

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Jonas Mart Linge

**Hapniku elektrokeemiline redutseerumine
elektrokeemiliselt sadestatud Ag nanoosakestel**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Keemia õppekava (180 EAP)

Juhendajad:
dots Kaido Tammeveski
Heiki Erikson, PhD

Tartu 2017

Infoleht

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine elektrokeemiliselt sadestatud Ag nanoosakestel

Käesolevas töös uuriti, kuidas erinevad eksperimendi tingimused mõjutavad klaassüsinikelektroodile elektrokeemiliselt sadestatud hõbeda nanoosakeste pinna morfoloogiat, ja kuidas saadud Ag nanoosakeste pinna morfoloogia mõjutab hapniku elektrokeemilist redutseerumist. Eksperimentaalse uuringu käigus tehti arvukalt katseid, kus hõbedat sadestati elektrokeemiliselt kahest erinevast sadestamislahusest viie erineva sadestamisajaga. Pinna morfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi abil. Elektrokeemilised uuringud teostati pöörleva ketaselektroodi meetodiga ja saadud tulemusi analüüsiti kasutades Koutecky-Levichi võrrandit. Jõuti järeldusele, et elektrosadestamine vesikeskkonnas annab võrreldavaid tulemusi atsetonitrilis sadestamisega.

Märksõnad: elektrokatalüüs, hapniku elektrokeemiline redutseerumine, elektrosadestamine, hõbeda nanoosakesed

CERCS: P401 Elektrokeemia

Oxygen electroreduction on electrodeposited silver nanoparticles

The aim of this work was to study how various experimental conditions influenced the electrodeposited silver nanoparticle morphology on glassy carbon and how surface morphology affected the oxygen reduction reaction. Several experiments were carried out, where silver was deposited in two diverse environments with five different deposition times. The surface morphology was studied by scanning electron microscopy. The electrochemical measurements were carried out using the rotating disc electrode method and the Koutecky-Levich equation was used to analyse the obtained data. This study clearly showed that electrodeposition works equally well in both water and acetonitrile solutions.

Keywords: electrocatalysis, oxygen reduction reaction, electrodeposition, silver nanoparticles

CERCS: P401 Electrochemistry

Sisukord

Infoleht	2
Sissejuhatus	4
1 Kirjanduse ülevaade	5
1.1 Hapniku redutseerumisreaktsioon	5
1.2 Elektrosadestamine	7
2 Eksperimentaalne osa	9
2.1 Klaassüsinikelektroodide puhastamine	9
2.2 Sadestamislahuste valmistamine vesikeskkonnas ja mittevesikeskkonnas sadestamiseks 9	
2.3 Hapniku redutseerumisreaktsiooni eksperimentide läbiviimine	9
2.4 Elektrokeemiliselt klaassüsinikelektroodile sadestatud Ag pindala ja massi määramine 10	
3 Tulemused ja arutelu	11
3.1 Pinnamikroskoopia	11
3.2 Tsükliline voltamperomeetria	13
3.3 Hapniku redutseerumise uuringud	15
Kokkuvõte	22
Summary	23
Kasutatud kirjandus	24

Sissejuhatus

Üheks tähtsamaks elektrokatalüütiliseks reaktsiooniks elektrokeemiates peetakse hapniku redutseerumist. Hapniku redutseerumisreaktsiooni kasutatakse energiamuundamissüsteemides ja mitmetes muudes tööstuslikes protsessides. See on keeruline reaktsioon, mida veel täielikult ei mõisteta. Arvatakse, et sellistes tehnoloogiates nagu kütuseelemendid ja metall-õhk patareid on hapniku redutseerumine peamiseks limiteerivaks reaktsiooniks [1-3].

Hapniku redutseerumisreaktsioon toimub enamasti kõrge ülepinge juures, mistõttu on hapniku redutseerumisel vaja kasutada katalüsaatoreid, mis on elektrokatalüütiliselt piisavalt aktiivsed. Selleks sobib hästi väärismetall plaatina, aga kõrge hinna ja vähese leviku tõttu otsitakse platinale odavamaid alternatiive [4, 5].

Üheks sobivaks valikuks peetakse hõbedat [6], mille elektrokatalüütilised omadused aluselises keskkonnas on võrreldavad platinaga. Hõbe on maakoos levinum ja seega ka odavam väärismetall.

Hõbeda puhul on rõhku pandud erineva suurusega nanoosakeste valmistamisele ja sellele, et osakesed jaguneksid võimalikult ühtlaselt üle kogu süsinikmaterjali pinna. Püütakse välja töötada hõbedal baseeruvaid katalüsaatoreid, mis omaksid platinaga võrreldavat elektrokatalüütilist aktiivsust. Kuna hõbeda puhul on samuti tegemist väärismetalliga, tuleb tähelepanu pöörata selle hinnale. Seetõttu on nanoosakeste suuruse ja aluspinna osakestega kattuvuse uurimise eesmärgiks saada häid tulemusi võimalikult väikeste hõbeda kogustega. Seega soovitakse saada aktiivseid ja odavaid katalüsaatormaterjale, et neid saaks laialdasemalt kasutada kütuseelemendi katoodina.

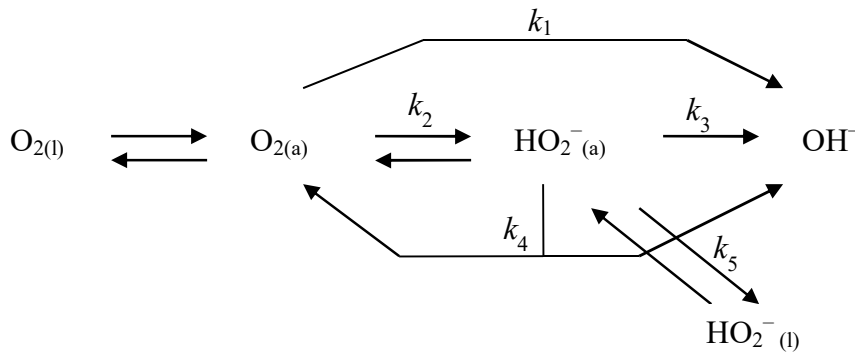
Selles bakalaureusetöös uuriti, kuidas erinevad eksperimendi tingimused mõjutavad klaassüsinikelektroodile elektrokeemiliselt sadestatud hõbeda nanoosakeste pinna morfoloogiat ja kuidas saadud Ag nanoosakeste pinna morfoloogia mõjutab hapniku elektrokeemilist redutseerumist. Elektrosadestamised toimusid vees ja veevabas atsetonitriilis erinevatel sadestamisaegadel. Hapniku redutseerumisreaktsiooni uurimiseks katalüsaatormaterjalidel kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit ja eksperimendid viidi läbi aluselises keskkonnas.

