monokihid omavad blokeerivaid omadusi, mida võib selgitada arvestades monomolekulaarsekile ja redokspaari laengut. Teisest küljest 4-nitrofenüülrühmaga modifitseeritud elektrodide blokeerivatest omadused on raske aru saada, kui võrrelda erinevate uuringute tulemusi.

Hilisemad tööd on näidanud, et erinevad kile valmistamise tingimused põhjustavad märgatava erinevuse kile käitumises. On uuritud kloorpromasiini oksüdeerimist 7 erineva neutraalse monokihiga modifitseeritud klaassüsinikul. Tulemustest selgus, et laenguülekanne kiiruskonstandi (k^0) logaritmi ja monokihi paksuse (d) vahel on lineaarne sõltuvus. Monokihi paksused arvutati eeldades, et fenüülrühmad on risti elektroodi pinna suhtes. Pakuti välja, et $\ln k^0$ vs d graafiku lineaarsus osutab sellele, et kompaktnel kilel tagab konstantse eraldatuse GC pinna ja lahuses oleva kloorpromasiini vahel. Selleks uuringuks kasutati fenüülkilet, kuna see peaks moodustama väga hüdrofoobse pinna, võimendades indikaator-monokihti hüdrofoobset interaktsiooni. Fenüülkile on ka kõige õhem kile, mida on võimalik saada kasutades arüüldiasoonium soolaga modifitseerimist.

Et uurida blokeeriva kile selektiivsust, on vaja elektroodi modifitseerida kilega, mis osades lahustes tugevalt blokeeriks laenguülekanne reaktsioone, kuid teistes mitte. On näidatud, et diasooniumsoolade elektrosadestamise teel saadud pindkontsentratsioon ja blokeerivad omadused sõltuvad kile tekitamiseks kasutatud potentsiaalidest [30].

Ühes äärmuses võiks sadestatud orgaanilise aine kile olla ideaalselt orienteeritud ja kompaktnel, moodustades ühtlase paksusega kile, läbi mille toimub elektronide ülekandmine. Teine võimalus on, et kile on hästi orienteeritud, aga temas on ühtlase jaotusega mikroskoopilisi „nõela-auke“, mis on väikesed võrreldes difusioonikihi paksusega. Läbi nende aukude saab lahus olla otseses kontaktis elektroodiga. Kolmas võimalus on, et monokiht on korrapäratu koos mikroskoopiliste „nõela-aukude“ ja defektidega ning kile on õhem kui selle ideaalne paksus (kui fenüülrühmad ei ole pinnaga risti jne). Defektsetes kohtades saab lahusti pinnale küll lähemale, kuid ei ole otseses kontaktis elektroodi pinnaga. Kirjanduses toodud eksperimentaalsed tulemused näitavad, et fenüüli monokihid ei ole kompaktsed ega korrapärased. On demonstreeritud, et konstantse elektrolüüsi aja korral pindkontsentratsioon kasvab, kui modifitseerimise potentsiaal on negatiivsem, kuid iga potentsiaali juures lõpeb kile moodustumine täitumisastmel alla 1 monokihi. On vähe tõenaoline, et mikroskoopiliselt karedal klaassüsiniku pinnal võiks tekkida korrapärane monokiht [5].

Arüülkilede uurimiseks ja iseloomustamiseks on kasutatud mitmeid redokspaare, mille valik baseerub hüdrofoobsuse vahemikul ja molekuli suurustel. Kloorpromasiin; FcOH, 4-metüülkatehool, $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ ja MV^{2+} on suhteliselt hüdrofoobsed võrreldes $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, IrCl_6^{2-} ja $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ioonidega. $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, IrCl_6^{2-} ja $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ keskmised läbimõõdud on sarnased ($\sim 6,0 \pm 0,5 \text{ \AA}$). Sarnastel uuringutel kasutatud hüdrofoobsete molekulide suurused

varieeruvad vahemikus, alustades üsna suure $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ (läbimõõt $\sim 14 \text{ \AA}$) kuni väikeste ioonideni FcOH (läbimõõt $\sim 4,5 \text{ \AA}$).

Arüülkile monokihi blokeerumisomadused sõltuvad redokspaarist. Benseendiasooniumisoola monokiht surub tugevalt alla $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, IrCl_6^{2-} ja $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ laenguülekande ja teisest küljest ei paista omavat mitte mingisugust efekti $\text{MV}^{+/0}$ laenguülekandele. Eeldades lihtsustatult, et monokiht sisaldab defekte kuid mitte mikroskoopilisi „nõela-auke“ ja et laenguülekanne leiab aset läbi monokihi keskmise paksusega d , siis sadestunud kiht peaks mõjutama laenguülekande vaadeldavat kiiruskonstanti vastavalt valemile (1). β on tunnelleerumise parameeter, mis sõltub monokihi keemilisest olemusest, k^0 on heterogeense laenguülekande kiiruskonstant poleeritud klaassüsinikul ja $k^0_{\text{vaadeldav}}$ on vaadeldav kiiruskonstant modifitseeritud elektroodil.

$$k^0_{\text{vaadeldav}} = k^0 \exp(-\beta d) \quad (1)$$

Sellise süsteemi jaoks võib anda ainult umbkaudseid oletusi β ja d väärtuste jaoks. Ideaalselt kompaktses fenüülmonokihi korral peaks β väärtus olema $0,2 \text{ \AA}^{-1}$. Kuna tegelikult monokihis täielikku täituvust ei saavutata, siis β väärtus on tõenäoliselt alahinnatud [28]. Hüdrofoobsed/hüdrofiilsed interaktsioonid redokspaaride ja monokile pinna vahel võivad mõjutada laenguülekande kiirust [28].

Belanger'i tööühm on võrrelnud 4-karboksüfenüül- ja 4-nitrofenüülühmadega modifitseeritud klaassüsinikelektroode [31,32]. Atsetonitriilis modifitseeritud elektroodide foonivoolud on väga väikesed, mis viitab kompaksete, halvasti solvateeritud kilede moodustumisele elektroodidel. Sellised kile struktuurid selgitaksid mõlema kile väga häid blokeerimisomadusi ferrotseenile ja $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ioonidele. Vesikeskkonnas peaks 4-karboksüfenüülkile olema neutraalne madalatel pH-del ja pH kasvades tekib negatiivne laeng. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ja $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ redokspaaride uuringud kinnitavad neid muutusi pinnalaengutes ja hüdrofoobsuses. 4-nitrofenüülkile hüdrofoobsuse alusel selgitati hüdrofiilsete indikaatorite blokeerimist, kuid hüdrokinooni (hüdrofoobne analüüt) blokeerumine tuli teatava üllatusena. Pakuti välja, et väga head blokeerumisomadused võivad olla põhjustatud 4-nitrofenüülkile suuremast paksusest või tihedusest võrreldes 4-karboksüfenüülkilega. Oma järgmises töös pakkusid nad välja võimaluse, et pinna modifitseerimine muudab klaassüsiniku elektroonseid omadusi, mis viib laenguülekande aeglustumisele [32]. Lihtsaim seletus võiks peituda modifitseeritud elektroodi kaksikkihi

struktuuris, redoks-indikaatori laeng ja solvatatsiooni efektid võivad toimida laenguülekanne kiiruse vähendajatena.

Peale nitrorühma redutseerumist NH_2 / NHOH / NO funktsionaalrühmadeks olid blokeerumisomadused $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ja hüdrokiinoni suhtes heas kooskõlas suurenenud hüdrofiilsuse ja positiivse pinnalaenguga (läbi protoneerumise). Blokeerimise efekt muutub märgatavalt isegi siis, kui nitro-rühmade reduktsioon on mittetäielik [5].

On täheldatud, et blokeerimise efekt suureneb (I_{rel} väheneb), kui modifitseerimisel rakendatud potentsiaal on rohkem negatiivne ja kui pikendada redutseerimise aega. Sellist trendi on täheldatud kõikide sadestatud kilede korral ja see demonstreerib, et esiteks uuritud aja jooksul elektroreduktsioonil kihi kasv ei ole iseeneslikult limiteeritud, ja teiseks, et on teataval määral võimalik reguleerida kihi paksust, kontrollides kahte diasooniumsoola redutseerimise parameetrit: rakendatud potentsiaali ja redutseerimise aega. Samas ei ole ka selget korrelatsiooni pinna täituvuse ja pinna blokeeriva käitumise vahel, kuna mitmed lisafaktorid nagu näiteks kile hüdrofoobsus võib mängida olulist rolli ja mõjutada vaadeldud elektrokeemilist käitumist [31].

Kuna arüüldiasooniumsoolade monokihte peetakse laenguülekanne suhtes "blokeerivateks", siis kerkib üles keskne küsimus: Kuidas saavad tekkida polükihid?

Et redutseerida diasooniumiioone lahuses, peale esimese monokihi pinnale sadestamist, peab toimuma elektronide transport läbi monokihi. Tunnelleerumine võib olla efektiivne kuni ~2,0 nm paksuste kilede korral, kuid peaks olema oluliselt aeglasem paksemate kilede puhul. Kuna tunnelleerumist peetakse liiga aeglaseks, siis tõenäoline seletus polükihi tekkele on monokihi järsk juhtivaks muutumine alates teatud potentsiaalist, mida on täheldatud bifenüüli-, nitrobifenüüli- ja nitroasobenseeni monokihtide korral [33,34], kus elektronide sisestamine monokihti andis osaliselt juhtiva kile. Nitroasobenseeni puhul on uuritud ka elektronide killesse sisestamist spektroskoopiliselt ja on välja pakutud, et saadud nitroasobenseeni kile on märgatavalt madalama elektronide tunnelleerumise barjääriga. Seega on võimalik, et algne monokiht muutub piisavalt juhtivaks, et edasi redutseerida diasooniumkatioone ning saadud radikaalid atakeerivad olemasolevat monokihti ja moodustub polükiht.

1.6. Hapniku redutseerumine süsinikelektroodidel

Hapniku redutseerumine süsinikmaterjalidel toimub peamiselt peroksiidini. Viimase lagunemine ja redutseerumine lisanditest vabadel pindadel on väga aeglane [35].

Leeliselises lahuses on pürograafiidi ja klaassüsiniku hapnikuga redutseerumisel saadud Tafeli tõusud erinevad: -120 mV/dec ja -60 mV/dec. Selle põhjuseks tuuakse erinevad reaktsioonimehhanismid. Esmalt toimub mõlemal juhul hapniku molekuli adsorptsioon:



millele grafiidi puhul järgneb superoksiidradikaali moodustumine:



ja mitmes etapis toimuv disproportsioneerumisreaktsioon:



Kiirus on limiteeritud staadiumiga (V) [36].

Klaassüsiniku puhul on limiteerivaks staadiumiks (IX) [37].



Reaktsioonis (VIII) olevad lähteained ja saadused tähistavad erinevatel tsentritel adsorbeerunud superoksiidanioone.

Hapniku redutseerumise puhul on tähtsad süsinikelektroodi pinnal esinevad hapnikkuisaldavad funktsionaalrühmad. Elektroodi oksüdeerimisel nende kontsentratsioon kasvab, mis omakorda tõstab elektroodi katalüütilist aktiivsust [38,39]. On leitud, et kõrgetel ülepingetel leeliselises keskkonnas võib pürograafiidil toimuda ka HO_2^- edasine redutseerumine OH^- -ks [40].

Kõrgorienteeritud pürograafiitelektroode on hapniku redutseerumise uurimisel kasutatud järgmistes töödes: R. McCreery jt. [41], E. Yeager jt. [42], X. Chu ja K. Kinoshita [43].

Adsorptsioon pürograafiidil on tugevalt mõjutatud defektidest tema pinnal [41]. Värskest poleeritud pürograafiidi pinna keemiline ja elektrokeemiline oksüdatsioon suurendab aktiivsete tsentrite kontsentratsiooni [40].

Kõrgelt orienteeritud pürograafiitelektroodi (HOPG) korral on suured erinevused põhi- ja külgtasandi elektrokeemilistes omadustes. Võrreldes HOPG külgtasandiga on tema põhitasandil väike mahtuvus ja kõik tema valentsid on antud juhul täidetud. HOPG

külgtaandide elektrokeemilised omadused on sarnased klaassüsinikelektroodile. Põhitasand on kergesti kahjustatav ja defektide tihedus on üldjuhul väga erinev [41]. Mida rohkem defekte elektroodi pinnal, seda aktiivsem on elektrood. Hapniku redutseerumisel leeliselises lahuses on HO_2^- tekkimise reaktsioon HOPG põhitalu maha surutud. See võib olla tingitud erinevate hapnikkussaldavate funktsionaalsete rühmade puudumisest HOPG põhitalu pinnal [42].

Poleeritud GC korral on O_2 molekuli ja superoksiidiooni adsorptsioonitsentrid tugevas sõltuvuses pinna eeltöötlukest. On näidatud, et GC elektroodi pinna töötlemine isopropanooli ja aktiivsõega muudab hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverat märgatavalt, arvatavasti eemaldades lisandeid ja suurendades adsorptsioonitsentrite arvu [44]. Selline eeltöötlus on andnud ebatavaliselt puhtaid ja aktiivseid GC elektroode, mille pinnal on täheldatud kõrgeid füüsikalise adsorbeerunud katehoolide ja metüleen sinise pindkontsentratsioone [45].

Hapniku redutseerumise pH sõltuvuse uuringutest modifitseeritud GC pinnal on leitud, et pH 14 juures esineb modifitseeritud GC elektroodi voltamperogrammil keemiliselt pöörduv redokspaar, mis muutub pH vähenedes vähem pöörduvaks [44]. Anoodtsükli piik vihjab elektroodi pinnal tekkivale superoksiidioonile, mis on piisavalt püsiv voltamperomeetriliseks detekteerimiseks pH 14 juures. Nagu eespool öeldud, peaks arüülkile takistama hapniku või hapniku redutseerumise produktide adsorptsiooni GC pinnale, põhjustades olulise efekti hapniku redutseerumise voltamperogrammidele.

Hapniku redutseerumiskiigi ja potentsiaali laotuskiiruse vahelisest sõltuvusest metüülfenüülkilega modifitseeritud klaassüsinikelektroodil leiti, et nii redutseerumiskiigi kui oksüdeerumiskiikide kõrgused on lineaarses sõltuvuses $v^{1/2}$ -st ja ΔE_p kasvab koos laotuskiirusega. Metüülfenüülrühmadega modifitseeritud GC redutseerumiskiikide i_p vs. $v^{1/2}$ sõltuvuse graafiku tõus oli poole väiksem võrreldes modifitseerimata klaassüsinikelektroodil saadud tõusuga, mis vastab hapniku ühe-elektronilisele redutseerumisele $\text{O}_2^{\bullet-}$ -ks ja $k^0 \sim 0,003 \text{ cm/s}$ [44].

1.7. Hapniku redutseerumine kinoonidega modifitseeritud elektroodidel

Hapniku redutseerumine süsinikul ja grafiidil on tavaliselt tugevalt seotud vastasmõjudega hapniku ja pinnal asetsevate funktsionaalsete rühmade vahel [46]. Hapniku redutseerumise aktiivsus puhtal süsinikelektroodil ei ole eriti kõrge [42]. Kuivõrd aktiivsed tsentrid on

arvatavasti kinoonsed rühmad, siis on elektroodi pinna aktiivsust võimalik tõsta ka pindu kinoonidega modifitseerides [37].

Hapniku redutseerumist pürograafidil on leeliselistes lahustes uuritud adsorptsiooniliselt ja keemiliselt (kovaletselt) seotud kinoonidega [42]. Füüsikalise adsorptsiooni teel on küll lihtne elektroodi modifitseerida, aga meetodi puuduseks on see, et kinoonid desorbeeruvad elektroodi pinnalt pikaajalisel töötamisel leeliselises lahuses [47]. Kovaletsel seondamisel valmistatakse elektroode, mis on stabiilsed pikaajasel töötamisel. Antud töös kasutati kovaletselt modifitseerimiseks antrakinooni diasooniumsoola elektrokeemilist redutseerumist, mille käigus tekkiv kinooni radikaal reageerib süsiniku pinnaga, moodustades kovaletse süsinik-süsinik sideme [48].

Hapniku redutseerumist kinoonidega modifitseeritud elektroodidel on uuritud vesilahustes erinevate pH-de juures, sealhulgas leeliselistes lahustes. Enamjaolt on modifitseerimiseks kasutatud kinoonide füüsikalist adsorbeerimist elektroodidele: kinooni lahuse dimetüülformamiidis lisati vesilahusele [39], või elektroodi hoiti vastava kinooni atsetonitriilses lahuses [42,49]. Kovaletselt modifitseeritud elektroodid on pikemat aega stabiilsed ja nende pinnalt ei desorbeeru kinoon lahusesse [48].

2. Eksperimendi meetodika

2.1. Pöörleva ketaselektroodi meetod

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

$$j = \frac{D(C^0 - C^S)}{\delta_d}, \quad (2)$$

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

$$j_d = \frac{DC^0}{\delta_d}. \quad (3)$$

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

$$i_d = nFj_d. \quad (4)$$

Vedeliku laminaarsel voolamisel on difusioonikihi paksus elektroodil esitatav järgmiselt:

$$\delta_d = 1,61D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}, \quad (5)$$

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

Võrrandite (3- 5) põhjal saame piirilise difusioonivoolu avaldise ehk Levichi võrrandi:

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

mis, arvestades ainsa muutujana pöörlemiskiirust, avaldub

$$i_d = B\omega^{1/2}. \quad (7)$$

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

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

$$i_k = \frac{i_d i}{(i_d - i)}, \quad (8)$$

siin i on eksperimentaalselt saadud voolutihedus ja i_k on kineetilise voolu tihedus. Samuti võib kasutada võrrandit

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad (9)$$

Ketta voolu seos piirilise difusioonivooluga on avaldatav järgmiselt:

$$i = i_d \frac{C^0 - C^S}{C^0}. \quad (10)$$

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

$$i_k = nFkC^0, \quad (11)$$

kus k on heterogeense laenguülekanne kiiruskonstant vastaval potentsiaalil.

Eelnevatest valemitest saab tuletada Koutecky-Levichi võrrandi:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (12)$$

Seega, teostades mõõtmisi mitmetel elektroodi pöörlemiskiirustel ning ekstrapoleerides $1/i$, $1/\omega^{1/2}$ - teljestikus saadud sirged lõpmatu pöörlemiskiiruseni ($1/\omega^{1/2} = 0$), saame määrata kineetilised voolud sõltuvalt elektroodi potentsiaalst. Seost (12) saab esitada ka kujul:

$$i = \frac{nFkC^0}{1 + k\delta_d/D} \quad (13)$$

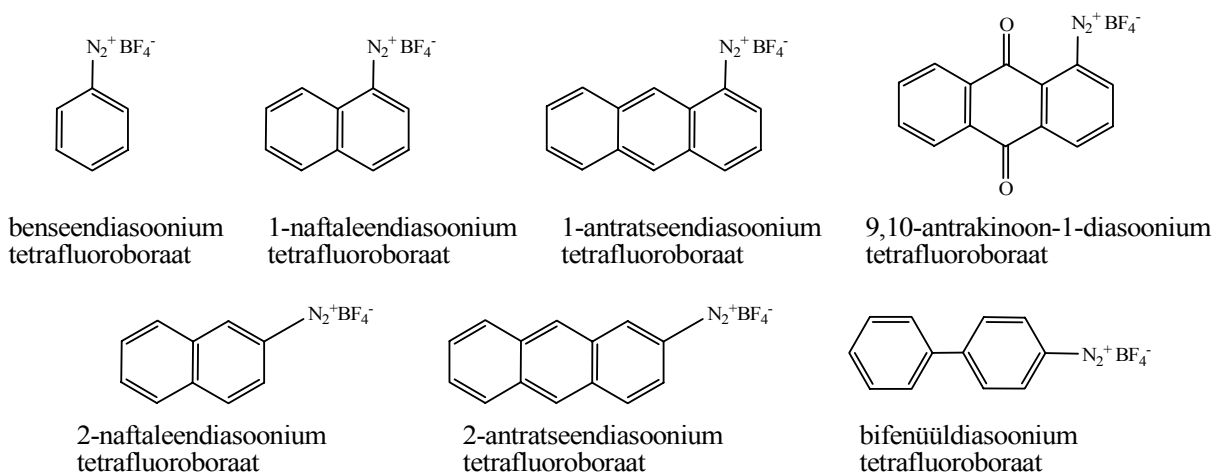
Võrrand (13) annab võimaluse määrata, millal on tegemist aeglase laengu- või massiülekandega, seostades kiiruskonstandi k eksperimendi tingimustega. Kui $k\delta_d/D \ll 1$, on tegemist kineetilise limitatsiooniga; kui $k\delta_d/D \gg 1$, on limiteeriv difusiooni staadium. Pöörlevat ketaselektroodi saab kasutada kineetiliste parameetrite leidmiseks, kui $k\delta_d/D < 1$ [50].