1 Kirjanduse ülevaade

1.1 Hapniku redutseerumisreaktsioon

Hapniku redutseerumisreaktsioon on mitme-elektroniline reaktsioon, millel on keeruline mehhanism ja mis toimub piisava kiirusega ainult kõrge ülepinge juures. Seetõttu on vaja hapniku redutseerumisel kasutada kalleid katalüsaatoreid nagu näiteks plaatina [4, 5].

Hapniku redutseerumisreaktsioon toimub enamasti mööda kahte üldist reaktsiooniteed (skeem 1). Esimesel juhul toimub reaktsioon summaarselt nelja elektroni ülemineku teel (kiiruskonstant k_1). Teisel juhul toimub reaktsioon kahe elektroni ülemineku teel kahes astmes ($2e^- + 2e^-$), kusjuures kahe esimese elektroni ülekandel tekib aluselises keskkonnas vesinikperoksiidioon (kiiruskonstant k_2) ja kahe järgneva elektroni ülekandmisel redutseeritakse peroksiid OH^- ionideks (kiiruskonstant k_3). Samas võib peroksiid lahusesse difundeeruda (kiiruskonstant k_5) ja disproporsioneeruda (kiiruskonstant k_4) [1]. Kuna peroksiidi kui vaheühendi tekkimisega väheneb kütuseelemendi efektiivsus ja peroksiid võib ka elektroodi materjali korrodeerida, eelistatakse otsest nelja elektroni üleminekuga reaktsiooniteed [3]. Pinnale tugevalt adsorbeerunud OH_{ad} vähendab O_2 adsorbeerumist aktiivsetele tsentritele, mis suurendab kahe-elektronilise reaktsioonitee osakaalu [7].



Skeem 1. Hapniku redutseerumise üldskeem. Indeksid (l) ja (a) tähistavad vastavalt lahuses olevaid ja adsorbeerunud vorme. k_i tähistab kiiruskonstante.

Neljaelektronilist reaktsiooniteed katalüüsivad platinakatalüsaatorid, mida protonvahetusmembraaniga kütuseelementides (happeline keskkond) eelistatakse tänu aktiivsusele ja stabiilsusele [5]. Kuid anioonvahetusmembraaniga süsteemides (aluseline

keskkond) on hapniku nelja-elektronilise redutseerumise tarvis võimalik valida palju rohkemate katalüsaatorite seast [3]. Kuna mitteväärismetallid ja erinevad süsinikmaterjalid on aluselises keskkonnas stabiilsemad, avaneb rohkem võimalusi kasutada hapniku elektrokeemiliseks redutseerimiseks odavamaid, platinavabu katalüsaatoreid.

Üheks alternatiiviks plaatinale on hõbe [5], mille muudab atraktiivseks madalam hind, parem kättesaadavus ja kasutatavus aluselises keskkonnas [3, 8-10]. Materjali kokkuhoidmiseks on otstarbekas kasutada vaid selliseid hõbeda koguseid, millest piisab elektroodi ühtlaseks katmiseks. Väikeste hõbeda koguste kasutamine koos odava alusmaterjaliga (mitmesugused süsinikmaterjalid) on andnud häid tulemusi [11-13].

Elektrokeemiline sadestamine on suurepärase meetod elektrokatalüsaatorite valmistamiseks, sest see võimaldab Faraday seadusi kasutades kontrollida sadestatava metalli kogust [14-18]. Hõbedat saab sadestada keemiliselt, aga õhukeste nanostruktuursete kihtide saamiseks on hõbeda elektrokeemiline sadestamine otstarbekam [14-17]. See meetod võimaldab varieerida sadestatava metalli pinnamorfoloogiat, muutes elektrosadestamise tingimusi (elektrolüüdi koostis, keskkond ja elektrokeemilised parameetrid), töötades toatemperatuuril, ning kasutades suhteliselt odavat aparatuuri [14, 15]. Katalüsaatorite puhul on väga tähtsal kohal pinna morfoloogia ja katalüütilise aktiivsuse vaheline seos, mis omab fundamentaalset ja tehnoloogilist tähtsust [18].

On teada, et nanomaterjalide pinnamorfoloogiast sõltub nende katalüütiline aktiivsus [19, 20]. Dendriitse struktuuriga materjalid on äratanud palju tähelepanu nende huvitava hierarhilise struktuuri, katalüütiliste omaduste ja tehnoloogiliste võimaluste tõttu [20-23]. Elektroodide modifitseerimiseks dendriitse struktuuriga materjalidega on eeliseks suur eripind ning suurel arvul aktiivsete reaktsioonitsentrite teke, mis on tähtsad heterogeenses katalüüsis [20, 24].

Metalli nanoosakestega kaetud elektroodide katalüütilised omadused erinevad kompaktsel metallelektroodi omadest [4, 25-28]. Metalli nanoosakesi kasutavatele süsteemidele pööratakse palju tähelepanu, kuna neid saab rakendada mitmetes valdkondades, nagu näiteks katalüüsis [28-30], elektroanalüüsis [28, 31], pindvõimendatud Raman spektroskoopias [28, 32, 33] ning optiliste ja bioloogiliste nanosensorite arendamisel [28, 34-36]. Metalli nanoosakestega modifitseeritud elektroodid leiavad kasutust kütuseelementides toimuvates elektrokatalüütilistes protsessides. Enamasti kasutatakse kulla, platina ja pallaadiumi nanoosakesi, samuti nende

sulameid vähem väärtuslike metallidega elektrokatalüsaatoritena hapniku redutseerimisel, vesiniku eraldumise reaktsioonides ning süsinikmonooksiidi ja väikeste orgaaniliste ühendite nagu näiteks metanooli oksüdeerimisel. Viimasel ajal on ka hõbedat kasutatud nendel eesmärkidel [27, 28, 37-44].