2.2. Eksperimentide läbiviimine

Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate mõõtmiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit. Elektrokeemilisteks mõõtmisteks kasutati klaassüsinikust (GC) pöörlevat ketaselektroodi geomeetrilise pindalaga (A) 0,196 cm². Enne kasutamist lihviti elektroodi tööpinda peene liivapaberiga ja poleeriti 1 µm ja 0,3 µm osakeste läbimõõduga alumiiniumoksiidi pulbritega (Buehler) ühtlase läike saavutamiseni. Seejärel töödeldi elektroode ultrahelivannis Milli-Q vees (Millipore, Inc.), isopropanoolis ja lõpuks veel atsetonitriilis (iga etapp 3 min). Mõõtmised viidi läbi Pine Instrument Company AFMSRX rotaatoriga ja kasutati MSR X pöörlemise regulaatorit.

Nikkelelektroodid valmistati 5 mm läbimõõduga nikkelvardast (Alfa Aesar, 99,995 %), elektroodi külgpindade blokeerimiseks kaeti need 5 korda 10 % polüstürooli lahusega toluenis. Peale viimast katmist suruti Ni elektrood ettevaatlikult varem valmistatud ja 130 °C-ni kuumutatud teflonhoidjasse, peale mahajahtumist elektrood lihviti ja poleeriti sarnaselt klaassüsinikelektroodidega.

Käesolevas töös kasutati elektroodide pinna modifitseerimiseks arüülkiledega diasooniumisoola redutseerumise meetodit. Töös kasutatud diasooniumsoolad on toodud skeemil 5.



Skeem 5. Töös kasutatud diasooniumisoolad.

Kõik diasooniumsoolad olid sünteesitud Liverpooli Ülikoolis dr. J. J. Paprotny poolt. $C_6H_5N_2BF_4$, $C_{10}H_7N_2BF_4$ ja $C_{14}H_9N_2BF_4$ sünteesiti vastavalt sünteesieeskirjale [51]: jääga maha jahutatud 50 mmol $NaNO_2$ lahust 7,5 ml vees, lisati aeglaselt (tilgutades ~0,5 h) 45 mmol arüülamiini ja 30 ml 48 % HF_4 lahusele, mis oli eelnevalt mahajahutatud 0 °C -ni. Peale lahuse lisamist hoiti lahust veel pool tundi 0-2 °C juures seda pidevalt segades. Saadud ühend filtreeriti, pesti jääkülma HF_4 -ga, jääkülma veega, kaks korda jääkülma etanooliga ja lõpuks kolm korda dietüületriga. Seejärel produkt kuivatati vaakumis (saagis kuni 90 %).

$AQ-N_2BF_4$ sünteesiti järgmiselt: 5 mmol $AQ-NH_2$ lahustati/suspendeeriti 20 ml äädikhappes ja lisati 10 ml 48 % HF_4 . Suspensioon jahutati 10–12 °C -ni ja lisati väikeste portsjonite kaupa (30-60 min jooksul) 0,6 g $NaNO_2$. Seejärel segati lahust 3 h. Tekkinud sade filtreeriti, pesti kolm korda veega, seejärel metanooli ja lõpuks dietüületriga ja kuivatati (saagis 90 %).

Elektroodide pinna modifitseerimised viidi läbi atsetonitriilis (Riedel–de Haën) mis sisaldas 1 mM arüüldiasooniumisoola ja 0,1 M tetrabutüülammooniumtetraflouoroboraati (TB_4 , Fluka) kasutades potentsiaali laotuskiirust (v) 100 mV s⁻¹. $C_6H_5N_2BF_4$ korral viidi tsükleerimine läbi vahemikus 0,6 ja -1,2 V ja $C_{10}H_7N_2BF_4$, $C_{14}H_9N_2BF_4$ ja $C_{12}H_9N_2BF_4$ korral 0,5 ja -1,0 V vahel. Peale tsükleerimist hoiti elektroode 10 min. -0,8 V juures, millele järgnes 5 min. töötlus atsetonitriili ultrahelivannnis. Antrakinooniga modifitseerimise korral tsükleeriti elektroodi potentsiaalide vahemikus 0,6 ja -0,4 V ja hoiti 5 min. -0,2 V juures. Antrakinoon-fenüülühmade segakile moodustamiseks, tekitati algselt antrakinooni submonokiht sukeldades, elektroodi $AQ-N_2BF_4$ lahusesse ja tsükleerides 0,6 ja -0,4 V vahel ning seejärel modifitseeriti elektroodi $C_6H_5N_2BF_4$ lahuses 0,6 ja -0,6 V vahel ja hoiti 5 min. -0,6 V juures.

Fenüül-, 1-naftüül-, 2-naftüül-, 1-antratsenüül-, 2-antratsenüül-, bifenüül-, 1-antrakinoonüül- ja 1-antrakinoonüül – fenüül rühmadega modifitseeritud klaassüsinik-elektroode tähistatakse vastavalt GC/Ph, GC/Naph1, GC/Naph2, GC/Anth1, GC/Anth2, GC/BP, GC/AQ and GC/AQ-Ph.

Nikkelelektroodide puhul kasutati lisaks tavapärasele elektroodi eeltötlusele - mehhaanilisele poleerimisele võrdluseks veel elektroodide keemiliselt poleerimist. Keemiline poleerimine viidi läbi eelnevalt mehhaaniliselt poleeritud elektroodidel, pannes

nad 2 minutiks pöörlema poleerimislahusesse, mille koostiseks oli: 30 mahuosa konts CH_3COOH , 30 mahuosa $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, 30 mahuosa konts HNO_3 ja 1 mahuosa konts HCl . Nikkelelektroode modifitseeriti sarnaselt klaassüsiniku modifitseerimisele, siiski erinesid modifitseerimisel tsükleerimise vahemikud. Antrakinooniga modifitseerimise korral hoiti elektroodi 10 min $-0,4$ V juures. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{BF}_4$, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{BF}_4$ ja $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{BF}_4$ korral viidi tsükleerimine läbi vahemikus $0,2$ ja $-0,5$ V. Peale tsükleerimist hoiti elektroode 10 min. $-0,5$ V juures, millele järgnes 5 min. töötlus atsetonitriili ultrahelivannis.

Elektrokeemilised mõõtmised teostati viiekaelalises klaasist mõõterakus, mille ruumala oli 100 cm^3 . Iga katseseeria eel pesti rakku kontsentreeritud väävelhappe ja vesinikperoksiidi seguga ning loputati mitu korda Milli-Q veega.

Tsüklilised voltamperogrammid O_2 -vabas lahuses registreeriti potentsiaali laotuskiirusel 100 mV s^{-1} . Hapniku elektrokeemilise redutseerumise mõõtmised viidi läbi potentsiodünaamilisel meetodil laotuskiirusega 20 mV s^{-1} . Mõõtmised viidi läbi $0,1 \text{ M KOH}$ lahuses pöörleva ketaselektroodi meetodil. Antud töös kasutati järgmisi pöörlemiskiirusi: $360; 610; 960; 1900; 3100; 4600; 6400; 8600; 9900 \text{ p min}^{-1}$.

Ariüülkilede omaduste täiendavaks uurimiseks viidi GC elektrodidega läbi mõõtmiste seeriad argooniga küllastatud $0,1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ lahuses, mis sisaldas $1 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ja Ni elektroodi korral teostati mõõtmised $0,1 \text{ M KOH}$ lahuses mis sisaldas $5 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Võrdluseks uuriti ka teise redoksaktiivse aine - dopamiini käitumist argooniga küllastatud $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ lahuses, mis sisaldas 1 mM dopamiini .

GC ja GC/AQ elektrodide pinna redutseerimine naatriumtetraavesinikboraadiga viidi läbi asetades need elektrodid $0,5$ tunniks pöörlema $0,05 \text{ M NaBH}_4$ (Aldrich) lahusesse.

Kõigi vajalike lahuste valmistamisel kasutati Milli-Q vett. Töölahused valmistati KOH (Aristar[®], BDH) tablettidest, lahuse deaereerimiseks kasutati argooni (99,999%, AGA). Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate mõõtmiseks küllastati lahus hapnikuga (99,999%, AGA).

Võrdluselektroodiks oli küllastatud kalomelelektrood, edaspidi on töös potentsiaalid antud selle suhtes. Abielektroodiks oli Pt-traat või Pt-plaat, abielektroodiruum oli töölahusest eraldatud klaasfiltriga. Elektrodide polariseerimiseks kasutati Autolab potentsiostaati/galvanostaati PGSTAT30 (Eco Chemie B.V.) ning selle töö juhtimiseks General Purpose Electrochemical System (GPES) tarkvara.

2.3. Hapniku redutseerumise kineetiliste parameetrite määramine

Töös kasutati hapniku redutseerimise kineetiliste parameetrite määramiseks redoks-katalüütilise tsükli mudelit kinoonidega modifitseeritud elektrodide korral [52]. Selle mudeli kohaselt toimub hapniku redutseerumine vastavalt elektrokeemilis-keemilisele mehhanismile. Mudeli väljatöötamisel eeldati, et hapniku redutseerumist katalüüsib kinooni radikaalanioon ($Q^{\bullet-}$), mis tekib pinnaga seondunud kinoonide ühe-elektronilisel redutseerumisel:



Järgmises astmes reageerib tekkinud radikaal molekulaarse hapnikuga moodustades superoksiid radikaalaniooni ($O_2^{\bullet-}$):



kus k_c on keemilise staadiumi kiiruskonstant ja Q on pinnaga seostunud kinooni molekul. Kinoonidega modifitseeritud elektrodide korral peetakse reaktsiooni (XIII) kiirust limiteerivaks staadiumiks. Tekkinud superoksiidradikaal $O_2^{\bullet-}$ võib kas edasi redutseeruda või disproportsioneeruda (reaktsioonid XIV ja XV), neid reaktsioone peetakse kiireteks ja mõlemad protsessid annavad lõppsaadusena leeliselises lahuses peroksiidaniooni HO_2^- :



Reaktsioon (XIII) kiirus avaldub järgmiselt:

$$v = k_c \Gamma_{Q^{\bullet-}} c_{O_2}^s \quad (\text{14})$$

kus $\Gamma_{Q^{\bullet-}}$ on kinooni radikaalaniooni pindkontsentratsioon ja $c_{O_2}^s$ on O_2 kontsentratsioon elektroodi pinna läheduses. Voolutihedus (j) on antud järgneva valemiga arvestades, et hapniku redutseerimine on $2e^-$ protsess ($n=2$):

$$j = -2Fk_c \Gamma_{Q^{\bullet-}} c_{O_2}^s \quad (\text{15})$$

Aeglase kineetika ja massiülekanne korral, same kasutada K-L võrrandit:

$$\frac{1}{j} = -\frac{1}{2Fk_c \Gamma_{Q^{\bullet-}} c_{O_2}^b} - \frac{1}{2Fk_m c_{O_2}^b} = -\frac{1}{2Fk_c \Gamma_{Q^{\bullet-}} c_{O_2}^b} - \frac{1}{j_{dl}} \quad (\text{16})$$

kus j_{dl} on difusioon-limiteeritud voolutihedus, $c_{O_2}^b$ on O_2 kontsentratsioon lahuses ja k_m on massiülekanne koefitsient pöörleva ketaselektroodi korral.

$$k_m = 0,62D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (17)$$

Vastavalt valemile (16), on O_2 redutseerumise voolutihedus funktsioon kinooni radikaalaniooni pindkontsentratsioonist ($\Gamma_{Q^{\bullet-}}$).

$$\Gamma_{Q^{\bullet-}} = \frac{\Gamma}{1 + e^{\frac{f(E-E^0_{Q/Q^{2-}})}{e^{(f/2)\Delta E}}}} + e^{\frac{-f(E-E^0_{Q/Q^{2-}})}{e^{(f/2)\Delta E}}} \quad (18)$$

Lisaks kinoonsetele tsentritele on GC pinnal veel katmata süsiniku tsentreid, kus O_2 redutseerumine arvatakse toimuvat vastavalt Butler-Volmeri seaduspärasustele. Seetõttu kasutati O_2 redutseerumise kineetiliste parameetrite määramiseks järgmist mudelfunktsiooni:

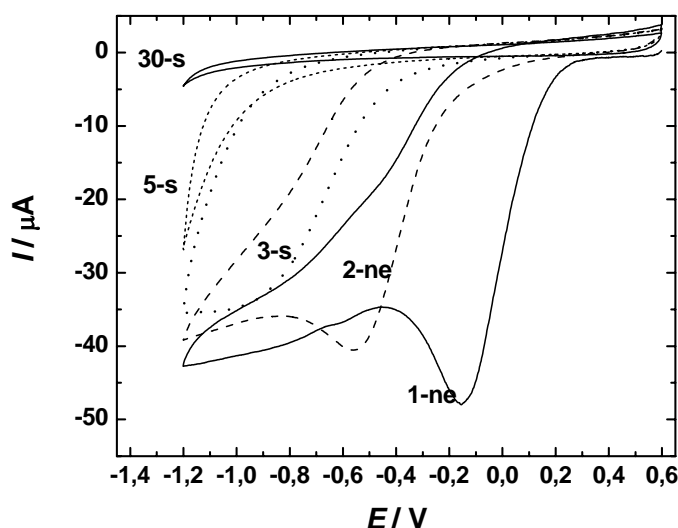
$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{dl}} - \left[2Fc_{O_2}^b k^0 e^{-f\alpha(E-E^0)} + \frac{2Fc_{O_2}^b k_c \Gamma}{1 + e^{\frac{f(E-E^0_{Q/Q^{2-}})}{e^{(f/2)\Delta E}}} + e^{\frac{-f(E-E^0_{Q/Q^{2-}})}{e^{(f/2)\Delta E}}} \right]^{-1} \quad (19)$$

kus j_{dl} on difusioon-limiteeritud voolutihedus, k^0 on näiv O_2 redutseerumise elektrokeemiline kiiruskonstant vabal süsinikelektroodi pinnal ja α on vastav ülekanne koefitsient, E^0 on redokspaari O_2/HO_2^- (-0,065 V vs. SHE) standardpotentsiaal, k_c on kinooni radikaalaniooni ja molekulaarse hapniku vahelise reaktsiooni kiiruskonstant, Γ on kinooni pindkontsentratsioon, $E^0_{Q/Q^{2-}}$ on pinnal oleva redokspaari Q/Q^{2-} standardpotentsiaal, ΔE on redokspaaride $Q^{\bullet-}/Q^{2-}$ ja $Q/Q^{\bullet-}$ standardpotentsiaalide erinevus, $c_{O_2}^b$ on O_2 kontsentratsioon lahuses, F on Faraday konstant ja $f = F/RT$. Kineetiliste parameetrite määramiseks kasutati mittelineaarset regressioonanalüüsi ja OriginLab Origin[®] 7.0 tarkvara.

3. Tulemused ja arutelu

3.1. Hapniku redutseerumine arüülkiledega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel

Klaassüsinikelektroodi pinda modifitseeriti fenüülrühmadega (Ph), 1-naftüülrühmadega (Naph1), 2-naftüülrühmadega (Naph2), 1-antratsenüülrühmadega (Anth1), 2-antratsenüülrühmadega (Anth2) ja bifenüülrühmadega (BP) kasutades skeemil 5 toodud vastavate diasooniumisoolade elektrokeemilist redutseerimist. Joonisel 1 on toodud klaassüsinikelektroodi fenüülrühmadega modifitseerimise tsüklilised voltamperogrammid. Klaassüsinikelektroodi modifitseerimine fenüülrühmadega on sarnane kirjanduses toodule [53].

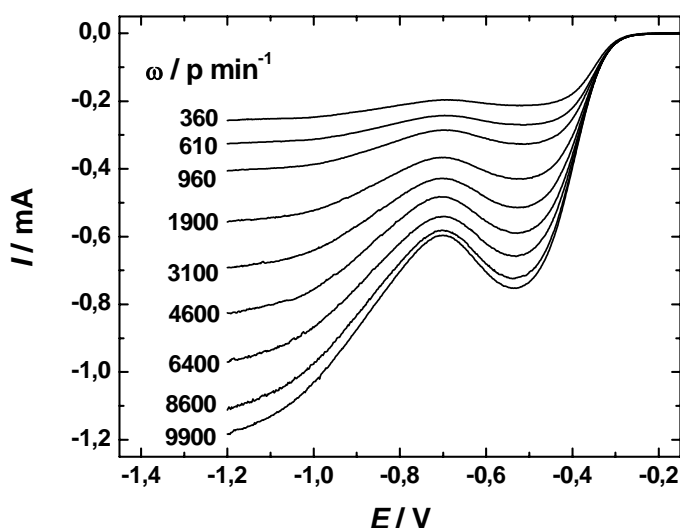


Joonis 1. Benseendiasooniumkatiooni elektrokeemiline redutseerumine klaassüsinik elektroodil argooniga küllastatud atsetonitriilis, mis sisaldas 1 mM $C_6H_5N_2^+$ ja 0,1 M TBABF₄ ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). Kõveral toodud järjekorranumber tähistab tsüklite arvu.