Samas peetakse hõbeelektroodi aktiivseks katalüsaatoriks aluselises keskkonnas toimivas hapniku redutseerumisreaktsioonis [45, 46]. Blizanac jt uurisid hapniku elektroredutseerumist $Ag(hkl)$ pindadel aluselises keskkonnas ja leidsid, et hapniku redutseerumisreaktsioon on struktuuritundlik [46, 47]. Nad täheldasid erinevate monokristalse Ag tahkude varieeruvaid aktiivsusi hapniku redutseerumisreaktsioonis. $Ag(110)$ oli kõige aktiivsem ja $Ag(100)$ kõige vähem aktiivne põhitahk, kuigi aktiivsused erinesid omavahel vähe. Struktuuritundlikkus tuleneb muutuvast OH^- ja O_2 adsorptsiooni tugevusest erinevatel Ag monokristalli tahkudel. Peroksiidiooni produktsioon oli $Ag(hkl)$ pindadel pigem väike, mis näitab, et hapniku redutseerumisreaktsioon toimub 4-elektronilise reaktsioonitee kaudu [46].

Compton ja ta kolleegid on tuvastanud, et hapniku redutseerumisreaktsioon hõbeda nanoosakestel toimub aeglasemalt kui kompaktsel hõbedal, mida võivad põhjustada ülekandekoefitsiendi muutus ning hapniku molekuli ja selle redutseerumise vaheühendite erinevad adsorptsioonitugevused [48]. On leitud, et kui süsinikmaterjalile kantud Ag osakesi on piisavalt palju ja nad katavad süsiniku pinda ühtlaselt, siis saadud katalüsaator on sobiv hapniku redutseerumisreaktsiooniks aluselises keskkonnas [49].

1.2 Elektrosadestamine

Elektrosadestamine on lahuses lahustunud metalli kationide sadestamisviis, kus redutseerijana kasutatakse elektrone (elektrivoolu), mille tulemusena moodustub elektroodile ühtlane metalli kiht. Elektrosadestamist kasutatakse kütuseelementide katalüsaatormaterjalide valmistamiseks [50]. Elektrosadestamist mõjutavad sadestamisaeg, keskkond ja elektroodi potentsiaal, mille juures toimub sadestamine. Mida väiksemad on osakesed, ja mida tihedamini need elektroodi pinda katavad, seda aktiivsem on katalüsaator [28]. On leitud, et sadestatud hõbeda mass, osakese suurus ja elektroodi pinna kattuvus hõbeda osakestega sõltub sadestamisaja pikkusest. Kristallisatsioon pinnale toimub kahte moodi, kas progressiivselt või koheselt [50]. Progressiivne pinnale kristallisatsioon toimub kiire osakeste arvu kasvuga mitmel aktiivsel tsentril, mis on aktiveeritud elektrosadestamise protsessi kaudu, ja mille tulemusel täitub elektroodi pind

väiksemate metalli klastritega. Kohese kristallisatsiooni puhul on märgatud aeglast pinnale tekkinud kristallikeste kasvu vähestel aktiivtsentritel. Sel viisil moodustuvad suuremad osakesed, mis katavad pinda hõredamalt [50-53]. On leitud, et modifitseeritud Ag/C elektroodidele on tüüpiline progressiivse kristallisatsiooni (nukleatsiooni) mehhanism [50]. Täheldatud on pinna kattuvuse suurenemist hõbeda nanoosakestega uute kristallisatsioonitsentrite tekkimise tõttu hõbeda lahustumisel ja taassadenemisel suurepinnalisele süsinikkandjale [50].

Katalüsaatorimaterjaliga kaetud elektroodi katvus sõltub rakendatud sadestamispotentsiaalidest ja elektrosadestatud nanoosakeste suurus sadestamisajast [28]. Sadestamisaja kasvades moodustuvad aglomerisatsiooni tõttu suuremad metalli nanoosakesed. Sadestamiseks tuleb valida ka sobiv potentsiaalivahemik, mis ületab metalli osakeste sadestamist takistava ülepinge väärtuse.

Pind, millele sadestatakse, peaks sisaldama võimalikult palju ja võimalikult tihedalt aktiivseid reaktsioonitsentreid. Nendele tsentritele saaksid seonduda metalli nanoosakesed, et vältida liigset aglomeerumist ja selleks, et materjali pind oleks võimalikult tihedalt osakestega kaetud.

2 Eksperimentaalne osa

2.1 Klaassüsinikelektroodide puhastamine

Enne iga katset puhastati klaassüsinikelektroodi (ingl k *glassy carbon*, GC, $d = 5$ mm) pinda, poleerides seda kahe erineva Al_2O_3 (Buehler) poleerimispastaga (tera suurused $1 \mu\text{m}$ ja $0,3 \mu\text{m}$). GC elektroode poleeriti märgadel poleerimiskangastel, mis olid vastavate pulbritega kaetud. Eesmärgiks oli saavutada pinna ühtlane poleeritus ja peeglitoline läige. Seejärel loputati elektroode Milli-Q veega ja töödeldi neid täiendavalt ultrahelivannis Milli-Q vees, seejärel 2-propanoolis (Honeywell, puris. p.a. $\geq 99,8\%$) ja veelkord Milli-Q vees (igas lahustis kolm minutit). Sellisel viisil vabaneti elektroodi ja selle teflonhoidja pinnal olevatest poleerimispulbri jääkidest, mis oleksid ära reostanud nii sadestuslahuse kui ka mõõtelahuse mida kasutati katalüsaatori aktiivsuse mõõtmiseks hapniku redutseerumisreaktsioonil.

2.2 Sadestamislahuste valmistamine vesikeskkonnas ja mittevesikeskkonnas sadestamiseks

Vesikeskkonnas sadestamislahuse valmistamisel kasutati AgNO_3 (Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$) ja KNO_3 (Lachema, $99,0\%$) analüütilise puhtusega soolasid ja mittevesikeskkonnas sadestamiseks kasutati AgClO_4 (Sigma-Aldrich, 97%) ja LiClO_4 (Alfa Aesar, 99%) analüütilise puhtusega veevabasid soolasid. Lahuste kontsentratsioonid olid 1 mM AgNO_3 $0,1 \text{ M KNO}_3$ vesilahuses ja $0,1 \text{ mM AgClO}_4$ $0,1 \text{ M LiClO}_4$ atsetonitriilis (Sigma-Aldrich, $99,8\%$, veevaba). Sadestamised nii ühes kui ka teises keskkonnas tehti sarnastel tingimustel (ühesugused sadestamispotentsiaalid ja sadestusajad). Elektrokeemiliseks sadestamiseks täideti mõõterakk vastava sadestamislahusega ning küllastati argooniga ($99,999\%$, AGA), mis tõrjus lahusest hapniku välja. Elektrosadestamsele järgnesid hapniku redutseerumisreaktsiooni uuringud $0,1 \text{ M KOH}$ lahuses.

2.3 Hapniku redutseerumisreaktsiooni eksperimentide läbiviimine

Hapniku redutseerumise mõõtmised viidi läbi värskest valmistatud $0,1 \text{ M KOH}$ lahuses, mis valmistati KOH graanulitest (Sigma-Aldrich, puriss. p.a. 85%), lahustades need pooleliitrisel mõõtkolvis Milli-Q vees. Mõõterakk täideti lahusega, mis küllastati argooniga. Seejärel viidi läbi

tsüklilise voltamperomeetria eksperimendid. Tööelektroodile rakendati ajas lineaarselt muutuv potentsiaal, mis algul kasvas kindlaks määratud potentsiaali väärtuseni, siis langes, kuni jõudis algpotentsiaalini tagasi. Seejärel mõõdeti foonivoolu. (Foonivool sõltub elektrolüüdilahusest, elektroodi pinna puhtusest ja pinna karedusest.) Kõike seda tuli andmete analüüsimisel arvesse võtta. Järgmise sammuna küllastati mõõtelahus hapnikuga (99,999%, AGA), mis tõrjus argooni lahusest välja. Seejärel viidi läbi hapniku redutseerumisuuringud pöörleva ketaselektroodi meetodil kuuel erineval elektroodi pöörlemiskiirusel, milleks olid 360, 610, 960, 1900, 3100 ja 4600 p min⁻¹. (Pöörlemiskiiruse muutmine muudab hapniku massiülekande kiirust.) Pöörlemiskiiruse suurenedes tõusis redutseerumisvool. Võrdluseks kasutati ka kompaktsed hõbeelektroodi (99,95%, Alfa Aesar) pindalaga 0,2 cm², mille pind puhastati samamoodi kui klaassüsinikelektroodidel.

2.4 Elektrokeemiliselt klaassüsinikelektroodile sadestatud Ag pindala ja massi määramine

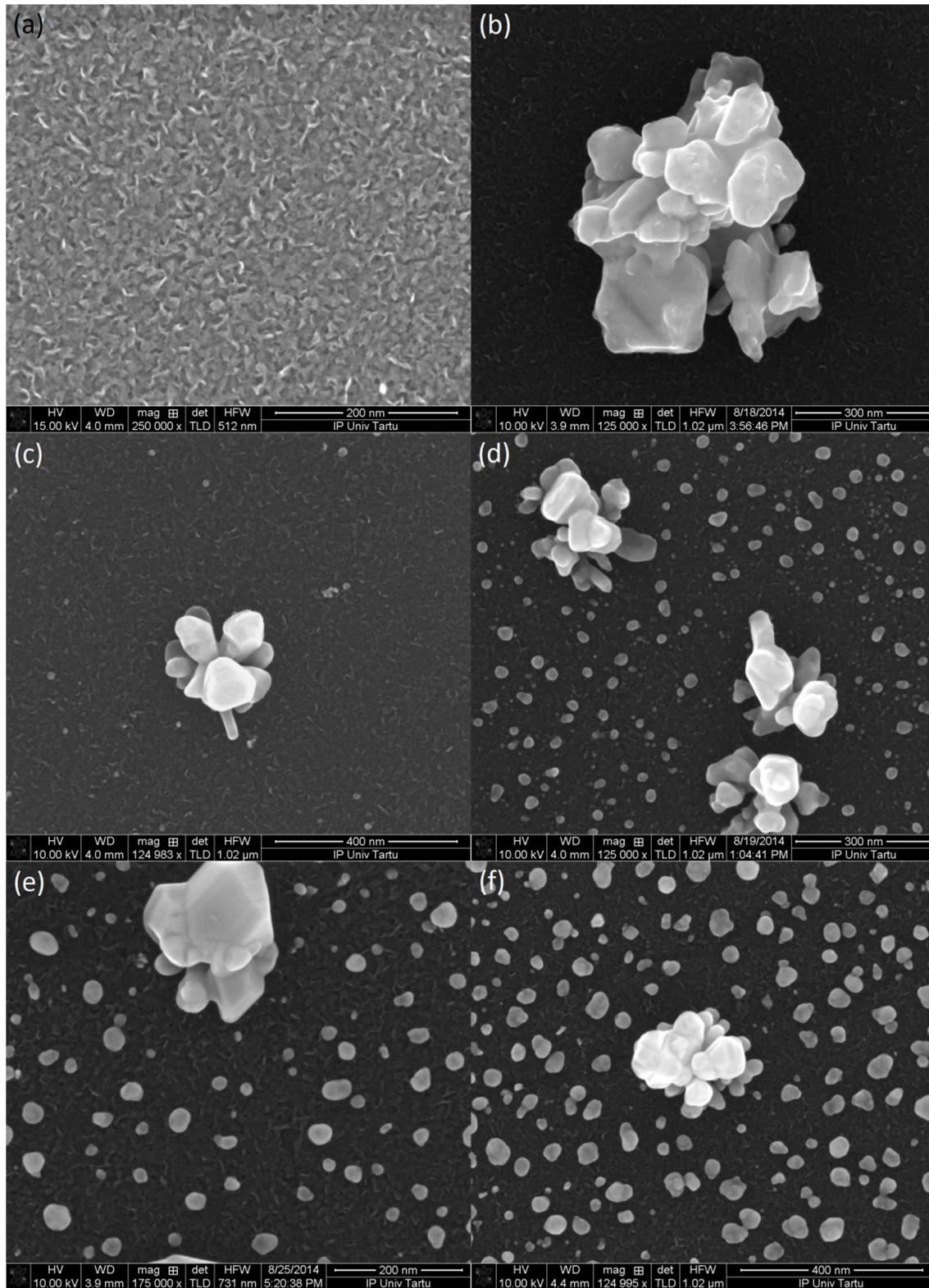
Elektrosadestatud Ag nanoosakeste pindala määramiseks elektroodil viidi läbi Pb alampotentsiaalilise sadestamise eksperiment, kus plii sadestus hõbeda pinnale ning lahustus seejärel maha. Seda eksperimenti tehti 0,1 M KOH lahuses, mis sisaldas 0,5 mM Pb(NO₃)₂ (Sigma-Aldrich, ≥ 99,0%). Plii alampotentsiaalilise sadestamise ja lahustamise piigid sõltusid elektroodi pinnal olnud hõbeda pindalast. Seejärel lahustati anoodselt hõbedakiht tööelektroodilt, kasutades 0,1 M NaClO₄ (Merck) vesilahust. Mahalahustamisel saadi teada elektroodile sadestatud hõbeda mass.