Jooniselt on näha, et esimesel tsüklil esines potentsiaalil ca $-0,17 \text{ V}$ vs. SCE suur redutseerumisvoolu piik ja teist redutseerumispiiki võis täheldada negatiivsematel potentsiaalidel. Järgnevate tsüklite jooksul esimese piigi voolutugevus järk-järgult vähenes ja lõpuks kadus piik peaaegu täielikult, (vt 30-s tsükliline voltamogramm) viidates klaassüsinikelektroodi pinna blokeerumisele fenüülkile tekkimise tõttu. Peale sellist pinnatöötlust hoiti elektroodi täiendavalt 10 min $-0,8 \text{ V}$ juures, et parandada fenüülkile kompaktsust. Naftüül- ja antratsenüülrühmade modifitseerimine oli kvalitatiivselt sarnane

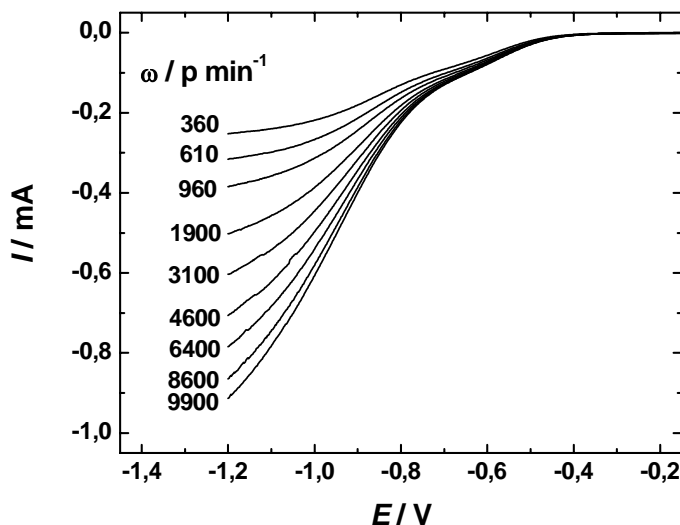
eelkirjeldatule. Naph1, Naph2, Anth1 ja Anth2 rühmadega modifitseerimise esimese katoodse piigi potentsiaalid olid vastavalt 0,04; 0,03; -0,02 ja -0,06 V. Näib, et toodud arüüldiasooniumisoolade redutseerumispotentsiaalid on üsna sarnased ja need on heas kooskõlas ka varasemate uuringutega [1]. Pinna modifitseerimise mehhanism diasooniumisoolade elektrokeemiline redutseerumisel on toodud töö varasemas osas.

Käesolevas töös on üritatud süstemaatiliselt uurida hapniku redutseerumist arüülkiledega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel. Kõigepealt uuriti hapniku redutseerumist modifitseerimata poleeritud klaassüsinikelektroodil. Võrdleval eesmärgil on joonisel 2 toodud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad puhtal klaassüsinikul.



Joonis 2. Hapniku redutseerumine poleeritud klaassüsinikelektroodil hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

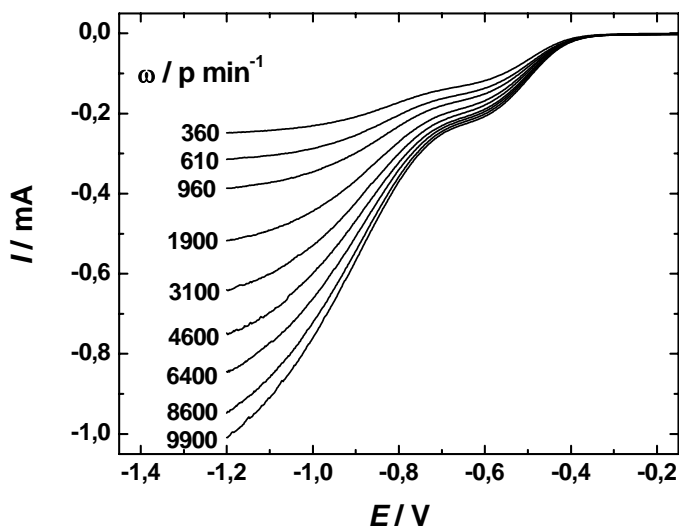
Hapniku redutseerumist klaassüsinikul on uuritud paljude tööühmade poolt [37-39,44,52,54,55] kuid selles töös toodud andmete saamisel on rakendatud suuremaid pöörlemiskiirusi, kui varasemates uuringutes. Kõrgemate pöörlemiskiiruste rakendamine võimaldab täpsemini määrata hapniku redutseerumise kineetilisi parameetreid. Analoogselt varasemates uurimustes saadud tulemustega toimub hapniku redutseerumine klaassüsinikul leeliselises lahuses kahe-elektronilise protsessina [52]. Joonisel 3 toodud fenüülkilega modifitseeritud elektroodi (GC/Ph) hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevad oluliselt puhta GC elektroodi vastavatest I,E-kõveratest (joonis 2).



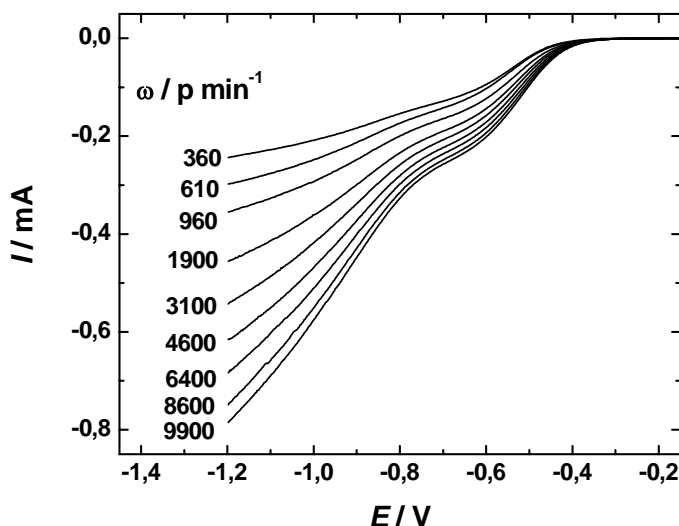
Joonis 3. Hapniku redutseerumine fenüülrühmaga modifitseeritud GC elektroodil hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Elektroodi pinda on modifitseeritud vastava diasooniumisoola elektrokeemilisel redutseerumisel atsetonitriilis, mis sisaldas 1 mM $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$ ja 0,1 M TBABF₄.

Kõige olulisem on see, et GC/Ph elektroodil on esimene redutseerumiskiik, mis asub ca – 0,5 V juures oluliselt maha surutud ja selgelt eristunud piigi asemel esineb hoopis sujuv voolutõus, mis algab palju negatiivsematel potentsiaalidel kui puhta GC elektroodi polarisatsioonikõveratel (vt joonis 2). Ilmselt fenüülkile blokeerib need tsentrid klaassüsinikul, mis põhjustavad kõrget redutseerumisvoolu eellaine potentsiaalidel. Nende tsentrite täpne olemus on tänaseni veel ebaselge, aga lähtudes kirjanduses toodud andmetest, võivad need olla kinoonset tüüpi tsentrid [37]. Hiljuti on välja pakutud, et benseendiasooniumikatiooni redutseerumisel süsiniku pindoksiidid ei modifitseeru kovalentselt [53]. See seisukoht ei pruugi endast kujutada veel lõplikku tõde, kuid seda aluseks võttes ei saa eeldada hapniku redutseerumise käitumise olulist muutust. Siiski on võimalik, et pinnalolevate funktsionaalrühmade ja hapniku vaheline interaktsioon on steeriliselt takistatud naabruses olevate fenüülrühmade poolt ja see võib anda tulemuseks vähenenud hapniku redutseerumise aktiivsuse. GC/Ph elektroodi korral on negatiivsematele potentsiaalidele nihkunud ka teine hapniku redutseerumise laine. Ometi tuleb tõdeda, et fenüülrühmade blokeerumismadused ei ole piisavad, et täielikult maha suruda hapniku redutseerumise aktiivsust modifitseeritud elektroodidel. Ilmselt on mingi osa klaassüsiniku pinnast kättesaadav hapniku molekulidele. On raske ennustada, kui suur võiks olla GC katmata pind ja käesolevas töös ei ole seda ka uuritud. Kovalentselt

seondunud ühendite pindkontsentratsiooni määramiseks on olemas kaks põhimõttelist võimalust. Esiteks saab kasutada elektrokeemilist kindlaksmääramist, juhul kui pinna modifikaatormolekulil on elektroaktiivne funktsionaalrühm (näiteks tihti on kasutatud nitrofenüülrühma) või teiseks võimaluseks on kasutada erinevaid pinna-analüütilisi meetodeid [1]. Nendest meetoditest on täpsemalt kirjutatud kirjanduse ülevaates.

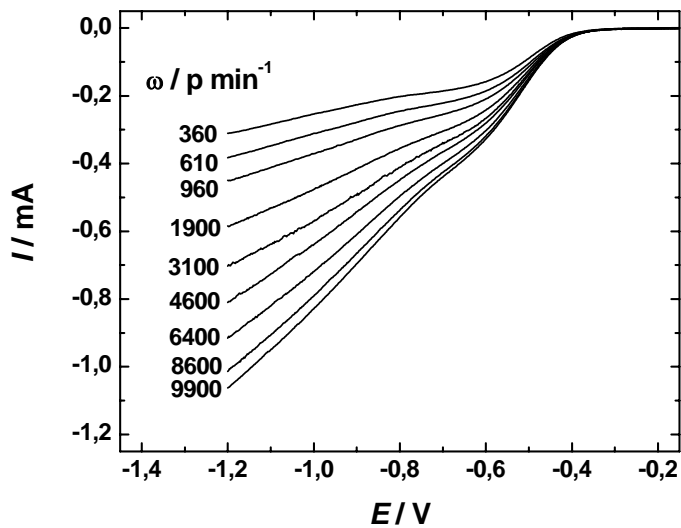


(a)

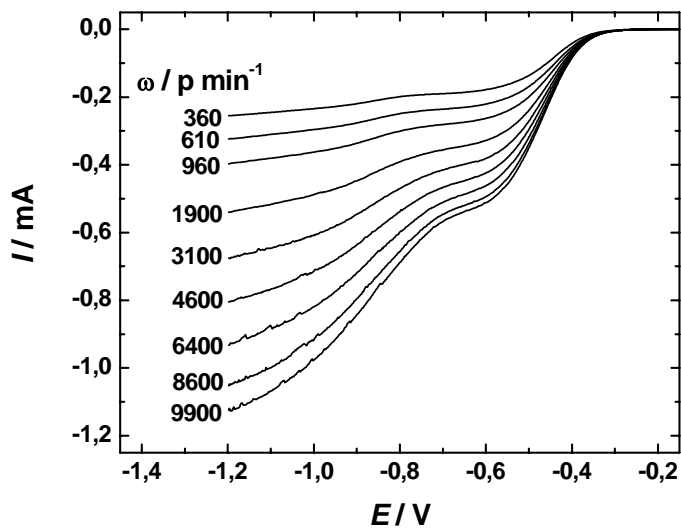


(b)

Joonis 4. Hapniku redutseerumine (a) 1-naftüülrühmaga ja (b) 2-naftüülrühmaga modifitseeritud GC elektroodil hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Elektroodi pinda on modifitseeritud vastava diasooniumisoola elektrokeemilisel redutseerumisel atsetonitriilis, mis sisaldas 1 mM $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{BF}_4$ ja 0,1 M TBABF₄.

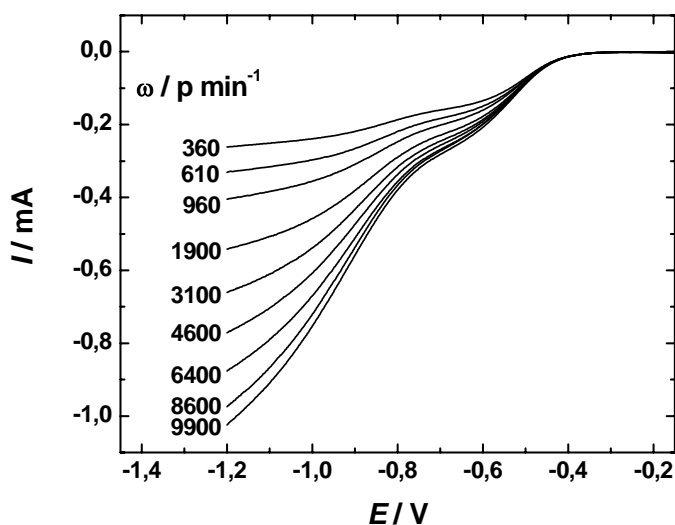


(a)



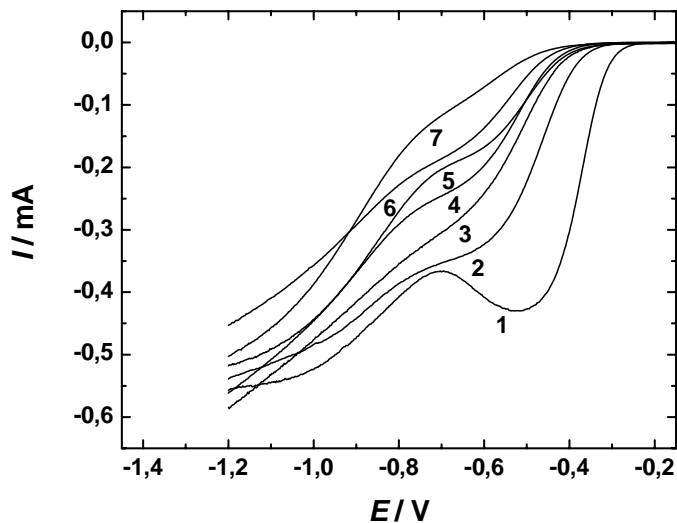
(b)

Joonis 5. Hapniku redutseerumine (a) 1-antratsenüülrühmaga ja (b) 2-antratsenüülrühmaga modifitseeritud GC elektrodil hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Elektroodi pinda on modifitseeritud vastava diasooniumisoola elektrokeemilisel redutseerumisel atsetonitriilis, mis sisaldas 1 mM $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{BF}_4$ ja 0,1 M TBABF₄.



Joonis 6. Hapniku redutseerumine bifenüülrühmaga modifitseeritud GC elektroodil hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Elektroodi pinda on modifitseeritud vastava diasooniumisoola elektrokeemilisel redutseerumisel atsetonitriilis, mis sisaldas 1 mM $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{BF}_4$ ja 0,1 M TBABF₄.

Hapniku redutseerumine GC/BP, GC/Naph ja GC/Anth elektroodidel on analoogne hapniku redutseerumisele GC/Ph elektroodil (vt joonised 4, 5 ja 6), siiski esineb ka mõningaid erinevusi. On selgelt näha, et eellaine vool ca $-0,6 \text{ V}$ juures on kõrgem GC/Naph2, GC/Naph1, GC/PB ja veelgi kõrgem GC/Anth1 ja GC/Anth2 puhul, kui GC/Ph elektroodil. Neid eksperimente tehti mitmeid kordi ja iga kord täheldasime sama tendentsi. Võttes aluseks erinevad monokile paksused ja selle, et blokeerumisomadused sõltuvad kile paksusest ei olnud selline käitumine ootuspärane. Laenguülekanne kiiruse sõltuvust kile paksusest tuleks vaadelda pigem selliste kilede korral, kus elektronide tunnelleerumine läbi kile on ainukeseks laenguülekanne mehhanismiks. Pinnaga seotud bifenüül- ja 2-antratsenüülrühmad (arvutatud ideaalse monokihi paksus vastavalt 1,08 ja 0,99 nm) peaks andma paksema blokeeriva kihi kui 2-naftüülrühmad (0,76 nm) ja fenüülrühmad (0,54 nm) ja seetõttu inhibeerima hapniku redutseerumist suuremal määral. Siiski eksperimentaalselt määratud elektrokatalüütilised aktiivsused ei järgi seda eeldust, näiteks hapniku redutseerumise poollainepotentsiaal ($E_{1/2}$) väheneb järgnevalt: GC > GC/Anth2 > GC/Anth1 > GC/BP > GC/Naph1 > GC/Naph2 > GC/Ph (joonis 7).



Joonis 7. Hapniku redutseerumine erinevalt modifitseeritud elektroodidel: (1) poleeritud GC, (2) GC/Anth2, (3) GC/Anth1, (4) GC/BP, (5) GC/Naph1, (6) GC/Naph2, (7) GC/Ph, hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses ($\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

1-naftüül- ja 1-antratsenüülrühmade monokihi paksust hinnata on veelgi keerulisem, kuna ei ole teada nende rühmade täpne orientatsioon pinnal. Enamik kirjanduses toodud sellealastest uuringutest on kontsentreerunud fenüülkilede uurimisele. Tihedalt pakitud fenüülrühmade monokihile vastav pindkontsentratsioon on $1,35 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ [1]. Kahjuks on pinnaga seondunud naftüül- ja antratsenüülrühmade uurimisele pööratud liiga vähe tähelepanu. Kaks uurimisrühma on välja pakkunud 1-naftüülmetüülrühmade pindkontsentratsiooniks ($\Gamma = 1,5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ [56] ja $\Gamma = 1,6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ [57]). See kile saadi vastava karboksülaadi elektrokeemilisel oksüdeerumisel. Tuleb arvestada, et sellisel juhul on veel täiendav $-\text{CH}_2-$ rühm naftüülrühma ja elektroodi pinna vahel, mis võimaldab naftüülrühmal pöörelda. Seetõttu naftüülmetüülrühma poolt kaetud elektroodi pindala võib olla palju suurem kui lihtsalt naftüülrühmaga kaetud elektroodil. Nendes töodes teostatud AFM uuringutest võis märgata polükihi teket [57]. Kõige mugavam meetod pinna kattuvuse määramiseks baseerub lahuses olevate redokspaaride kasutamises. Esineb teatav korrelatsioon redokspaaride aktiivsuse mahasurumise määra ja pinna kattuvuse vahel.

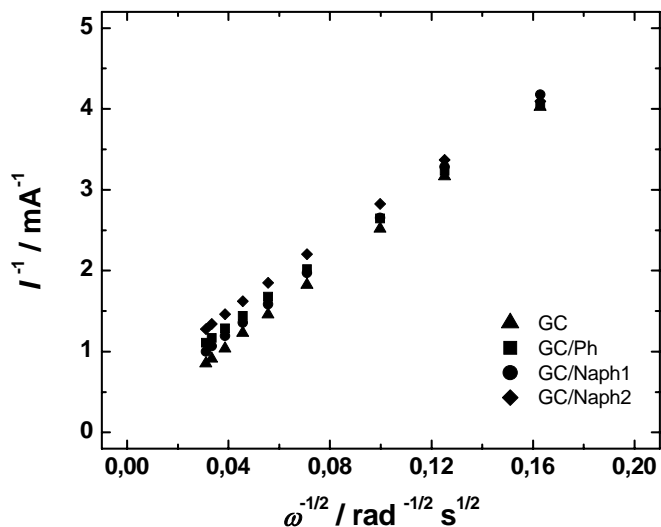
Käesolevas töös saadud hapniku redutseerumise tulemusi arüülkiledega modifitseeritud GC elektroodidel võib selgitada ka teisiti kui kirjanduses toodud suuremate mõõtmetega redokspaaride elektrokeemilist käitumisest (näiteks $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ [28,53]). Võime eeldada,

et kovalentselt seondunud arüülkile on klaassüsiniku pinnal korrapäratu. Samuti on küsimus pinna täitumisastmes. Diasooniumisoolade elektrokeemilisel redutseerimisel võivad tekkida ka polükihid (skeem 4). Polükihi moodustumine aga ei tähenda veel seda, et substraadiks olev klaassüsinik peaks olema täielikult blokeerunud, kuigi modifikaatori pindkontsentratsioon võib olla tihedalt pakitud monokihi pindkontsentratsioonist suurem. On välja pakutud, et ka teine modifikaatorikiht võib kinnituda kovalentselt juba olemasolevale monokihile [11,12], isegi siis, kui on tegemist mittetäielikult täitunud monokihiga. Joonisel 7 esitatud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõveraid võib interpreteerida järgnevalt: fenüülrühmad katavad GC pinda suuremal määral kui naftüül- või antratsenüülrühmad või viimaste kilede kovalentne seondumine on korrapäratum.

Pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud hapniku redutseerumise andmeid analüüsiti Koutecky-Levichi (K-L) meetodiga. K-L sirged puhta GC, GC/Ph, GC/Naph1 ja GC/Naph2 elektroodidel olid peaaegu paralleelsed (joonis 8) ja sirge tõusust arvatati üleminevate elektronide arv (n) O_2 molekuli kohta. Saadud tulemused analüüsiti kasutades K-L võrrandit [50]:

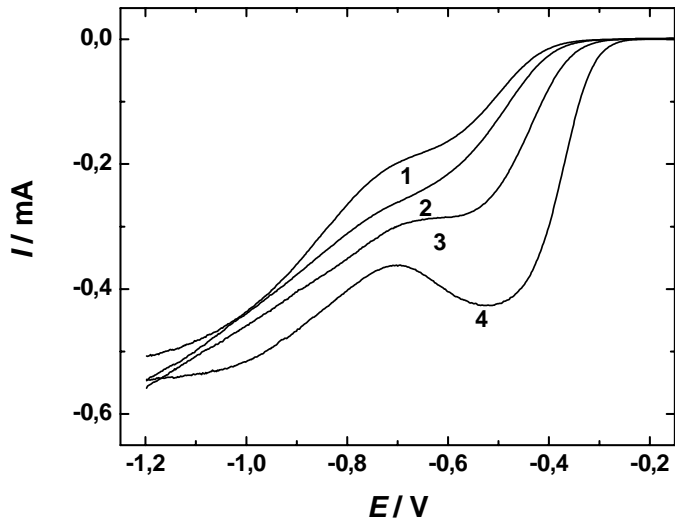
$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d} = \frac{1}{nFAkC_{O_2}^b} + \frac{1}{0,62nFAD_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}C_{O_2}^b\omega^{1/2}}, \quad (20)$$

kus I on mõõdetud vool, I_k ja I_d on vastavalt kineetiline ja piirilinedifusioonivool, k on hapniku redutseerumise kiiruskonstant, F on Faraday konstant ($96\,485\text{ C mol}^{-1}$), A on elektroodi pindala, ω on elektroodi pöörlemiskiirus, $C_{O_2}^b$ on O_2 kontsentratsioon lahuses ($1,2 \times 10^{-6}\text{ mol cm}^{-3}$ [58]), D_{O_2} on hapniku difusioonikoefitsient ($1,9 \times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ [58]) ja ν on lahuse viskoossus ($0,01\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ [59]).

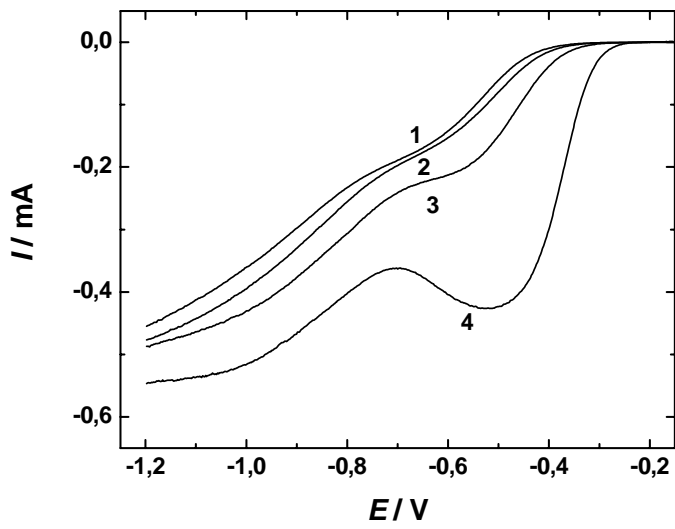


Joonis 8. Hapniku redutseerimise Koutecky-Levichi sõltuvus: puhtal GC, GC/Ph, GC/Naph1 ja GC/Naph2 elektroodidel 0,1 M KOH lahuses. $E = -1,2 \text{ V}$.

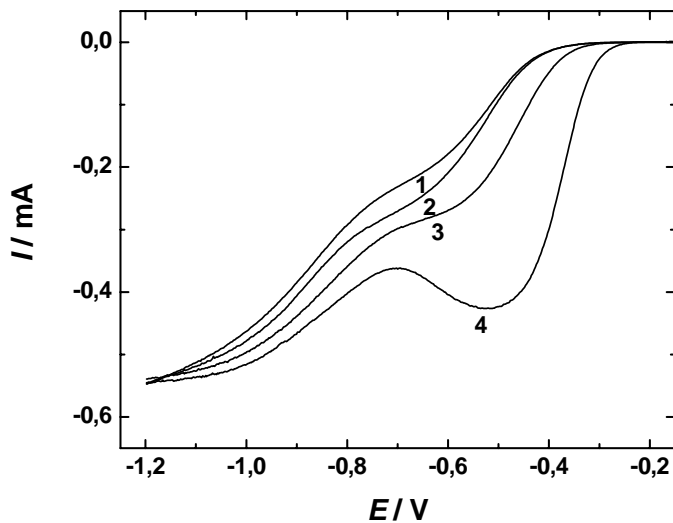
Kõikide joonisel 8 toodud elektrootidde puhul oli n väärtus lähedane 2-le. Siiski saadi GC/Anth1 ja GC/Anth2 elektrootidde korral kõrgetel negatiivsetel potentsiaalidel $n > 2$. Voolu kineetiline komponent saadi K-L sirgete ekstrapoleerimisel lõpmatult suurele pöörlemiskiirusele. Nagu võis eeldada leitud kineetilistest andmetest vastab hapniku redutseerumise inhibeerimine peaaegu samale järjestusele, mida täheldati poolainepotentsiaalide võrdlemisel, ja seda saab selgitada erinevate pinna kattuvuste alusel. Mida suurem pinna kattuvus, seda väiksem hulk GC tsentreid osaleb hapniku redutseerumisel. Hapniku redutseerumise sõltuvust pinnakattuvusest uuriti ka põhjalikumalt. Kuna ei olnud kasutada pinnaanalüütilisi uurimisevahendeid nagu seda on AFM jt. uurimismeetodid ja kuna käesolevad arüüldiasooniumisoolad ei ole elektrokeemiliselt aktiivsed, siis uuriti hapniku redutseerumise sõltuvust modifitseerimiseks tehtud tsüklite arvust. Joonisel 9 a-c on toodud GC/Naph1, GC/Naph2 ja GC/BP elektrootidde hapniku redutseerumise I,E -kõverad erinevate modifitseerimistingimuste korral (varieeriti tsüklite arvu). Uuriti lähemalt, kuidas muutub pinna blokeerumine, kui viia modifitseerimine läbi kitsamas potentsiaalide vahemikus (0,1 ÷ 0,5 V) (peaks vastama submonokihile tekkele). Lisaks uuriti, kuidas muutuvad hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad, kui teostada terve tsüklil $-1,0 \div 0,5 \text{ V}$ ja kui neid teha 20, mis peaksid pinna täitumiselt vastama vastavalt monokihile ja polükihile.



(a)



(b)

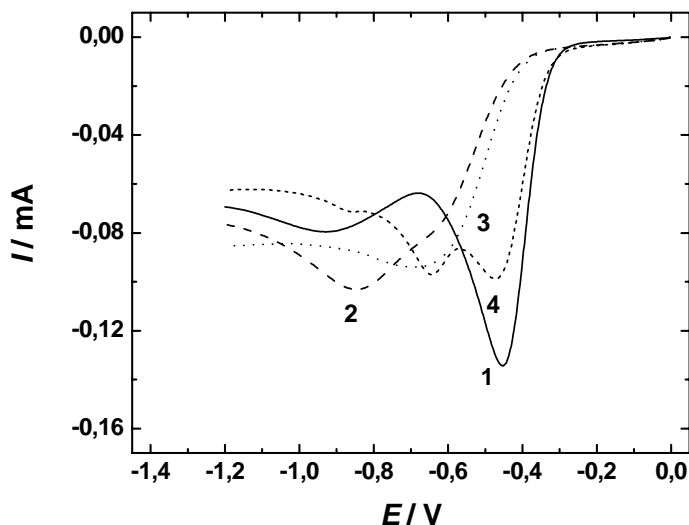


(c)

Joonis 9. Hapniku redutseerumine (a) 1-naftüül-, (b) 2-naftüül- ja (c) bifenüülrühmadega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses ($\omega = 1900 \text{ rpm}$, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Modifitseerimistingimused: (1) 20 tsüklit potentsiaalide vahemikus (-1,0 ÷ 0,5 V), (2) 1 tsüklil potentsiaalide vahemikus (-1,0 ÷ 0,5 V), (3) 1 tsüklil potentsiaalide vahemikus (0,1 ÷ 0,5 V), (4) poleeritud GC. Elektroodide pinda on modifitseeritud vastavate diasooniumisoolade elektrokeemilisel redutseerumisel atsetonitriilis, mis sisaldas 1 mM diasooniumisoola ja 0,1 M TBABF₄.

Joonisel 9 toodud tendentside põhjal võib julgelt öelda, et juba väga väikese redutseerimisvoolu korral elektroodide pinna modifitseerimisel, esineb märgatav kovalentselt seondunud orgaanilise submonokile poolt põhjustatud efekt hapniku redutseerumise polarisatsioonikõveratele. Täieliku voltamperomeetrilise tsükli teostamisel saame nende arüüldiasooniumisooladega modifitseeritud elektroodidele iseloomuliku hapniku redutseerumise polarisatsioonikõvera kuju, mille piigivoolud modifitseerimisel järgmise 20 tsükliga muutuvad küll veelgi väiksemaks, kuid mitte enam nii märgatavalt.

Hapniku redutseerumise uurimisel kasutati ka lineaarse laotusega voltamperomeetriat (LSV). LSV kõverad on toodud joonisel 10.

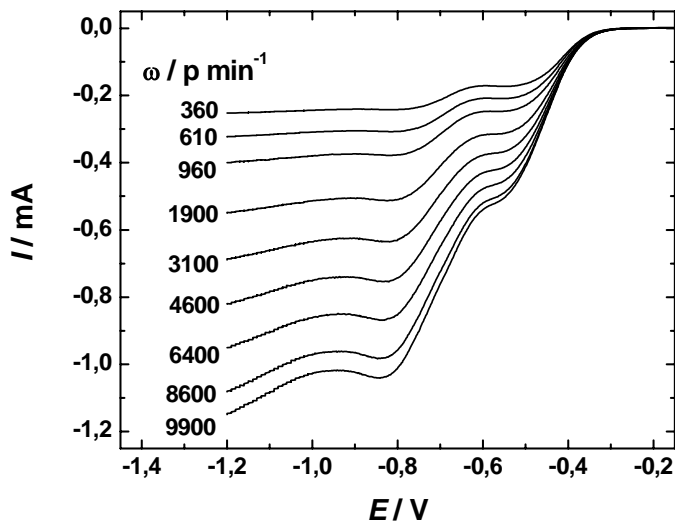


Joonis 10. Hapniku redutseerumise lineaarse laotusega voltamperogrammid hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses: (1) poleeritud GC, (2) GC/Ph, (3) GC/Anth1 ja (4) GC/AQ elektroodidel ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Poleeritud GC elektroodil esineb LSV voltamperogrammil 2 piiki. Esimene terav piik ilmneb $-0,45 \text{ V}$ juures ja teine palju madalama vooluga piik ca. $-0,9 \text{ V}$ juures. Selline käitumine on poleeritud GC elektroodile tüüpiline ja seda on täheldatud mitmetes varasemates töödes [41,44]. GC/AQ elektroodi esimene redutseerumiskiik esineb samal potentsiaalil nagu GC elektroodilgi, kuid voolu väärtus on väiksem. Teine piik püstitub palju positiivsematel potentsiaalidel (ca. $-0,65 \text{ V}$), mis osutab AQ tsentrite osalemisele hapniku redutseerimisel. GC/Ph ja GC/Anth1 elektroodide LSV käitumine joonisel 10 erineb märgatavalt poleeritud klaassüsiniku vastavast kõverast. Nendel kahel elektroodil puudub täielikult esimene terav piik $-0,45 \text{ V}$ juures. GC/Ph elektroodi LSV kõver on nihutatud negatiivsematele potentsiaalidele ja see on hea kooskõlas pöörleva ketaselektroodiga saadud hapniku redutseerumise andmetega, mis on toodud eespool (3.1).

3.2. Hapniku redutseerumine antrakinooni ja fenüülrühma segakilega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel

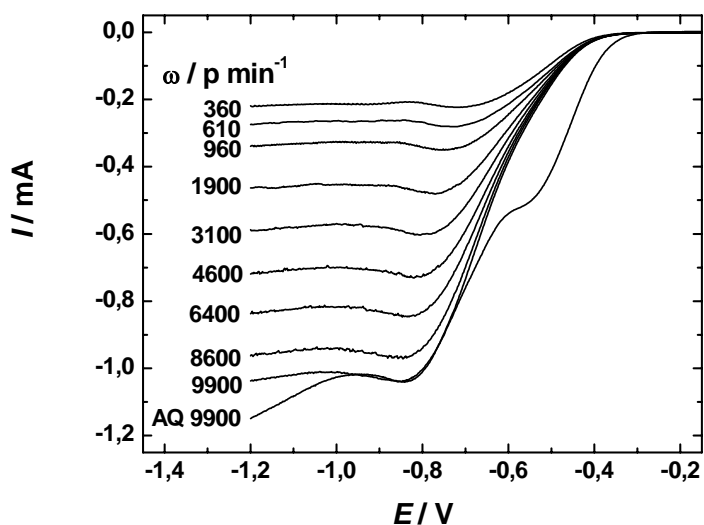
Hapniku redutseerumist GC/AQ elektroodidel (joonis 11) on juba palju uuritud [52,54,60]. Selles töös on välja pakutud idee kasutada fenüülrühmi selleks, et blokeerida vaba, mitte AQ rühmade poolt kaetud GC pinda.



Joonis 11. Hapniku redutseerumine antrakinooniga modifitseeritud GC elektroodil, hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Elektroodi pinda on modifitseeritud vastava diasooniumisoola elektrokeemilisel redutseerumisel atsetonitriilis, mis sisaldas 1 mM AQ-N₂⁺ ja 0,1 M TBABF₄.

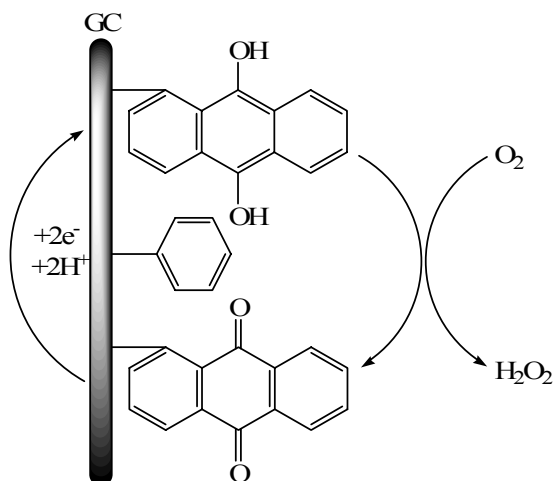
Seetõttu uuritigi GC/AQ-Ph elektroodide elektrokeemilist käitumist hapniku redutseerumisel. Segakile valmistati kahe järjestikuse modifitseerimise tulemusena, vastavate diasooniumisoolade redutseerumise teel. Saadud kile uurimisel täheldati selget fenüülrühmade pinnale kinnitumise efekti, kuna hapniku redutseerumise eellaine oli peaaegu täielikult maha surutud (joonis 12).

See efekt omab tähtsust hapniku redutseerumise kineetiliste parameetrite määramisel. Sellel elektroodil blokeerivad fenüülrühmad, antrakinoonüülrühmade vahel olevaid vabasid pindasid ja seetõttu hapniku redutseerumise elektrokatalüüs toimub ainult pinnale kinnitunud AQ tsentritel (skeem 6).



Joonis 12. Hapniku redutseerumine antrakinooni ja fenüülrühmaga modifitseeritud GC elektroodil hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Elektroodi pinda on modifitseeritud vastava diasooniumisoola elektrokeemilisel redutseerumisel atsetonitriilis, mis sisaldas 1 mM AQ ja 1 mM $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$ ja 0,1 M TBABF₄. Võrdluseks on toodud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõver GC/AQ elektroodil ($\omega = 9900 \text{ p min}^{-1}$).

Kinoonide elektrokatalüütilist toimet hapniku redutseerumisel kirjeldab skeem 6.



Skeem 6. Vesinikperoksiidi elektrokeemiline süntees antrakinooni ja fenüülrühmadega modifitseeritud elektroodil.

Hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid määrati mittelineaarsel regressioonanalüüsil, kasutades erinevatel pöörlemiskiirustel saadud voolu potentsiaalset sõltuvuse andmeid. GC/AQ elektroodi jaoks kasutati kahe-kinooni mudelit, milles

keemilise staadiumi kiirust iseloomustav parameeter $k_1\Gamma_1$ vastab klaassüsiniku pinnal olevatele kinoonset tüüpi tsentritele ja $k_2\Gamma_2$ kovalentselt seondatud AQ tsentritele [52,54,60]. Käesolevas töös uuritud GC/AQ-Ph elektroodil on algselt klaassüsinikul olnud kinoonsed tsentrid peaaegu täielikult blokeeritud fenüülrühmadega (vt joonis 12) ja tänu sellele saab hapniku redutseerumise kineetiliste parameetrite määramiseks kasutada ühe-kinooni mudelit (valem 19) [61,62]. Seetõttu tuleks käesolevas töös määratud parameetrit ($k_c\Gamma$) võrrelda varasemates töödes saadud suurustega $k_1\Gamma_1$ ja $k_2\Gamma_2$ vastavalt siis algselt klaassüsinikul olevatele kinoon-tüüpi tsentritele ja pinnale seondatud AQ tsentritele. Tabelis 1 on toodud poleeritud GC ja GC/AQ-Ph elektroodide hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid. Mittelineaarsel regressioonanalüüsil saadud poleeritud GC tulemused langesid hästi kokku meie uurimisrühma varasemates töödes leitud parameetrite väärtustega [52,54]. Ainuke erinevus eksperimendi tingimustes oli see, et selles töös kasutati palju kõrgemaid pöörlemiskiirusi. Suuremad ω väärtused peaksid võimaldama usaldusväärsemalt määrata kineetiliste parameetrite väärtusi. Esmakordselt uuriti hapniku redutseerumise kineetilisi parameetreid antrakinooni ja fenüülrühmade segakilel. Nagu ülevalpool mainitud, GC/AQ elektroodi fenüülrühmadega modifitseerides blokeerime substraadiks oleva GC elektroodi elektrokatalüütilised tsentrid, mistõttu hapniku redutseerimine eellaine alas on peaaegu täielikult inhibeeritud ja seetõttu võime analüüsiks kasutada ühe-kinooni mudelit. Parameetrite väärtused, mis vastavad pinnaga seondunud antrakinoonile ($E_{Q/Q^{2-}}^0$, ΔE , $k_c\Gamma$) on heas kooskõlas nendega, mis määrati kahe-kinooni mudeli abil [54] (vt tabel 1).

Tabel 1. Hapniku redutseerimise kineetiliste parameetrite keskmised väärtused poleeritud GC ja GC/AQ-Ph ($\Gamma_{AQ} = 1,6 \times 10^{-10}$ mol cm⁻²) elektroodidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. GC/AQ elektroodi korral on $\Gamma_{AQ} = 1,9 \times 10^{-10}$ mol cm⁻² [54]. Parameetrid arvutati kasutades mittelineaarset regressioonanalüüsi.

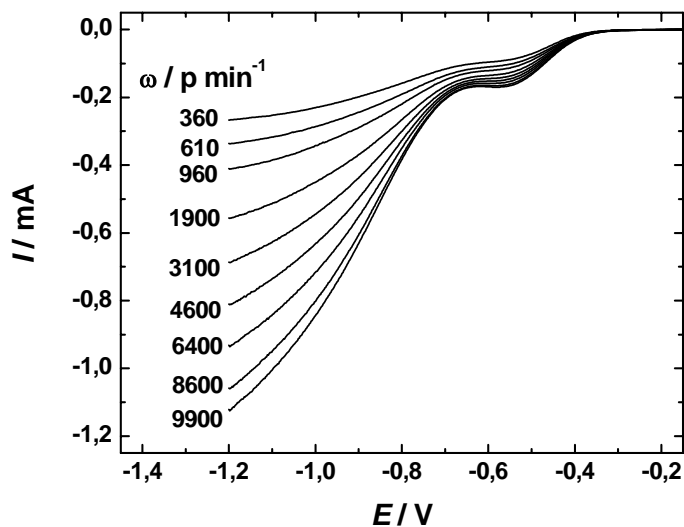
Elektrood	$E_{Q/Q^{2-}}^0$ (V)	$10^4 k^0$, (cm s ⁻¹)	α	ΔE (V)	$k_c\Gamma$ (cm s ⁻¹)
poleeritud GC	-0,53 ± 0,01	8,2 ± 1,6	0,21 ± 0,01	-0,23 ± 0,01	0,027 ± 0,001
GC/AQ-Ph	-0,81 ± 0,01	5,5 ± 1,8	0,17 ± 0,02	-0,29 ± 0,02	0,078 ± 0,003
GC/AQ	-0,860 ± 0,006	4,0 ± 2,0	0,19 ± 0,02	-0,29 ± 0,01	0,072 ± 0,004

GC/AQ ja GC/AQ-Ph elektrootide korral keemilise staadiumi kiirust iseloomustava parameetri ($k_c\Gamma$) väärtus on palju kõrgem kui poleeritud klaassüsinikul. Ilmselge põhjus sellele on kinoonsete rühmade (pinnaga seotud AQ) märgatavalt suurem pindkontsentratsioon. Kinooni radikaalaniooni ja molekulaarse hapniku vahelise reaktsiooni kiiruskonstandi k_c väärtuseks saadi $4,9 \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Kahjuks ei olnud võimalik määrata süsinik-hapnik funktsionaalrühmade pindkontsentratsiooni poleeritud klaassüsinikul, kuna puudub selge piik vastavatel tsüklilistel voltamperogrammidel hapnikuvabas 0,1 M KOH lahuses.

Hapniku redutseerumist kinoonidega modifitseeritud süsinikelektroodidel on palju uuritud [37,39,52,54,55]. Enamikes töödes on kasutatud füüsikaliselt adsorbeerunud kinoonidega elektroode. Siiski desorbeeruvad need ühendid elektroodi pinnalt ja eriti ilmneb see leeliselises lahuses. Kovalentselt seondunud kinoonide oluliseks eeliseks on see, et modifitseeritud elektroodid on piisavalt stabiilsed ka pikaajalisel kasutamisel leeliselises keskkonnas.

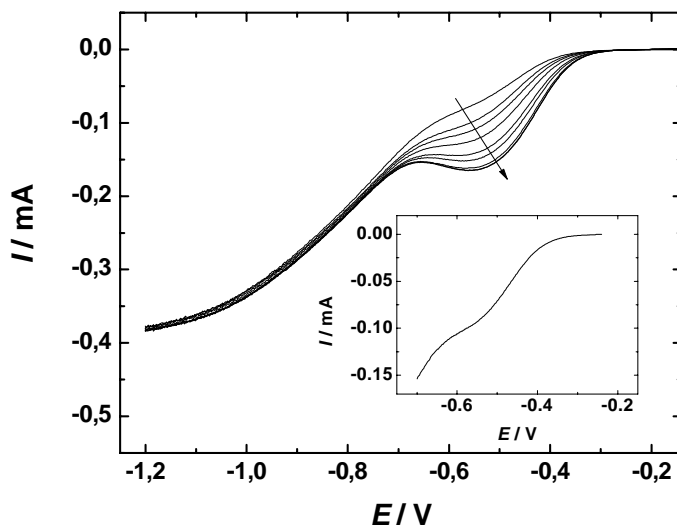
3.3. Hapniku redutseerumine naatriumtetravesinikboraadiga töödeldud klaassüsinikelektroodidel

Alternatiivselt kasutati GC pinna töötlemiseks ka naatriumtetravesinikboraati. Eesmärgiks oli uurida, kas sellise pinnatöötlemise abil on võimalik muuta pinna keemilisi omadusi ehk redutseerida süsinik-hapnik funktsionaalrühmi ja seeläbi muuta pinnal toimuva hapniku redutseerumise elektrokatalüütilisi omadusi. Et vähendada hapnikku sisaldavate funktsionaalrühmade hulka klaassüsinikul on kasutatud erinevaid pinnatöötlemisi, sealhulgas kuumutamist vaakumis [63] ja vesinikus [64], argooniga pihustamist [63] jne. Siiski kasvab süsinik-hapnik funktsionaalrühmade pindtihedus kui "redutseeritud" klaassüsiniku pind puutub kokku õhu või veega [63]. Arvatakse, et pinna töötlemisel NaBH_4 -ga redutseeruvad kinoonid pöörduvalt. Selle väite kohaselt peaksid kinoonset tüüpi rühmad klaassüsinikul olema kergesti tagasi oksüdeeritavad. Mõningase üllatusena oli aga märgata O_2 redutseerumisvoolu vähenemist naatriumtetravesinikboraadiga redutseeritud klaassüsinikelektroodidel eellaine potentsiaalidel (joonis 13).



Joonis 13. Hapniku redutseerumine poleeritud klaassüsinikelektroodil hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Elektroodi hoiti enne mõõtmisi 0,05 M NaBH_4 vesilahuses 0,5 h.

Redutseerimisvool $-0,5 \text{ V}$ juures on palju madalam, kui värskest poleeritud GC korral (võrdle jooniseid 2 ja 13). Siiski oli märgata ka mõningat O_2 redutseerumisvoolu maksimumi suurenemist eksperimendi vältel (alati võrreldi seeria esimest ja viimast kõverat, mis registreeriti samal pöörlemiskiirusel -360 p min^{-1}). Seda efekti uuriti lähemalt järgnevas eksperimendis. Naatriumtetravesinikboraadiga redutseeritud GC elektroodi järjestikusel tsüklerimisel potentsiaalidevahemikus $0 \div -1,2 \text{ V}$ konstantsel pöörlemiskiirusel ($\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$). Nagu on ilmselgelt näha joonisel 14, piigi vool $-0,5 \text{ V}$ juures suureneb järk-järgult koos tsüklite arvu suurenemisega.

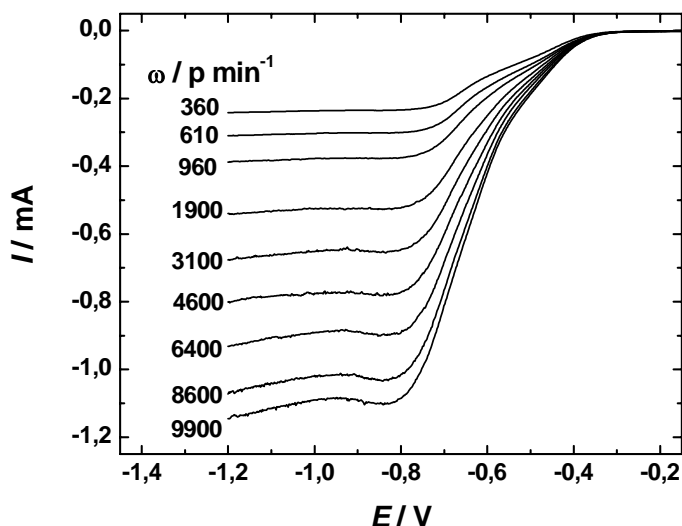


Joonis 14. Hapniku redutseerumine poleeritud klaassüsinikelektroodil hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses järjestikusel potentsiaali tsükleerimisel ($\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Nool näitab tsüklite arvu suurenemist 1 – 30. Sissepaigutatud joonisel on toodud O_2 redutseerumise polarisatsioonikõver peale 30 järjestikust tsüklit potentsiaalidevahemikus $-0,2 \div -0,7 \text{ V}$. Elektroode hoiti enne mõõtmisi 0,05 M NaBH_4 vesilahuses 0,5 h.

Siinkohal tuleks ära mainida, et redutseerimisvool potentsiaalidel $E < -0,7 \text{ V}$ ei muutu järjestikul tsükleerimisel, mis näitab, et katalüütiliselt aktiivsete tsentrite olemus kõrgetel negatiivsetel potentsiaalidel on erinev, kui eellaine potentsiaalidel ($-0,7 \text{ V} < E < -0,3 \text{ V}$). Võime eeldada, et piigi voolu tõus on tingitud GC elektroodi pinnal tekkinud vesinikperoksiidist. Tõenäoliselt peroksiid regenereerib aktiivsed süsinik-hapnik funktsionaalrühmad. On selge, et GC täieliku elektrokatalüütilise aktiivsuse taastumine võtab aega. Näide sellest on toodud joonise 14 sisse paigutatud joonisel. Kui järjestikune tsükleerimine läbi viia kitsamas potentsiaalide vahemikus ($-0,2 \div -0,7 \text{ V}$), siis ei ilmnenud olulist piigivoolu kasvu $-0,5 \text{ V}$ juures. Vesinikperoksiidi efekti “redutseeritud” GC elektrokatalüütilistele omadustele testiti sukeldades elektroodi 3 tunniks 1 M H_2O_2 vesilahusesse. Nagu võiski arvata oli selle “redutseeritud ja uuesti oksüdeeritud” GC elektroodi käitumine väga sarnane joonisel 2 esitatule.

Samuti uuriti ka naatriumtetravesinikboraadiga redutseeritud elektroodi tagasi oksüdeerimist õhuhapniku toimel. Peale 24 h kontakti õhuga selgus, et elektroodi elektrokatalüütilised omadused ei olnud märgataval määral muutunud.

Võrdluseks, kasutati ka naatriumtetravesinikboraadiga töötlemist GC/AQ elektroodidel. Erinevalt “redutseeritud” elektroodi elektrokatalüütilisest käitumisest joonisel 13, pinnaga seondunud AQ katalüütilist aktiivsust NaBH_4 redutseerimine ei mõjutanud (joonis 15). Redutseerival eeltöötlemisel oli mõnevõrra maha surutud ainult hapniku redutseerumise eellaine vool.

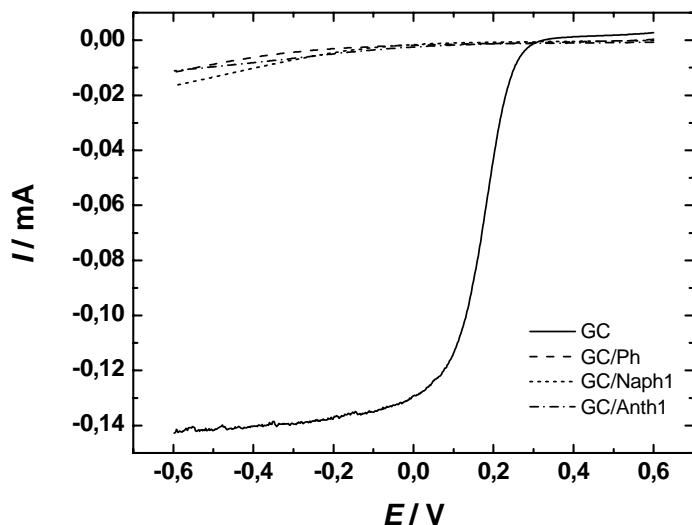


Joonis 15. Hapniku redutseerumine GC/AQ elektroodil hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Elektroodi hoiti enne mõõtmisi 0,05 M NaBH_4 vesilahuses 0,5 h.

Need tulemused võivad osutada teatud erinevustele klaassüsinikul kovalentselt seondatudokinoonide ja algselt pinnal olevate kinoonset tüüpi tsentrite vahel. Viimaste täpne keemiline loomus vajab veel uurimist.

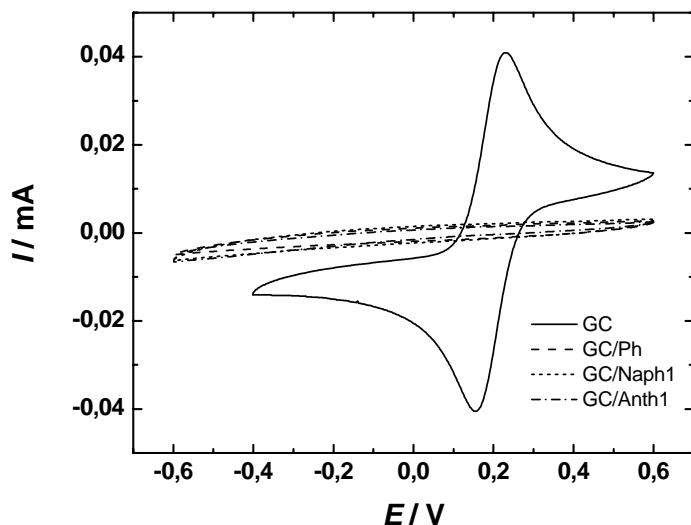
3.4. Arüülkilede blokeerivad omadused heksatsüanoferraat(III)iooni redutseerumisel ja dopamiini anoodisel oksüdeerumisel

Arüülkilede blokeerivate omaduste täiendavaks uurimiseks kasutati $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redokspaari. Eksperimentaalselt on tõestatud, et kiire laenguülekanne toimumiseks peab $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redokspaar interakteeruma GC elektroodi pinnaga [63]. Seetõttu peaks pinna blokeerimine arüülkilega inhibeerima selle redokspaari laenguülekanne kiirust. Joonisel 16 on toodud pöörleva ketaselektroodi voltamperogrammide arüülkiledega modifitseeritud elektroodidel 1 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ lahuses.



Joonis 16. Heksatsüanoferraat(III)ioonide redutseerumise polarisatsioonikõverad arüülkiledega modifitseeritud GC elektroodidel 0,1 M K_2SO_4 lahuses, mis sisaldab 1 mM $K_3Fe(CN)_6$ ($\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

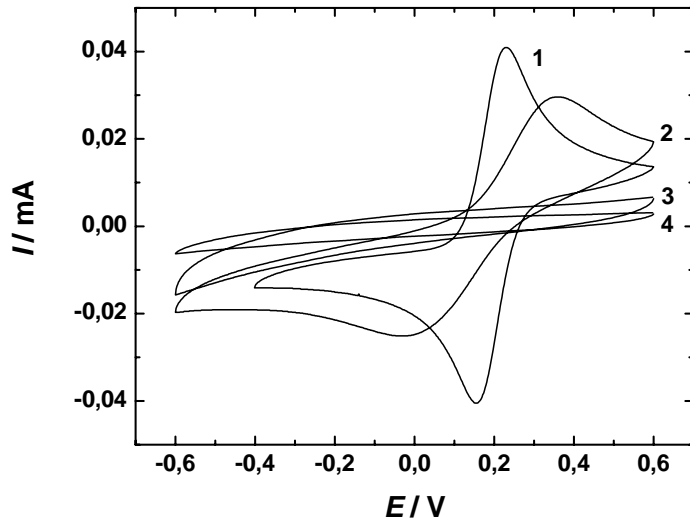
On ilmselge, et kõik arüülrühmadega modifitseeritud elektroodid suruvad täielikult maha $Fe(CN)_6^{3-}$ ionide redutseerumisvoolu. Hoolimata sellest, et elektroode valmistati sama protseduuri järgi, oli siiski märgata mõningat seeriaste hajumist, mis on nähtavasti tingitud elektroodide valmistamise pisierinevustest. Seetõttu ei õnnestunud meil kindlaks määrata erinevate arüülrühmadega modifitseeritud GC elektroodide blokeerumise efektiivsuse järjestust. Joonisel 17 on toodud GC/Ph, GC/Naph1, GC/Anth1 ja poleeritud GC elektroodide tsüklilise voltamperomeetria käitumine $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ redokspaari sisaldavas 0,1 M K_2SO_4 lahuses. Poleeritud GC korral täheldati kvaasipöörduvat käitumist, kuid arüülmodifitseeritud GC elektroodide korral piike ei täheldatud ja see on heas kooskõlas varasemates töödes saadud tulemustega [12,28,53].



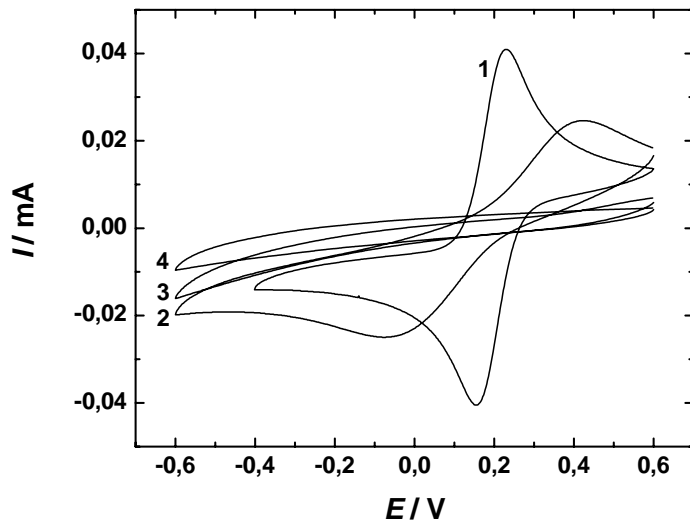
Joonis 17. Kaaliumheksatsüanoferraat(III) tsüklilised voltamperogrammid ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$) 1 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (+0,1 M K_2SO_4) lahuses modifitseeritud ja poleeritud klaassüsinikelektroodidel.

On selge, et suurte redokspaaride laenguülekanne on arüülkilede poolt efektiivsemalt inhibeeritud. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ iooni suurus (diameeter 0,62 nm) saadi kirjanduses toodud sideme pikkuste kokkuliitmisel [65]. Arüülkile korrapäratud alad või defektsed kohad võivad küll olla läbitavad väiksemate molekulide poolt nagu O_2 (O–O sideme pikkus 0,12 nm [59]) ja seetõttu on hapniku redutseerumine vähem inhibeeritud võrreldes $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ionide redutseerumisega.

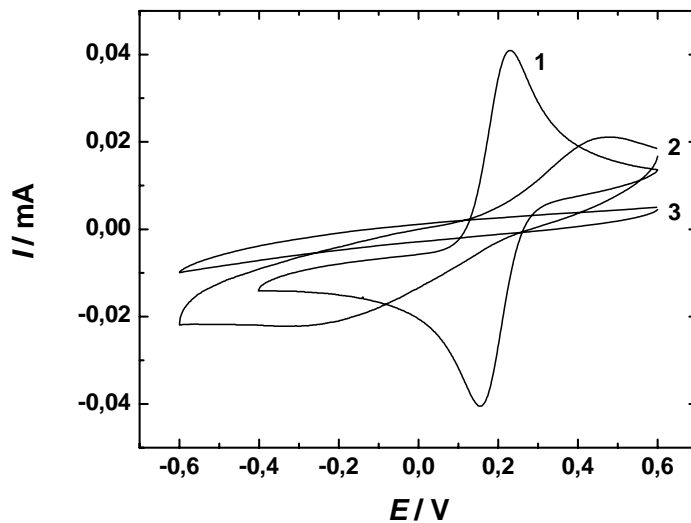
Joonisel 18 ja 19 on toodud heksatsüaanoferraat(III)ioonide redutseerumise ja dopamiini oksüdeerumise CV kõverad vastavad joonisel 9 toodud modifitseeritud elektroodidele. Joonisel 18 on toodud arüülkiledega erinevatel pindkontsentratsioonidel modifitseeritud GC elektroodide elektrokeemiline käitumine 0,1 M K_2SO_4 lahuses, mis sisaldas 1mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.