3 Tulemused ja arutelu

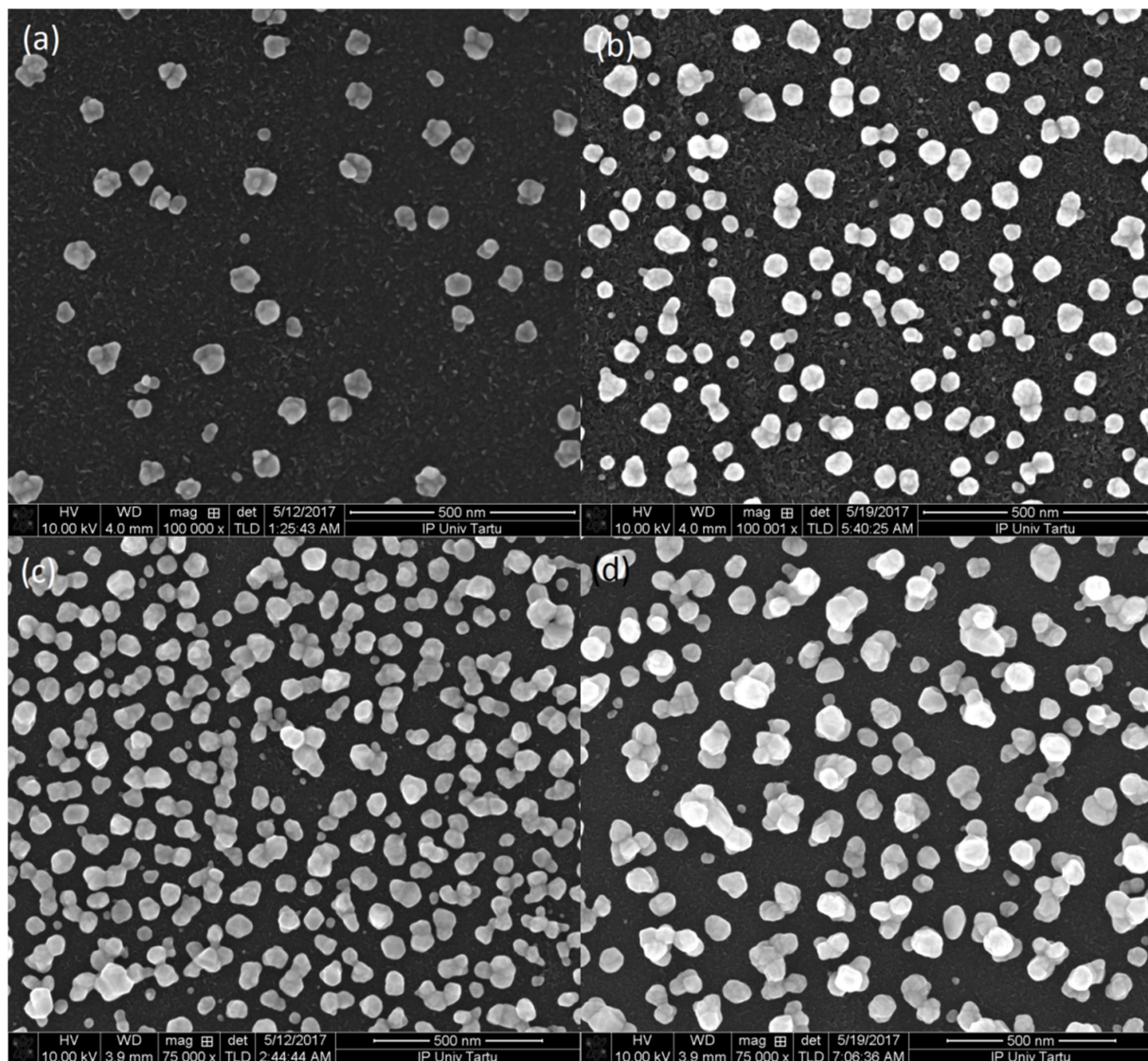
3.1 Pinnamikroskoopia

Joonis 1 näitab SEMi pilte kõigist vesikeskkonnas elektrosadestatud Ag katetest. On näha, et alguses tekivad suurema läbimõõduga aglomeraadid (kuni 200 nm suurused); samuti võib näha ka väiksemaid (umbes 15 nm) osakesi. Peale 0,1 sekundilist sadestamist (joonis 1a) on enamik GC pinnast veel katmata (viidates suhteliselt puhtale alusmaterjalile). Peale 10 sekundilist sadestamist (joonis 1b) selgub, et väiksemate osakeste arv on kasvanud ja suuremate osakeste osakaal on jäänud samaks. 10 sekundi jooksul on osakeste suurused sisuliselt samasugused kui 0,1 s sadestatud hõbeda nanoosakesed. Aga kui suurendada sadestamisaega 60-le sekundile kasvab nii väiksemate osakeste arv kui ka nende suurus (umbes 23 nm-le). Eelduste kohaselt kasvavad osakesed sadestamisaja suurendamisel 180 sekundi peale edasi umbes 30 nm-teks ja 300 sekundilise sadestamisaja puhul on osakesed umbes 45 nm suurused. Samas on näha ka alla 10 nm osakesi, mis tähendab, et sadenemine toimub näiliselt suvalistes piirkondades. Tähelepanek, et suured aglomeraadid tekkivad esimese 0,1 sekundi jooksul täheldab Ag^+ katioonide gradiendi muutumatust ja hõbedaioonide koguste piisavust pinna läheduses, mis soodustab aglomeraatide teket. Peale algset sadenemist tekkib Ag^+ ioonide gradient ja edasine sadenemine toimub piirkondades, kus Ag^+ pääseb juurde elektroodi pinnale. Selles töös sadestatud Ag osakeste suurused on väiksemad kui erialakirjanduses toodud. Seega võib varasemale arutelule viidates öelda, et klaassüsiniku pinnal mängib hoolikas elektrosadestamise parameetrite valimine tähtsat rolli soovitud pinna kattuvustiheduse ja hõbeda nanoosakeste suuruste saamisel. See näitab, et elektrosadestamise aja kasvades hõbedaga kaetud pinna pindala suureneb ja üldine aktiivsus hapniku redutseerumisreaktsiooni suhtes peaks ka kasvama.