(a)



(b)

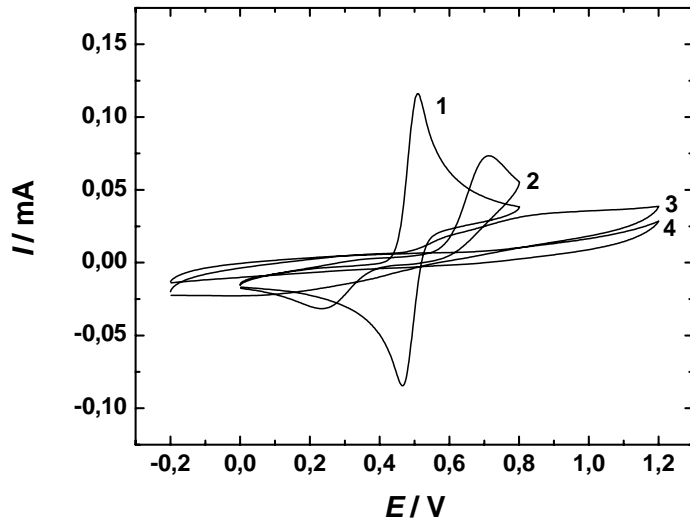


(c)

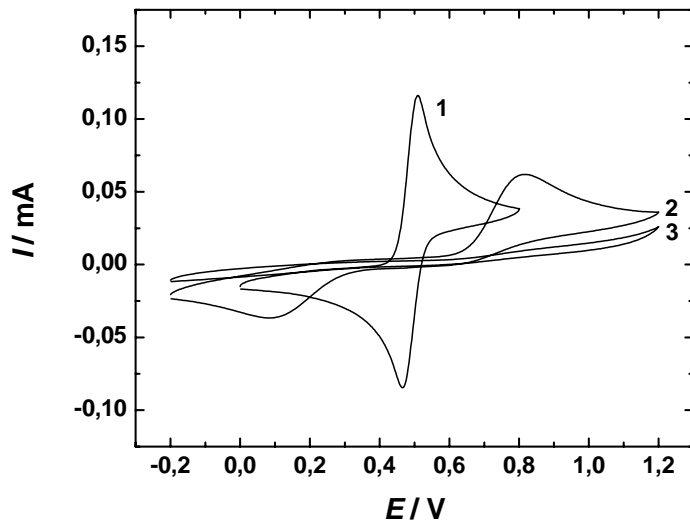
Joonis 18. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redokspaari elektrokeemiline käitumine (a) 1-naftüül-, (b) 2-naftüül- ja (c) bifenüülrühmadega modifitseeritud GC elektroodidel argooniga küllastatud 0,1 M K_2SO_4 lahuses, mis sisaldas 1 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). Modifitseerimistingimused: (1) poleeritud GC, (2) 1 tsükkel potentsiaalide vahemikus (0,1 ÷ 0,5 V), (3) 1 tsükkel potentsiaalide vahemikus (-1,0 ÷ 0,5 V), (4) 20 tsükli potentsiaalide vahemikus (-1,0 ÷ 0,5 V). Elektroodide pinda on modifitseeritud vastavate diasooniumisoolade elektrokeemilisel redutseerumisel atsetonitriilis, mis sisaldas 1 mM diasooniumisoola ja 0,1 M TBABF₄.

Jooniselt 18a võime näha, et GC elektroodi pinna 1-naftüülrühmadega modifitseerimine juba väga väikeses potentsiaalide vahemikus (0,1 ÷ 0,5 V) (kõver 2) annab märgatavalt väiksemad $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redokspaari piigivoolud ja nihkunud piigipotentsiaalid võrreldes poleeritud GC elektroodiga (kõver 1). Modifitseerimine potentsiaalide vahemikus (-1,0 ÷ 0,5 V) (kõver 3) annab juba peaaegu täieliku laenguülekande protsessi inhibeerimise. Edasine tsükleerimine parandas blokeerumist veelgi ja kõveralt 4 näeme, et elektronide tunnellerumine läbi kile on väga aeglane. Sarnast käitumist oli märgata ka 2-naftüül- ja bifenüülrühmadega modifitseeritud elektroodidel (joonis 18b ja 18c).

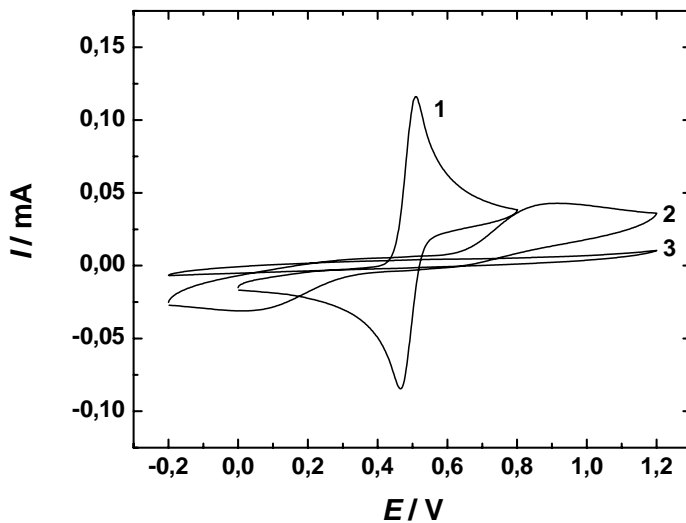
Lisaks anioonsele $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redokspaarile uuriti ka katioonse dopamiini oksüdeerumist modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel. Joonisel 19 on toodud arüülkiledega erinevatel pindkontsentratsioonidel modifitseeritud GC elektroodide elektrokeemiline käitumine 0,1 M H_2SO_4 lahuses, mis sisaldas 1 mM dopamiini.



(a)



(b)



(c)

Joonis 19. Dopamiini anoodne oksüdeerumine (a) 1-naftüül-, (b) 2-naftüül- ja (c) bifenüülrühmadega modifitseeritud GC elektroodidel argooniga küllastatud 0,1 M H₂SO₄ lahuses, mis sisaldas 1 mM dopamiini ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). Modifitseerimistingimused: (1) poleeritud GC, (2) 1 tsüklil potentsiaalide vahemikus (0,1 ÷ 0,5 V), (3) 1 tsüklil potentsiaalide vahemikus (-1,0 ÷ 0,5 V), (4) 20 tsüklit potentsiaalide vahemikus (-1,0 ÷ 0,5 V). Elektroodide pinda on modifitseeritud vastavate diasooniumisoolade elektrokeemilisel redutseerumisel atsetonitriilis, mis sisaldas 1 mM diasooniumisoola ja 0,1 M TBABF₄.

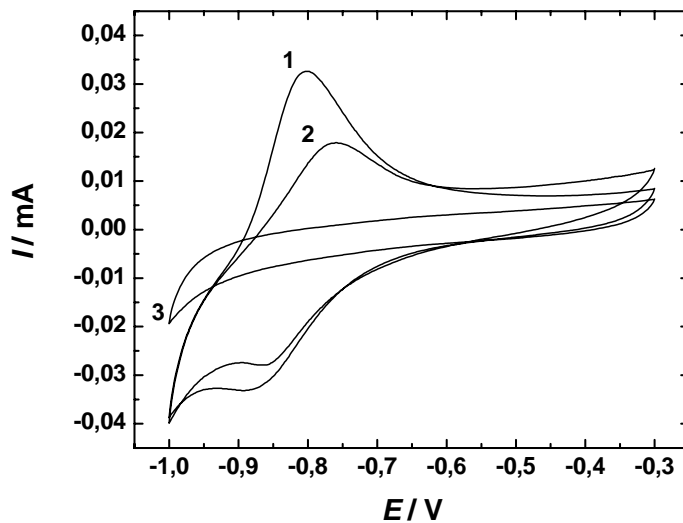
Fe(CN)₆^{3-/4-} ja dopamiini redokspaari elektrokeemilisest käitumisest on selgelt näha, et tsüklite arvu kasvades suureneb pindkontsentratsioon ja seetõttu paranevad ka pinna blokeerivad omadused. Piigipotentsiaalide erinevuse kasv viitab aeglustuvale laenguülekanne protsessile. Saadud arüülkilede dopamiini oksüdeerumise tulemused GC/BP, GC/Naph1 ja GC/Naph2 elektroodidel on analoogsed varasemates töodes, näiteks trifluorometüülfenüül- [66], nitrofenüülrühmadega ja metüleensinisega [67] modifitseeritud elektroodidel saadud tulemustega.

3.5. Hapniku redutseerumine antrakinooniga modifitseeritud nikkelelektroodidel

Elektroodide pinna modifitseerimiseks kasutati diasooniumisoola redutseerumise meetodit ja kommertsiaalset antrakinooni diasooniumisoola (Fast Red AL Salt). Nikli modifitseerimiseks antrakinooniga kasutati kahte erinevat modifitseerimiskeskkonda. Ühel juhul modifitseeriti poleeritud nikkelelektroode aprotoonses keskkonnas (ACN + 0,1 M TBABF₄) ja teisel juhul happelises keskkonnas (0,1 M H₂SO₄), kusjuures mõlemas lahuses oli antrakinooni diasooniumisoola kontsentratsioon 10 mM.

Modifitseeritud elektroode tsükleeriti argooniga küllastatud 0,1 M KOH lahuses potentsiaalide vahemikus -0,3 V kuni -1,0 V potentsiaali laotuskiirusel 100 mV s⁻¹. Modifitseeritud elektroodide korral toimus tsükleerimise käigus piikide aluse pindala vähenemine, kuna pinnale füüsikaliselt adsorbeerunud antrakinoon desorbeerub lahusesse, seda peamiselt seetõttu, et 0,1 M KOH lahuses esinevad nad tõenäoliselt anioonses vormis ning negatiivselt laetud pinnal toimub elektrostaatiline tõukumine.

Erinevas modifitseerimiskeskkonnas antrakinooniga modifitseeritud stabiliseerunud elektroodide tsüklilised voltamperogrammid on toodud joonisel 20. Erinevas modifitseerimiskeskkonnas saadud Ni/AQ elektroodide tsüklilist voltamperogrammide kujud küll sarnanesid üksteisele, kuid siiski võis täheldada väikest redokspotentsiaalide erinevust (ACN-is modifitseerimise korral $E_f = -0,832$ V ja H₂SO₄-s modifitseerimise korral $E_f = -0,805$ V). Jooniselt 20 võib näha, et ACN-s modifitseerimine andis suurema antrakinooni pindkontsentratsiooni, kui H₂SO₄-s modifitseerimine. Võrdluseks on toodud poleeritud nikkelelektroodi tsükliline voltamperogramm O₂-vabas 0,1 M KOH lahuses.



Joonis 20. Antrakinooniga modifitseeritud ja poleeritud nikkelelektroodide tsüklilised voltamperogrammid argooniga küllastatud 0,1 M KOH lahuses: (1) Ni/AQ (ACN-is modifitseeritud), (2) Ni/AQ (H₂SO₄-s modifitseeritud) ja (3) poleeritud Ni-elektrood. Potentsiaali laotuskiirus: 100 mV s⁻¹.

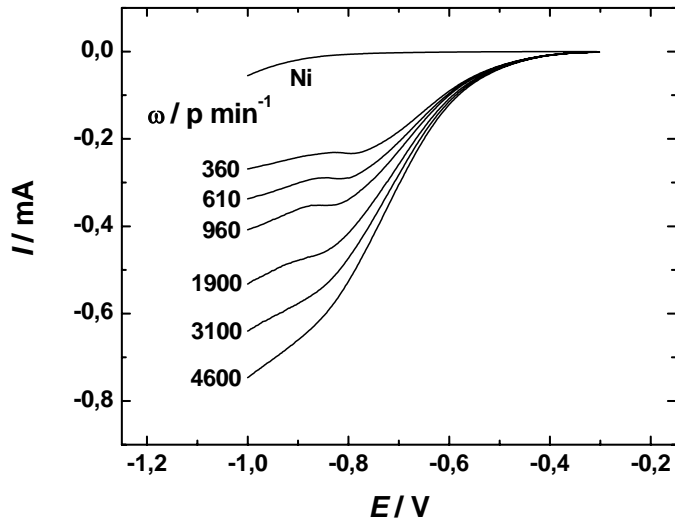
Jooniselt on näha, et potentsiaalidel $E < -0,9$ V esineb voolu tõus, mida võib seostada vesiniku eraldumisreaktsiooni algusega poleeritud nikkelelektroodil.

Tsüklilistelt voltamperogrammidelt määrati kinoonide pindkontsentratsioonid vastavalt valemile:

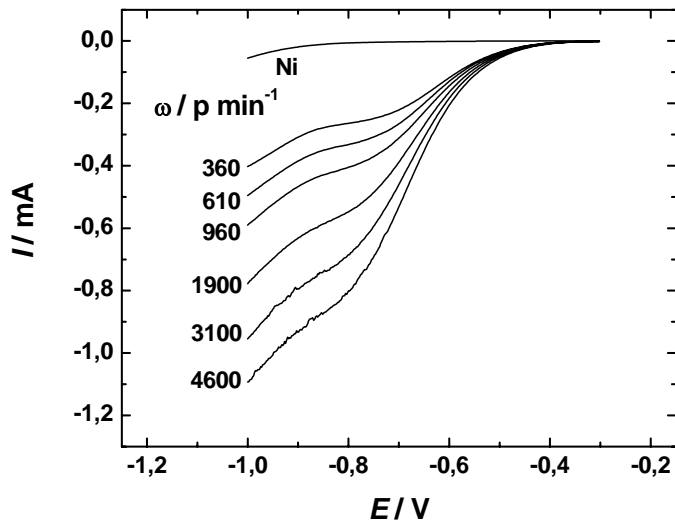
$$\Gamma_Q = \frac{Q}{nFA} \quad (21)$$

kus Q on foonivoolu osas korrigeeritud piigile vastava laengu hulk, n elektronide arv reaktsioonist osavõtva molekuli kohta (antud juhul $n=2$) ja A on elektroodi geomeetriline pindala ($A = 0,2$ cm²). Katoodse piigi järgi saadud maksimaalsed pindkontsentratsioonid olid ACN-is modifitseeritud Ni/AQ korral $\Gamma = 2,3 \times 10^{-10}$ mol cm⁻² ja H₂SO₄-s modifitseeritud Ni/AQ elektroodil vastavalt $\Gamma = 1,3 \times 10^{-10}$ mol cm⁻², need väärtused on võrreldavad klaassüsinikelektroodi modifitseerimisel saadud pindkontsentratsioonidega.

Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad registreeriti modifitseeritud Ni elektroodil samas potentsiaalide vahemikus, kui tsüklilise voltamperomeetria korral (-0,3 V kuni -1,0 V), kuuel erineval elektroodi pöörlemiskiirusel vahemikus 360 kuni 4600 p min⁻¹. Joonisel 21 a ja b on toodud vastavalt ACN-is modifitseeritud Ni/AQ ja H₂SO₄-s modifitseeritud Ni/AQ elektroodide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad.



(a)



(b)

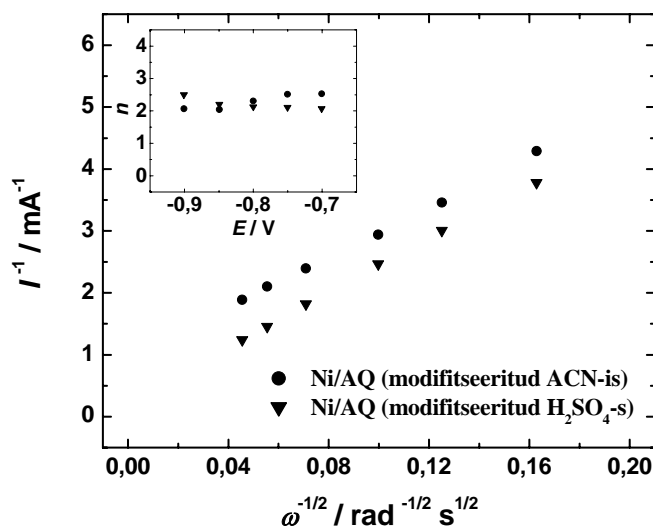
Joonis 21. Hapniku redutseerumine Ni/AQ elektroodidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$): (a) ACN-is ja (b) H_2SO_4 -s modifitseeritud modifitseeritud Ni/AQ. Võrdluseks on toodud poleeritud nikkelelektroodi (Ni) hapniku redutseerumise polarisatsioonikõver ($\omega = 360 \text{ p min}^{-1}$).

Nagu võime näha jooniselt 21 a ja b, on antrakinooniga modifitseeritud nikkelelektroodid oluliselt aktiivsemad hapniku redutseerumisel võrreldes poleeritud Ni-elektroodiga. Mõlemal Ni/AQ elektroodil algab redutseerumisvoolu tõus $-0,4 \text{ V}$ juures, mis on $0,1 \text{ V}$ negatiivsem, kui antrakinooniga modifitseeritud klaassüsinikul. Seda võiks selgitada kinoonset tüüpi tsentrite esinemisega GC pinnal ja nende puudumisega nikkelelektroodil.

Täheldati, et H_2SO_4 -s modifitseeritud Ni/AQ elektrood näitas mõnevõrra suuremaid piirilisi difusioonivoolusid, kui samadel tingimustel ACN-is modifitseeritud elektrood. Sellise käitumise selgitamiseks tuleks teha veel täiendavaid uuringuid, et selgitada modifitseerimisprotsessist tulenevaid iseärasusi elektroodide käitumises.

Uuriti ka hapniku redutseerumisvoolu pöörlemiskiirusest sõltuvust poleeritud nikkelelektroodil ja leiti, et selline sõltuvus puudus peaaegu täielikult. Joonisel 21 on toodud poleeritud nikkelelektroodi hapniku redutseerumise polarisatsioonikõver pöörlemiskiirusel 360 p min^{-1} .

Koutecky-Levichi analüüsist ($\Gamma^{-1}, \omega^{-1/2}$ -sõltuvus) arvatud üleminevate elektronide arv hapniku molekuli kohta (n) on toodud joonisele 22 sissepaigutatud joonisel (n väärtused on arvatud võrrandist 20).



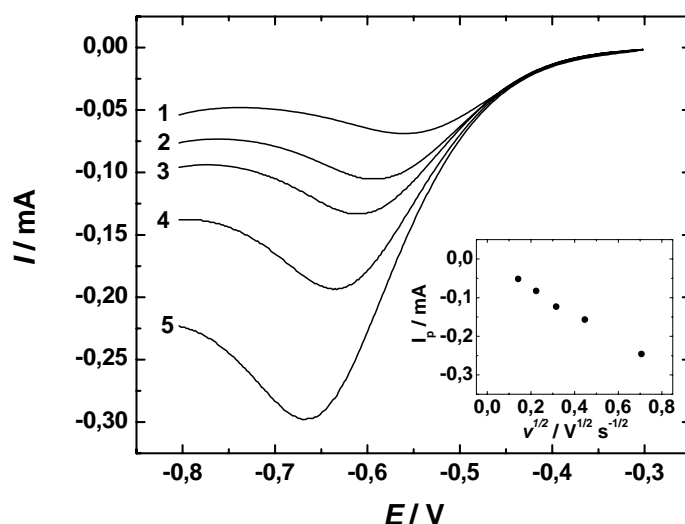
Joonis 22. Koutecky-Levichi sõltuvused hapniku redutseerumisel Ni/AQ elektroodidel 0,1 M KOH lahuses: ACN-is ja H_2SO_4 -s modifitseeritud (andmed saadud joonistelt 21 a ja b). $E = -0,8 \text{ V}$. Üleminevate elektronide arvu sõltuvust potentsiaalil Ni/AQ elektroodide korral on näha sissepaigutatud jooniselt.