Joonisel 2 on toodud SEM mikrofotod mittevesikeskkonnas sadestatud Ag katete kohta. Nendelt selgub, et mittevesikeskkonnas sadestatud osakesed on saranase suurusega vesikeskkonnas sadestatutega. Sama pikalt sadestatud katteid võrreldes on näha, et hõbeda osakeste arvtihedus pinnal on atsetonitriilis suurem kui vesikeskkonnas. Hõbeda nanoosakeste läbimõõt 10-sekundilise sadestamisaja puhul on ca 45 nm. Läbimõõt kasvab pidevalt ja 300-sekundilise sadestamisaja puhul jääb umbes 85 nm juurde.



Joonis 1. SEM mikrofotod (a) puhtast klaassüsinikelektroodist ning vesikeskkonnas sadestatud (b) Ag_{0.1}, (c) Ag₁₀, (d) Ag₆₀, (e) Ag₁₈₀ ja (f) Ag₃₀₀ proovidest.

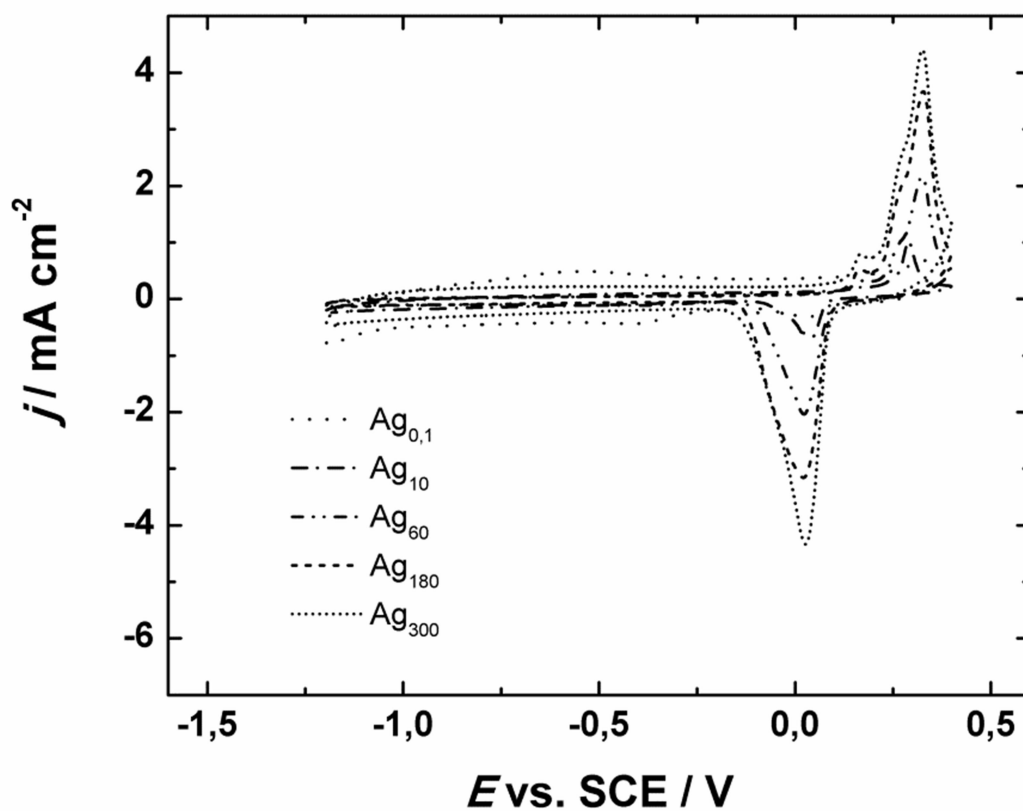


Joonis 2. SEM mikrofotod atsetonitriilis sadestatud hõbedast: (a) Ag₁₀, (b) Ag₆₀, (c) Ag₁₈₀ ja (d) Ag₃₀₀.

3.2 Tsükliline voltamperomeetria

Atsetonitriilis sadestatud Ag elektroodidega uuriti hõbeda oksüdeerumist, tsükleerides vastavaid elektroode laias potentsiaalide vahemikus -1,3–0,4 V. Saadud tsüklilised voltammogrammid erinevate Ag kihtidega on esitatud joonisel 3. Potentsiaalivahemikus -1,3 kuni -0,1 V ei ole hõbedal iseloomulikke tunnuseid. 0 V positiivsematel potentsiaalidel toimub Ag oksüdeerumine

ja suur redutseerumisvoolu piik ca 0 V juures vastab pindoksiidide redutseerumisele. Väike anoodne piik 0,16 V juures vastab hõbeda lahustumisele ja Ag₂O monokihi tekkele, suurem piik 0,32 V koosneb kahest piigist, mis vastavad AgOH ja Ag₂O polükihi tekkele [54]. On näha, et eelduste kohaselt kasvavad piigid sadestusaja pikenedes. Kirjanduse andmetel on ka oksiidi redutseerimispiigi järgi määratud Ag elektroaktiivset pindala [55], kuid kuna tekib polükiht, siis pole see täpne.

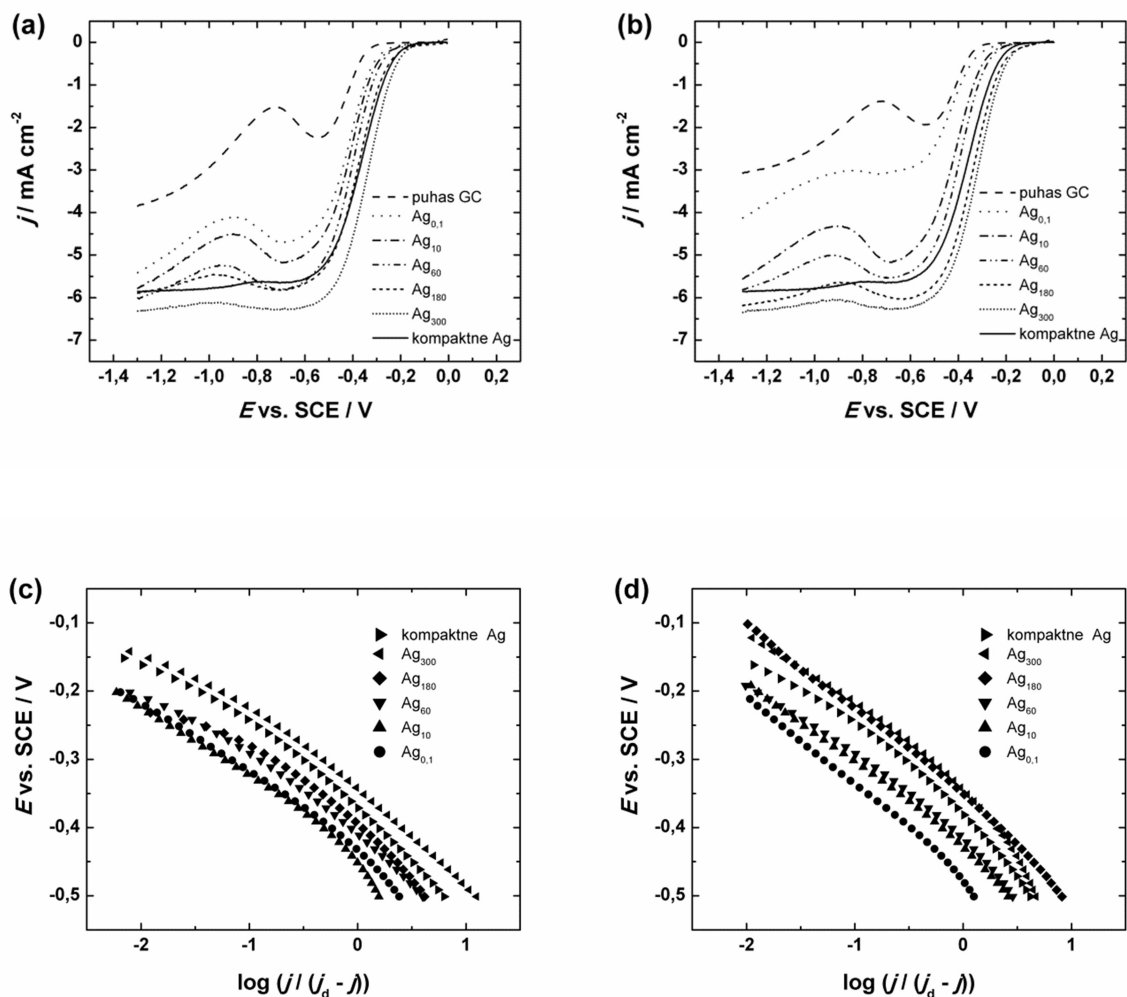


Joonis 3. Atsetonitriilis sadestatud Ag tsüklilised voltamperogrammid Ar-küllastatud 0,1 M KOH lahuses.

3.3 Hapniku redutseerumise uuringud

Hapniku redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõverate võrdlus elektrosadestatud hõbeda osakestel O_2 -ga küllastatud 0,1 M KOH lahuses on näidatud joonisel 4a ja 4b. On näha, et kõikidel Ag/GC elektroodidel on palju kõrgem hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsus kui puhtal klaassüsinikul, kusjuures elektrosadestusaja kasvades hapniku redutseerumise algpotentsiaal ja poollainepotentsiaal ($E_{1/2}$) nihkuvad positiivsemate väärtuste poole. Lisaks võib täheldada, et nendel elektroodidel nii vesikeskkonnas kui ka atsetonitriilis on voolu miinimum - 0,9 V vs SCE juures, mis väheneb elektrosadestamise aja kasvades. See võib olla seotud muutusega reaktsioonimehhanismis ja ka algsel sadestamise staadiumis ebapiisava hõbeda kogusega GC pinnal, mis muudab täheldatud voolu miinimumi veelgi silmapaistvamaks. Seda miinimumi on täheldatud mitmetes töödes ja Yang jt on täheldanud seda uurides kahest kuni viiest hõbeda aatomist koosnevaid Ag nanoklastreid [56]. Hoolimata sellest miinimumist leiti, et peroksiidi saagis jäi alla 15%. Kasutades süsiniknanotorudele kantud Ag katalüsaatorit see miinimum vähenes [46] ja saab eeldada, et hõbeda koguse kasvamisel see hõbedale tunnuslik iseärasus kaob. See iseärasus võib olla seotud mõne spetsiifilise kristallograafilise orientatsiooniga. Blizanac jt täheldasid, et seda iseärasust oli näha ainult Ag(111) puhul kui selles redutseerumisvoolu miinimumi piirkonnas kasvas peroksiidi saagis [47].

O_2 redutseerumise edasiste pöörleva ketaselektroodi andmete analüüsi jaoks koostati Tafeli sõltuvusgraafikud (joonised 4c ja 4d) ja tehti kindlaks vastavad tõusu väärtused. Tafeli tõusu väärtused kõigi hõbeda nanoosakestega kaetud vesikeskkonnas sadestatud elektroodidel olid sarnased olles vahemikus -70 kuni -80 mV, kuid atsetonitriilis sadestatutel olid natukene kõrgemad jäädes vahemikku -80 ja -90 mV. Need Tafeli tõusu väärtused langevad hästi kokku varem kirjanduses avaldatud väärtustega mitmeselinalistele süsiniknanotorudele magnetrontolmustamisega kantud Ag nanoosakeste [46] ja impulsslaenguga sadestamisel saadud hõbeda nanoosakeste omadega [57].