Ekstrapoleerides K-L sõltuvusest saadud sirgeid potentsiaalil $-0,8 \text{ V}$, saame lõikepunkti H_2SO_4 -s modifitseeritud Ni/AQ madalama Γ^{-1} väärtuse juures, mis näitab, et hapniku redutseerumine sellel elektroodil on kiire protsess (joonis 22). K-L sirge ACN-is modifitseeritud Ni/AQ jaoks elektroodi korral lõikab y-telge kõrgematel väärtustel, kuigi üleminevate elektronide arv reaktsioonis osaleva molekuli kohta on praktiliselt sama ($n \sim 2$). Seega on nende elektroodide korral tegemist segakineetikaga.

Leiti ka keemilise staadiumi kiirust iseloomustav parameeter ($k_c \Gamma$) lähtudes valemist (22):

$$k_c \Gamma = \frac{I_k}{nFAc_{O_2}} \quad (22)$$

ACN-is modifitseeritud Ni/AQ elektroodi korral saadi $k_c \Gamma = 0,023 \text{ cm s}^{-1}$ ja H_2SO_4 modifitseeritud Ni/AQ elektroodi korral $k_c \Gamma = 0,081 \text{ mol cm s}^{-1}$. Kasutades tsüklilistelt voltamperogrammideelt (joonis 20) määratud pindkontsentratsioone leiti keemilise reaktsiooni kiiruskonstandid (k_c), mille väärtusteks saadi vastavalt $9,4 \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ja $6,2 \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ni/AQ elektroodi (H_2SO_4 -s modifitseeritud) hapniku redutseerumise lineaarse laotusega voltamperogrammide hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses on toodud joonisel 23.



Joonis 23. Ni/AQ elektroodi hapniku redutseerumise lineaarse laotusega voltamperogrammide hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses (elektrood modifitseeritud H_2SO_4 -s): (1) 20 mV s^{-1} , (2) 50 mV s^{-1} , (3) 100 mV s^{-1} , (4) 200 mV s^{-1} ja (5) 500 mV s^{-1} . Piigivoolude sõltuvus potentsiaali laotuskiirusest on toodud sissepaigutatud joonisel.

Hapniku redutseerumise piigivoolu (I_p) sõltuvust potentsiaali laotuskiirusest saab avaldada järgmise valemiga:

$$I_p = (2,99 \times 10^5) n(\alpha n_\alpha)^{1/2} A C_{O_2} D^{1/2} v^{1/2} \quad (23)$$

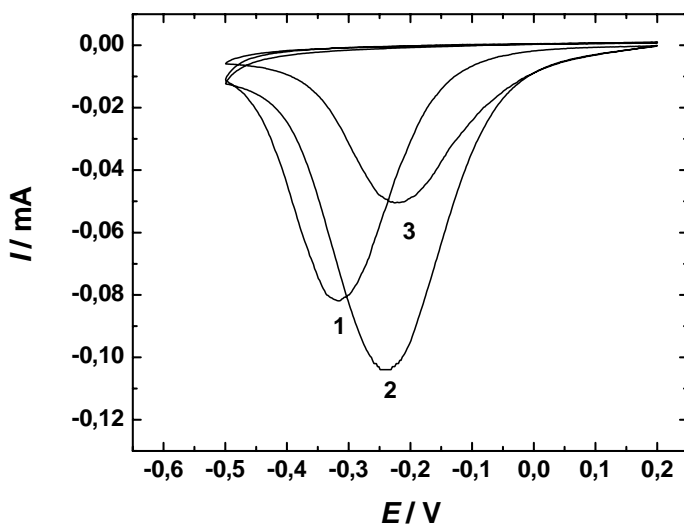
kus n on üleminevate elektronide arv, α tähistab ülekandekoefitsienti, n_α on aeglasel staadiumis üleminevate elektronide arv, A on elektroodi geomeetiline pindala, C_{O_2} on hapniku kontsentratsioon lahuses, D on hapniku difusioonikoefitsient ja v potentsiaali laotuskiirus.

Joonisele 23 sissepaigutatud graafikult on näha, et esineb lineaarne sõltuvus piigivoolude (I_p) ja laotuskiiruse ruutjuure vahel ($v^{1/2}$) ja ekstrapoleerimisel y-teljени läbib sirge kordinaatide alguspunkti, mis viitab sellele, et tegemist on difusiooni poolt limiteeritud protsessiga.

3.6. Arüülkilega modifitseeritud nikkelelektroodide elektrokeemiline käitumine

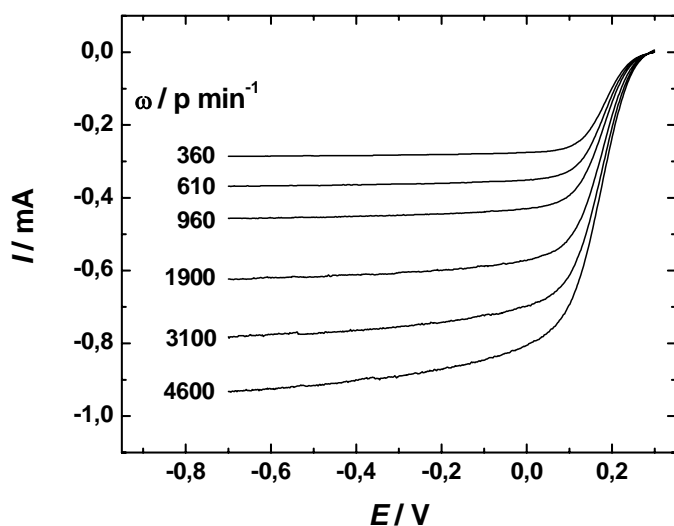
Nikkelelektroode töödeldi nii mehaaniliselt kui ka keemiliselt. Keemiliselt poleeritud elektroodidel esinesid diasooniumsoolade redutseerumiskiigid positiivsematel potentsiaalidel ja näitasid pisut väiksemaid piigivoolusid, kui mehaaniliselt poleeritud elektroodidel.

Elektroodide pinna modifitseerimiseks kasutati bifenüül-, 1-naftüül- ja 2-naftüül-diasoonium tetrafluoroboraatide elektrokeemilist redutseerumist (joonis 24). Modifitseerimine viidi läbi aprotoonses keskkonnas (ACN + 0,1 M TBABF₄), kus diasooniumisoola kontsentratsiooniks lahuses oli 3 mM.



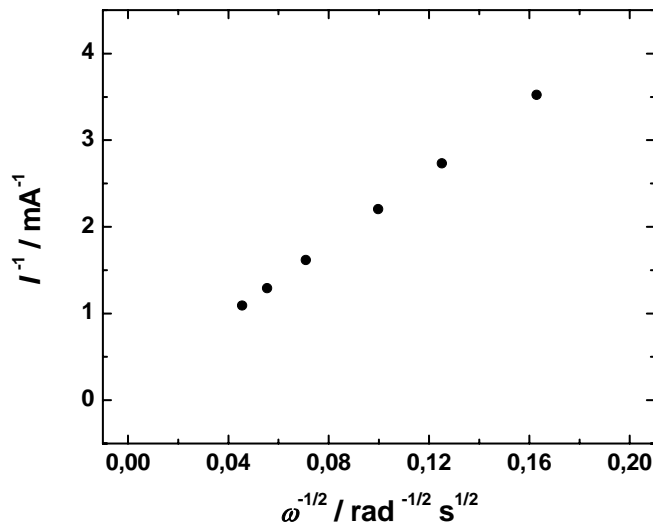
Joonis 24. Arüüldiasooniumisoolade elektrokeemiline redutseerumine nikkelelektroodidel argooniga küllastatud atsetonitriilis: (1) Ni/BP, (2) Ni/Naph1 ja (3) Ni/Naph2, mis sisaldas 3 mM vastavat arüüldiasooniumisoola ja 0,1 M TBABF₄ ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Jooniselt on näha, et esimestel voltamperomeetrilistel tsükklitel esinevad suured redutseerumisvoolu piigid järgmistel potentsiaalidel: $E_p = -0,32$ V (Ni/BP) $E_p = -0,24$ V (Ni/Naph1) ja $E_p = -0,22$ V (Ni/Naph2). Edasisel tsükleerimisel need piigid kadusid. Selline käitumine viitab efektiivsele pinna modifitseerumisele. Et tagada pinna maksimaalne täituvus, tsükleeriti elektroodi potentsiaalide vahemikus (0,2 ÷ -0,5 V) ja lõpuks hoiti elektroodi 10 min potentsiaalil -0,5 V. Seejärel asetati elektrood 5 minutiks atsetonitriili ultrahelivannis, et vabaneda füüsikaliselt adsorbeerunud ainest. Selleks, et uurida arüülkilede blokeerumise efekti registreeriti kõigepealt heksatsüanoferraat(III)ioonide redutseerumise polarisatsioonikõverad poleeritud nikkelelektroodil 0,1 M KOH lahuses mis sisaldas 5 mM $K_3Fe(CN)_6$ (vt joonis 25).



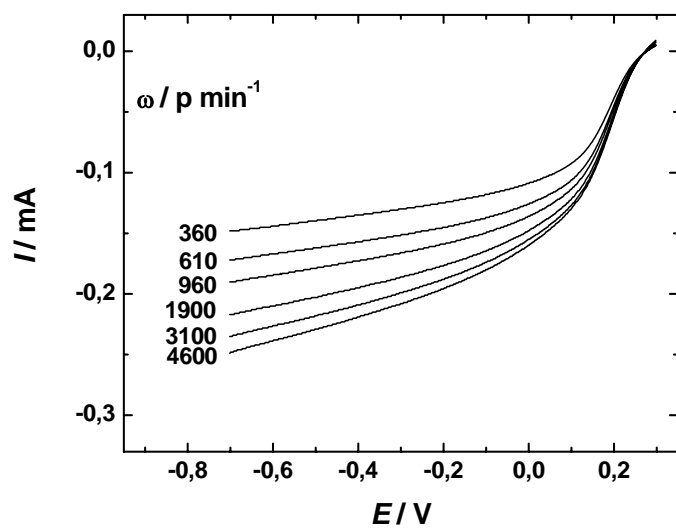
Joonis 25. Heksatsüanoferraat(III)ioonide redutseerumise polarisatsioonikõverad poleeritud nikkelelektroodil argooniga küllastatud 0,1 M KOH lahuses, mis sisaldab 5 mM $K_3Fe(CN)_6$ erinevatel pöörlemiskiirustel ($v = 20$ mV s⁻¹).

Eksperimentaalselt jooniselt 26 leitud Levichi tõusuks saadi 0,0483 mA rad^{-1/2} s^{1/2}, mis langeb hästi kokku teoreetilise Levichi tõusu väärtusega 0,0499 mA rad^{-1/2} s^{1/2}, mis arvutati võrrandi (6) abil ($E = -0,5$ V).

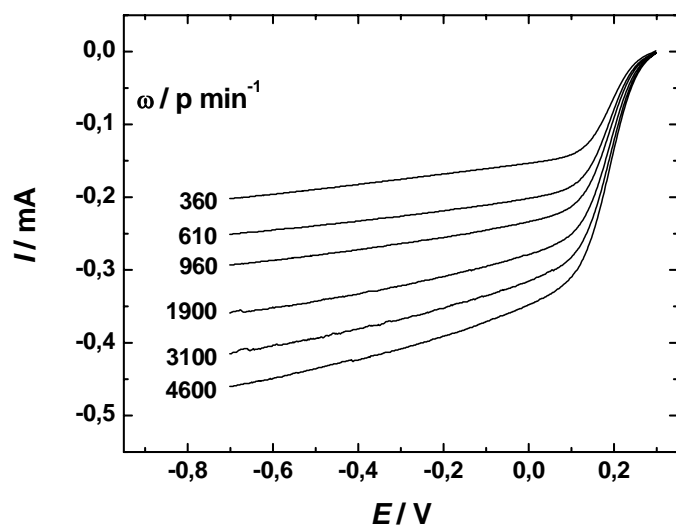


Joonis 26. Koutecky-Levichi sõltuvus poleeritud nikkelelektroodil argooniga küllastatud 0,1 M KOH lahuses, mis sisaldab 5 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. $E = -0,5 \text{ V}$.

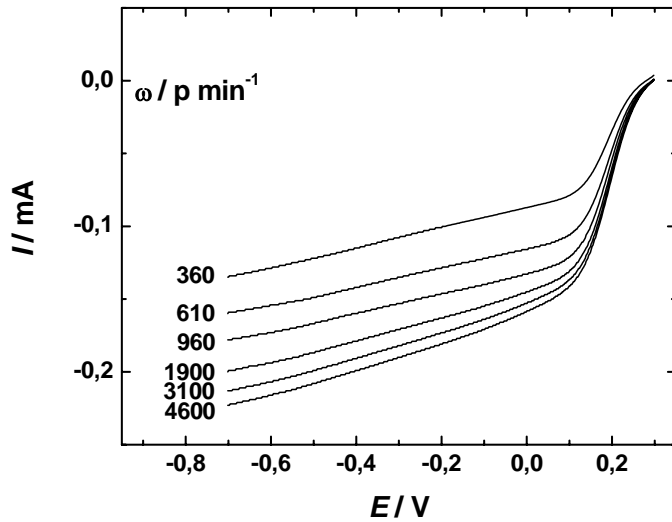
Arüüldiasooniumisoolade redutseerumise teel saadud modifitseeritud nikkelelektroodidel esines heksatsüanoferraat(III)ioonide redutseerumisel erinevate mõõteseeriade vahel suur hajumine, sealhulgas ka samal päeval ja samas modifitseerimislahuses valmistatud nelja elektroodi vahel. Kuna mõõteseeriade suur hajuvus esines nii erinevatel päevadel tehtud seeriade ning ka erinevate pinna eeltötluste (mehaaniline poleerimine ja keemiline poleerimine), kui ka erinevate diasooniumisoolade korral, siis võib hajuvuse põhjuseks tõenäoliselt pidada mittereprodutseeruvat modifitseerumist. Seega ei ole selles uurimustöös saadud andmete põhjal diasooniumisoola redutseerumismeetod nikkelelektroodide reprodutseeruvaks modifitseerimiseks sobivaim. Siiski on joonisel 27 toodud kõigi arüülmodifitseeritud nikkelelektroodide tüüpilised heksatsüanoferraat(III)ioonide redutseerumise polarisatsioonikõverad.



(a)



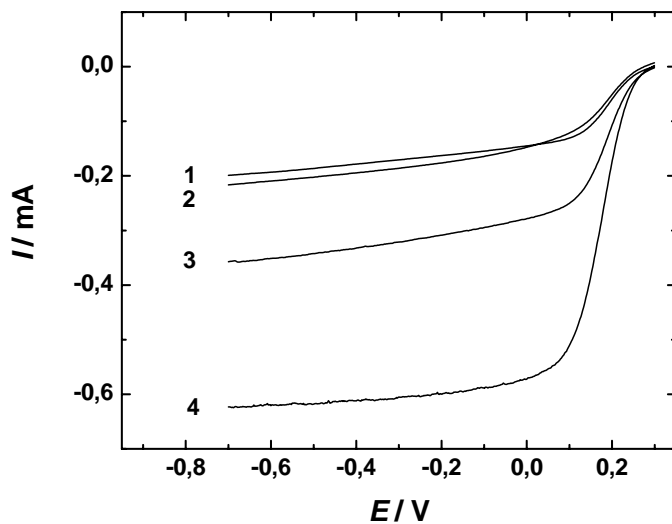
(b)



(c)

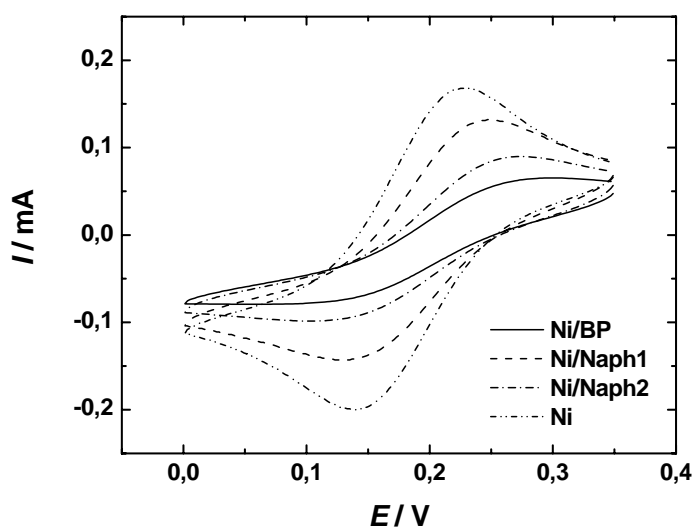
Joonis 27. Heksatsüanoferraat(III)ioonide redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) Ni/BP, (b) Ni/Naph1 ja (c) Ni/Naph2 elektroodidel argooniga küllastatud 0,1 M KOH lahuses, mis sisaldab 5 mM $K_3Fe(CN)_6$ erinevatel pöörlemiskiirustel ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Arüülmodifitseeritud- ja poleeritud nikkelelektroodide heksatsüanoferraat(III)ioonide redutseerumise polarisatsioonikõverate võrdlus on toodud joonisel 28.



Joonis 28. Heksatsüanoferraat(III)ioonide redutseerumise polarisatsioonikõverad: (1) Ni/BP, (2) Ni/Naph1, (3) Naph2 ja (4) poleeritud Ni-elektroodil 0,1 M KOH lahuses, mis sisaldab 5 mM $K_3Fe(CN)_6$ ($\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) (andmed saadud joonistelt 27 a-c).

Eespool mainitud märkimisväärse seeriaste hajumise tõttu, ei saa kindlalt väita, et joonisel 28 toodud arüülmodifitseeritud nikkelelektroodide heksatsüanoferraat(III)ioonide redutseerumise polarisatsioonikõverate järjestus vastab tegelikule. Kuid saadud andmete kogumi põhjal tundusid bifenüül- ja 1-naftüül-rühmadega modifitseeritud nikkelelektroodid suuremat blokeerumise efekti omavat kui 2-naftüülrühmadega modifitseeritud nikkelelektroodid. Peaaegu samasugust sõltuvust võib märgata ka modifitseeritud nikkelelektroodide tsüklilistel voltamperogrammidel heksatsüanoferraat(III)ioone sisaldavas lahuses (joonis 29).



Joonis 29. Modifitseeritud ja poleeritud nikkelelektroodide tsüklilised voltamperogrammid argooniga küllastatud 0,1 M KOH lahuses, mis sisaldab 5 mM $K_3Fe(CN)_6$ ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Joonisel on näha, et kõige madalamad piigivoolud on Ni/BP ja Ni/Naph1 elektroodide korral ning mõnevõrra väiksemad piigivoolud on Ni/Naph2 elektroodi korral. Samuti näeme et väiksemate piigivoolude korral suurenevad ka piigipotentsiaalide erinevused. Piigipotentsiaalide erinevus ($\Delta E = E_p^a - E_p^k$) iseloomustab laenguülekaneprotsessi kiirust.

4. Kokkuvõte

Käesolevas töös kasutati fenüül- (Ph), bifenüül- (BP), 1-naftüül- (Naph1), 2-naftüül- (Naph2), 1-antratsenüül- (Anth1), 2-antratsenüül- (Anth2) ning antrakinooni ja fenüülrühmadega (AQ-Ph) modifitseeritud klaassüsinikelektroode (GC) ja bifenüül-, 1-naftüül- ja 2-naftüülrühmadega ning antrakinooniga modifitseeritud nikkelelektroode. Elektroodide pinna modifitseerimiseks kasutati diasooniumisoola redutseerumise meetodit. Magistritöö eesmärgiks oli uurida hapniku ja heksatsüanoferraat(III)ioonide elektrokeemilist redutseerumist ja dopamiini oksüdeerumist modifitseeritud elektroodidel. Hapniku redutseerumise mõõtmised viidi läbi 0,1 M KOH lahuses pöörleva ketaselektroodi meetodil. Modifitseeritud elektroodide pinna elektrokeemiliseks iseloomustamiseks registreeriti tsüklilised voltamperogrammid hapnikuvabas lahuses. Hapniku redutseerumise poollainepotentsiaal väheneb järgmises reas: GC > GC/Anth2 > GC/Anth1 > GC/BP > GC/Naph1 > GC/Naph2 > GC/Ph. Kõige tugevamat inhibeerimist hapniku redutseerumisel näitas fenüülrühmadega modifitseeritud klaassüsinikelektrood. Võib arvata, et fenüülkile korral on pinna kattuvus suurem võrreldes teiste arüülkiledega. Antrakinooni ja fenüülrühmade segakilega modifitseeritud klaassüsinikelektroodil (GC/AQ-Ph) oli hapniku redutseerumise eellaine peaaegu täielikult maha surutud, mis viitab klaassüsiniku pinna kinoonset tüüpi tsentrite blokeerumisele. Hapniku redutseerumise elektrokatalüüs toimub sellel elektroodil ainult pinnale kovalentselt seondunud AQ tsentritel. Pinnal kulgeva redoks-katalüütilise tsükli mudeli alusel arvutati hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid antrakinooni ja fenüülrühmade segakile korral. Kinooni radikaalaniooni ja molekulaarse hapniku vahelise reaktsiooni kiiruskonstandi väärtuseks saadi $4,9 \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. GC/AQ-Ph elektroodi tsükliliselt voltamperogrammilt määrati pinnaga seotud AQ redokspotentsiaal ($E_f = -0,86 \text{ V}$). Klaassüsinikelektroodi pinna eeltöötlus NaBH_4 -ga andis esialgselt redutseeritud pinna, mis elektroodi tsükleerimisel hapnikkuisaldavas lahuses reaktiveerus. GC/AQ elektroodi elektrokeemilist käitumist hapniku redutseerumisel NaBH_4 -ga töötlemine ei mõjutanud. Saadud tulemused viitavad erinevustele algselt elektroodi pinnal olevate kinoonset tüüpi tsentrite ja pinnaga seondatud kinoonide vahel. Heksatsüanoferraat(III)ioonide redutseerumine ja dopamiini anoodne oksüdeerumine arüülrühmadega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel oli palju suuremal määral

blokeeritud kui hapniku redutseerumine ja selle efekti põhjuseks võiks olla $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ iooni, dopamiini ja O_2 molekuli suuruste erinevus.

Esmakordselt uuriti hapniku redutseerumist antrakinooniga modifitseeritud nikkelelektroodidel ja täheldati Ni/AQ elektroodide kõrget elektrokatalüütilist aktiivsust sellele reaktsioonile.

Arüülkiledega modifitseeritud Ni-elektroodidel oli $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ionide redutseerumine vähem blokeeritud võrreldes modifitseeritud klaassüsinikelektroodidega.

5. Summary

Oxygen reduction on chemically modified electrodes.

The following aryl modified electrodes were used in this work: phenyl (Ph), biphenyl (BP), 1-naphthyl (Naph1), 2-naphthyl (Naph2), 1-anthracene (Anth1), 2-anthracene (Anth2) and anthraquinone-phenyl mixed films attached to glassy carbon (GC) and biphenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl and anthraquinone modified nickel electrodes. The surface of the electrodes was modified by the diazonium reduction method.

The purpose of the present work was to study the reduction of oxygen and hexacyanoferrate(III) ions and the anodic oxidation of dopamine on the modified electrodes.

The oxygen reduction measurements were performed in 0,1 M KOH using the rotating disk electrode (RDE) technique. Cyclic voltammetry was carried out for electrochemical characterization of the surface of the modified electrodes in O₂-free solutions.

The blocking behaviour of aryl layers towards oxygen reduction was investigated. An unexpected order of blocking efficiency of the aryl moieties was observed for O₂ reduction. The half-wave potential of O₂ reduction ($E_{1/2}$) decreases in the following sequence: GC > GC/Anth2 > GC/Anth1 > GC/BP > GC/Naph1 > GC/Naph2 > GC/Ph. The phenyl-modified GC electrode showed the highest inhibition towards oxygen reduction. It is considered that the surface coverage of the phenyl layer is higher than that of the other aryl films studied. On a mixed AQ and Ph film the pre-wave of oxygen reduction was almost entirely suppressed, which indicates that the native quinone-type sites on GC are almost entirely blocked by phenyl groups on the GC/AQ-Ph electrode and the electrocatalysis of O₂ reduction proceeds only on AQ sites. The kinetic parameters of oxygen reduction were determined using a surface redox catalytic cycle model for quinone-modified electrodes. The value of the chemical rate constant (k_c) was calculated to be $4.9 \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. From the cyclic voltammograms of the GC/AQ-Ph electrode the redox potential of the surface bound AQ was determined ($E_f = -0,86 \text{ V}$).

The reduction of oxygen was also investigated on borohydride reduced glassy carbon electrodes. This treatment leads to a decrease in the O₂ reduction activity at pre-wave potentials, however, the effect is not persistent and the surface regains its initial activity during repetitive potential cycling in the presence of oxygen. The electrochemical behaviour of a GC/AQ electrode towards oxygen reduction was not influenced by the pre-

treatment with NaBH_4 . The results obtained may indicate the differences between the native quinone-type sites and attached AQ sites.

Ferricyanide reduction and dopamine oxidation was blocked on the modified electrodes to a much larger degree than O_2 reduction and this effect was explained by differences in size between the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ions and dopamine and O_2 molecules.

For the first time oxygen reduction was studied on anthraquinone modified nickel electrodes and a high electrocatalytic activity for this reaction was observed. Ferricyanide reduction on aryl-modified Ni electrodes was less blocked as compared to that of the aryl-modified glassy carbon electrodes.

6. Kasutatud kirjandus

- [1] J. Pinson, F. Podvorica, Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts, *Chem. Soc. Rev.*, 34 (2005) 429.
- [2] R. L. McCreery, Electrochemical properties of carbon surfaces, A. Wieckowski (Ed.), *Interfacial Electrochemistry*, Dekker, New York, 1999, 631.
- [3] M. R. Kagan, R. L. McCreery, Quantitative surface Raman spectroscopy of physisorbed monolayers on glassy carbon, *Langmuir*, 11 (1995) 4041.
- [4] B. Barbier, J. Pinson, G. Desarmot, M. Sanchez, Electrochemical bonding of amines to carbon-fiber surfaces toward improved carbon-epoxy composites, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 1757.
- [5] A. J. Downard, Electrochemically assisted covalent modification of carbon electrodes, *Electroanal.*, 12 (2000) 1085.
- [6] B. Guo, J. I. Anzai, T. Osa, Modification of a glassy carbon electrode with diols for the suppression of electrode fouling in biological fluids, *Chem. Pharm. Bull.*, 44 (1996) 860.
- [7] M. Galicia, F. J. Gonzalez, Electrochemical oxidation of tetrabutylammonium salts of aliphatic carboxylic acids in acetonitrile, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) D46.
- [8] G. Deniau, T. Thome, D. Gaudin, C. Bureau, G. Lecayon, Coupled chemistry revisited in the tentative cathodic electropolymerization of 2-butenenitrile, *J. Electroanal. Chem.*, 451 (1998) 145.
- [9] J. Tanguy, G. Deniau, G. Zalczer, G. Lecayon, Cathodic electropolymerization of methacrylonitrile studied in situ by quartz crystal microbalance, cyclic voltammetry, and impedance spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.*, 417 (1996) 175.
- [10] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Saveant, Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 5883.
- [11] J. K. Kariuki, M. T. McDermott, Nucleation and growth of functionalized aryl films on graphite electrodes, *Langmuir*, 15 (1999) 6534.
- [12] J. K. Kariuki, M. T. McDermott, Formation of multilayers on glassy carbon electrodes via the reduction of diazonium salts, *Langmuir*, 17 (2001) 5947.

- [13] P. A. Brooksby, A. J. Downard, Electrochemical and atomic force microscopy study of carbon surface modification via diazonium reduction in aqueous and acetonitrile solutions, *Langmuir*, 20 (2004) 5038.
- [14] M. C. Bernard, A. Chausse, E. Cabet-Deliry, M. M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica, C. Vautrin-UI, Organic layers bonded to industrial, coinage, and noble metals through electrochemical reduction of aryldiazonium salts, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 3450.
- [15] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, G. Cherouvrier, R. Cortes, M. C. Bernard, Phenyl layers on H-Si(111) by electrochemical reduction of diazonium salts: monolayer versus multilayer formation, *J. Electroanal. Chem.*, 550-551 (2003) 161.
- [16] V. A. Ogarev, S. L. Selector, Organosilicon promoters of adhesion and their influence on the corrosion of metals, *Progr. Org. Coat.*, 21 (1992) 135.
- [17] M. Epple, A. M. Bittner, K. Kuhnke, K. Kern, W. Q. Zheng, A. Tadjeddine, Alkanethiolate reorientation during metal electrodeposition, *Langmuir*, 18 (2002) 773.
- [18] R. E. Holmlin, R. Haag, M. L. Chabinye, R. F. Ismagilov, A. E. Cohen, A. Terfort, M. A. Rampi, G. M. Whitesides, Electron transport through thin organic films in metal-insulator-metal junctions based on self-assembled monolayers, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 5075.
- [19] J. G. Van Alsten, Self-assembled monolayers on engineering metals: structure, derivatization, and utility, *Langmuir*, 15 (1999) 7605.
- [20] C. Doneux, R. Caudano, J. Delhalle, E. Leonard-Stibbe, J. Charlier, C. Bureau, J. Tanguy, G. Lecayon, Polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone under anodic polarization: characterization of the modified electrode and study of the grafting mechanism, *Langmuir*, 13 (1997) 4898.
- [21] C. Combellas, M. Delamar, F. Kanoufi, J. Pinson, F. I. Podvorica, Spontaneous grafting of iron surfaces by reduction of aryldiazonium salts in acidic or neutral aqueous solution. Application to the protection of iron against corrosion, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 3968.
- [22] J. Ghilane, M. Delamar, M. Guilloux-Viry, C. Lagrost, C. Mangeney, P. Hapiot, Indirect reduction of aryldiazonium salts onto cathodically activated platinum surfaces: formation of metal-organic structures, *Langmuir*, 21 (2005) 6422.

- [23] A. Laforgue, T. Addou, D. Belanger, Characterization of the deposition of organic molecules at the surface of gold by the electrochemical reduction of aryldiazonium cations, *Langmuir*, 21 (2005) 6855.
- [24] M. P. Stewart, F. Maya, D. V. Kosynkin, S. M. Dirk, J. J. Stapleton, C. L. McGuinness, D. L. Allara, J. M. Tour, Direct covalent grafting of conjugated molecules onto Si, GaAs, and Pd surfaces from aryldiazonium salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 370.
- [25] B. L. Hurley, R. L. McCreery, Covalent bonding of organic molecules to Cu and Al alloy 2024 T3 surfaces via diazonium ion reduction, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) B252.
- [26] A. Adenier, M. C. Bernard, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson, F. Podvorica, Covalent modification of iron surfaces by electrochemical reduction of aryldiazonium salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 4541.
- [27] T. Itoh, R. L. McCreery, In situ Raman spectroelectrochemistry of electron transfer between glassy carbon and a chemisorbed nitroazobenzene monolayer, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 10894.
- [28] A. J. Downard, M. J. Prince, Barrier properties of organic monolayers on glassy carbon electrodes, *Langmuir*, 17 (2001) 5581.
- [29] H. G. Hong, M. D. Porter, Signal enhancement for electrochemical detection at glassy carbon electrode modified with phenyl layer, *J. Electroanal. Chem.*, 578 (2005) 113.
- [30] A. J. Downard, Potential-dependence of self-limited films formed by reduction of aryldiazonium salts at glassy carbon electrodes, *Langmuir*, 16 (2000) 9680.
- [31] S. Baranton, D. Belanger, Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations, *J. Phys. Chem. B.*, 109 (2005) 24401.
- [32] B. Ortiz, C. Saby, G. Y. Champagne, D. Belanger, Electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts. 2. Electrochemistry of 4-nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media, *J. Electroanal. Chem.*, 455 (1998) 75.
- [33] A. O. Solak, S. Ranganathan, T. Itoh, R. L. McCreery, A mechanism for conductance switching in carbon-based molecular electronic junctions, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5 (2002) E43.

- [34] A. O. Solak, L. R. Eichorst, W. J. Clark, R. L. McCreery, Modified carbon surfaces as "organic electrodes" that exhibit conductance switching, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 296.
- [35] E. Yeager, Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure, *J. Mol. Cat.*, 38 (1986) 5.
- [36] I. Morcos, E. Yeager, Kinetic studies of the oxygen--peroxide couple on pyrolytic graphite, *Electrochim. Acta*, 15 (1970) 953.
- [37] Z. W. Zhang, D. A. Tryk, and E. B. Yeager. in *Proc. Workshop on the electrochemistry of Carbon*. 1984, 158.
- [38] R. J. Taylor, A. A. Humffray, Electrochemical studies on glassy carbon electrodes II. Oxygen reduction in solutions of high pH ($\text{pH} > 10$), *J. Electroanal. Chem.*, 64 (1975) 63.
- [39] T. Nagaoka, T. Sakai, K. Ogura, T. Yoshino, Oxygen reduction at electrochemically treated glassy carbon electrodes, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 1953.
- [40] C. Paliteiro, A. Hamnett, J. B. Goodenough, The electroreduction of oxygen on pyrolytic graphite, *J. Electroanal. Chem.*, 233 (1987) 147.
- [41] J. Xu, W. Huang, R. L. McCreery, Isotope and surface preparation effects on alkaline dioxygen reduction at carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 410 (1996) 235.
- [42] M. S. Hossain, D. Tryk, E. Yeager, The electrochemistry of graphite and modified graphite surfaces: the reduction of O_2 , *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 1733.
- [43] X. Chu, K. Kinoshita, Surface modification of carbons for enhanced electrochemical activity, *Mat. Sci. Eng. B*, 49 (1997) 53.
- [44] H. H. Yang, R. L. McCreery, Elucidation of the mechanism of dioxygen reduction on metal-free carbon electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 3420.
- [45] S. Ranganathan, T. C. Kuo, R. L. McCreery, Facile preparation of active glassy carbon electrodes with activated carbon and organic solvents, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 3574.
- [46] E. Yeager, Electrocatalysts for O_2 reduction, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 1527.
- [47] A. Salimi, M. F. Mousavi, H. Sharghi, M. Shamsipur, Electrocatalysis of O_2 reduction at glassy carbon electrodes modified with adsorbed 1,4-dihydroxy-9,10-anthraquinone derivatives, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72 (1999) 2121.
- [48] P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Saveant, Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from

- the electrochemical reduction of diazonium salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 201.
- [49] A. Salimi, H. Eshghi, H. Sharghi, S. M. Golabi, M. Shamsipur, Electrocatalytic reduction of dioxygen at the surface of glassy carbon electrodes modified by some anthraquinone substituted podands, *Electroanal.*, 11 (1999) 114.
- [50] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, 1980.
- [51] F. W. Dunker, E. B. Starkley, G. L. Jenkins, The preparation of some organic mercurials from diazonium borofluorides, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 2308.
- [52] K. Tammeveski, K. Kontturi, R. J. Nichols, R. J. Potter, D. J. Schiffrin, Surface redox catalysis for O₂ reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 515 (2001) 101.
- [53] H. -G. Hong, M. D. Porter, Signal enhancement for electrochemical detection at glassy carbon electrode modified with phenyl layer, *J. Electroanal. Chem.*, 578 (2005) 113.
- [54] A. Sarapuu, K. Vaik, D. J. Schiffrin, K. Tammeveski, Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.*, 541 (2003) 23.
- [55] P. Manisankar, A. M. Pushpalatha, S. Vasanthkumar, A. Gomathi, S. Viswanathan, Riboflavin as an electron mediator catalyzing the electrochemical reduction of dioxygen with 1,4-naphthoquinones, *J. Electroanal. Chem.*, 571 (2004) 43.
- [56] C. P. Andrieux, F. Gonzalez, J. M. Saveant, Derivatization of carbon surfaces by anodic oxidation of arylacetates. Electrochemical manipulation of the grafted films, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 4292.
- [57] P. A. Brooksby, A. J. Downard, S. S. C. Yu, Effect of applied potential on arylmethyl films oxidatively grafted to carbon surfaces, *Langmuir*, 21 (2005) 11304.
- [58] 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.
- [59] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC Press, Boca Raton, 2001.
- [60] K. Vaik, U. Mäeorg, F. C. Maschion, G. Maia, D. J. Schiffrin, K. Tammeveski, Electrocatalytic oxygen reduction on glassy carbon grafted with anthraquinone by anodic oxidation of a carboxylate substituent, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 5126.

- [61] K. Vaik, A. Sarapuu, K. Tammeveski, F. Mirkhalaf, D. J. Schiffrin, Oxygen reduction on phenanthrenequinone-modified glassy carbon electrodes in 0.1 M KOH, *J. Electroanal. Chem.*, 564 (2004) 159.
- [62] A. Sarapuu, K. Helstein, D. J. Schiffrin, K. Tammeveski, Kinetics of oxygen reduction on quinone-modified HOPG and BDD electrodes in alkaline solution, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8 (2005) E30.
- [63] P. Chen, R. L. McCreery, Control of electron transfer kinetics at glassy carbon electrodes by specific surface modification, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 3958.
- [64] T. C. Kuo, R. L. McCreery, Surface chemistry and electron-transfer kinetics of hydrogen-modified glassy carbon electrodes, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 1553.
- [65] W. R. Fawcett, M. Hromadova, G. A. Tsirlina, R. R. Nazmutdinov, The role of charge distribution in the reactant and product in double layer effects for simple heterogeneous redox reactions, *J. Electroanal. Chem.*, 498 (2001) 93.
- [66] S. H. DuVall, R. L. McCreery, Self-catalysis by catechols and quinones during heterogeneous electron transfer at carbon electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 6759.
- [67] S. H. DuVall, R. L. McCreery, Control of catechol and hydroquinone electron-transfer kinetics on native and modified glassy carbon electrodes, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 4594.

7. Tänuavaldus

Avaldan tänu Euroopa Liidu 6-nda Raamprogrammi projektile Nanostructures for Energy and Chemicals Production “NENA” (lepingu nr NMP3-CT-2004-505906) ja ka Eesti Teadusfondile (grant nr 5831) töö osalise toetamise eest.

Suur tänu dr J. J. Paprotnyle Liverpooli Ülikoolis diasooniumsoolade sünteesimise eest, dr Uku Maranile, kes arvutas pinnaga seondunud molekulide suuruseid ja Jaak Aroldile, kes aitas läbi viia nikkelelektroodide keemilist poleerimist.

8. Lisad

Antud töö põhjal on valminud artikkel:

M. Kullapere, G. Jürmann, T. T. Tenno, J. J. Paprotny, F. Mirkhalaf, K. Tammeveski, Oxygen electroreduction on chemically modified glassy carbon electrodes in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.*, (2006, trükis).