Joonis 4. Hapniku redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõverate võrdlus (a) vesikeskkonnas ja (b) atsetonitriilis sadestatud hõbeda nanoosakestel. Hapniku redutseerumisreaktsiooni Tafeli sõltuvuse graafikud vastavalt (c) vees ja (d) atsetonitriilis sadestatud Ag-l, mis on saadud joonistel 4a ja 4b toodud andmetest. Töölahus: O₂-küllastatud 0,1 M KOH. $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Lisaks on hõbeda puhul täheldatud sujuvat Tafeli tõusu väärtuste muutust, mis tähendab seda, et madalatel volutihedustel on tõusu väärtuseks -80 mV ja see kasvab kõrgete volutiheduste juures -130 mV-ni [47]. Blizanac jt põhjendasid Tafeli tõusu väärtuste muutumist pinnale

adsorbeerunud OH^- -ioonide koguse sõltuvusega potentsiaalset ja Frumkini parameetri muutusega. Lisaks on täheldatud Tafeli tõusu väärtust -90 mV kompaktsel hõbedal ja -120 mV hõbeda nanoosakestel [58, 59]. Innocenti jt täheldasid Tafeli tõusu muutust väiksematelt metalli kogustelt suurematele liikudes [18]. Madalamate hõbedakoguste juures Tafeli tõusu väärtus muutus pidevalt, aga alates kogusest $14,2 \mu\text{g cm}^{-2}$ näitas materjal lineaarseid Tafeli tõusu piirkondi. Teisalt Novikova jt, kes uurisid hapniku redutseerumist väikestel hõbedakogustel, täheldasid lineaarseid Tafeli sõltuvusi, mille tõusude väärtused langesid vahemikku -112 kuni -138 mV, mis vastab aeglasele esimese elektroni ülekandele adsorbeerunud O_2 molekulile laengu-ülekande staadiumis [50].

Peale hapniku redutseerumisreaktsiooni mõõtmisi viidi elektroodid argooniga küllastatud $0,1$ M KOH lahusesse, mis sisaldas Pb^{2+} katioone saamaks hinnangut hõbeda elektroaktiivse pindala kohta [60]. Kirowa-Eisner jt leidsid oma töös, et Pb alampotentsiaalilisel sadestamisel monokihi laengutihedus hõbedal vastab väärtusele $0,26 \text{ mC cm}^{-2}$ [60]. Eeldustele vastavalt sadenemisaja suurendamisel suurenesid ka elektroaktiivsed pindalad, kus väikseimad olid $\text{Ag}_{0,1-1}$ ($0,015 \text{ cm}^2$ ja $0,005 \text{ cm}^2$ vastavalt vees ja atsetonitriilis sadestamisel) ja suurimad Ag_{300-1} ($0,278 \text{ cm}^2$ ja $0,315 \text{ cm}^2$ vastavalt vees ja atsetonitriilis sadestamisel). Kasutades neid väärtuseid koos kineetilise vooluga (I_k), arvutati O_2 redutseerumise eriaktiivsus (ingl k *specific activity*, SA):

$$\text{SA} = I_k / A_r \quad (1)$$

Selgus, et SA väärtus ei sõltunud sadestamisajast, kuna $-0,25$ V juures olid need $0,81$, $0,79$, $0,82$, $0,83$ ja $0,79 \text{ mA cm}^{-2}$ vastavalt vesilahusest sadestatud $\text{Ag}_{0,1}$, Ag_{10} , Ag_{60} , Ag_{180} ja Ag_{300} -le. Sarnaselt vesikeskkonnas valmistatule ei sõltunud eriaktiivsus ka atsetonitriilis sadestatud hõbeda sadestusajast ja SA väärtused olid võrreldavad vesilahusest sadestatutega. Selle järgi võib järeldada, et 5 – 85 nm osakeste puhul ei esine selget osakeste suurusest tulenevat efekti. Huvitaval kombel on demonstreeritud osakeste suuruse efekti 100 nm skaalas, kus väiksematel osakestel oli kõrgem aktiivsus [61]. Wang jt täheldasid hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsuse kasvu Ag osakeste vähenemisel 12 – 15 nm suurusest 3 – 5 nm peale, mis pakuti välja optimaalse osakeste suurusena hapniku redutseerumisreaktsiooni jaoks [62]. On leitud, et hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsus kasvas veelgi osakeste suuruse vähenemisel $3,3$ -st kuni $0,7$ nm-ni [63], mis võib tuleneda üheaegselt nii mitte küllastunud koordinatsiooniga hõbeda aatomitest kui ka kvantmõõtmete efektist [7]. Selles töös saadud tulemused on Ohyama jt poolt

ette kantud tulemustega kooskõlas, mis näitavad, et Ag osakeste, mis on suuremad kui 10 nm, mõju SA väärtusele on tühine [7].

Viimases etapis viidi elektrodid Ar-ga küllastatud 0,1 M NaClO₄ lahusesse, kus hõbe lahustati elektrokeemiliselt klaassüsinikult maha. Hõbeda mass arutati (võrrand 2) kasutades lahustamisel registreeritud laengut. Selle põhjal leiti, et hõbeda mass kasvab sadestamisaja suurendamisel peaaegu lineaarselt ja ainult algne osakeste kasv on kohene, sest Ag⁺ katioonide kogus GC pinna läheduses on esimese elektrosadestamise staadiumi juures kõrgem. Mõne sekundi jooksul tekib teatud Ag⁺ katioonide gradient ja hõbeda massi kasv hakkab lineaarselt suurenema metalli katioonide ülekandumisel elektrodile. Toetudes SEM mikrofotodel ilmnevale on näha, et alguses tekkinud Ag osakesed on mõnevõrra suuremad, mille põhjuseks võib olla GC pinnale vahetus läheduses olevate Ag⁺ katioonide suur kontsentratsioon ja järgmises sadestamise staadiumis tekkinud osakesed on Ag⁺ väiksemad katioonide gradiendi tõttu.

$$m(g) = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F} \quad (2)$$

M (g mol⁻¹) on hõbeda aatommass, Q (C) on laenguhulk, n on reaktsioonis osalevate elektronide arv ja F on Faraday konstant (96485 C mol⁻¹).

Massaktiivsused (MA) O₂ redutseerumise kohta arutati -0,25 V juures, kasutades lahustunud Ag massi ja kineetilise voolu väärtusi antud potentsiaalil:

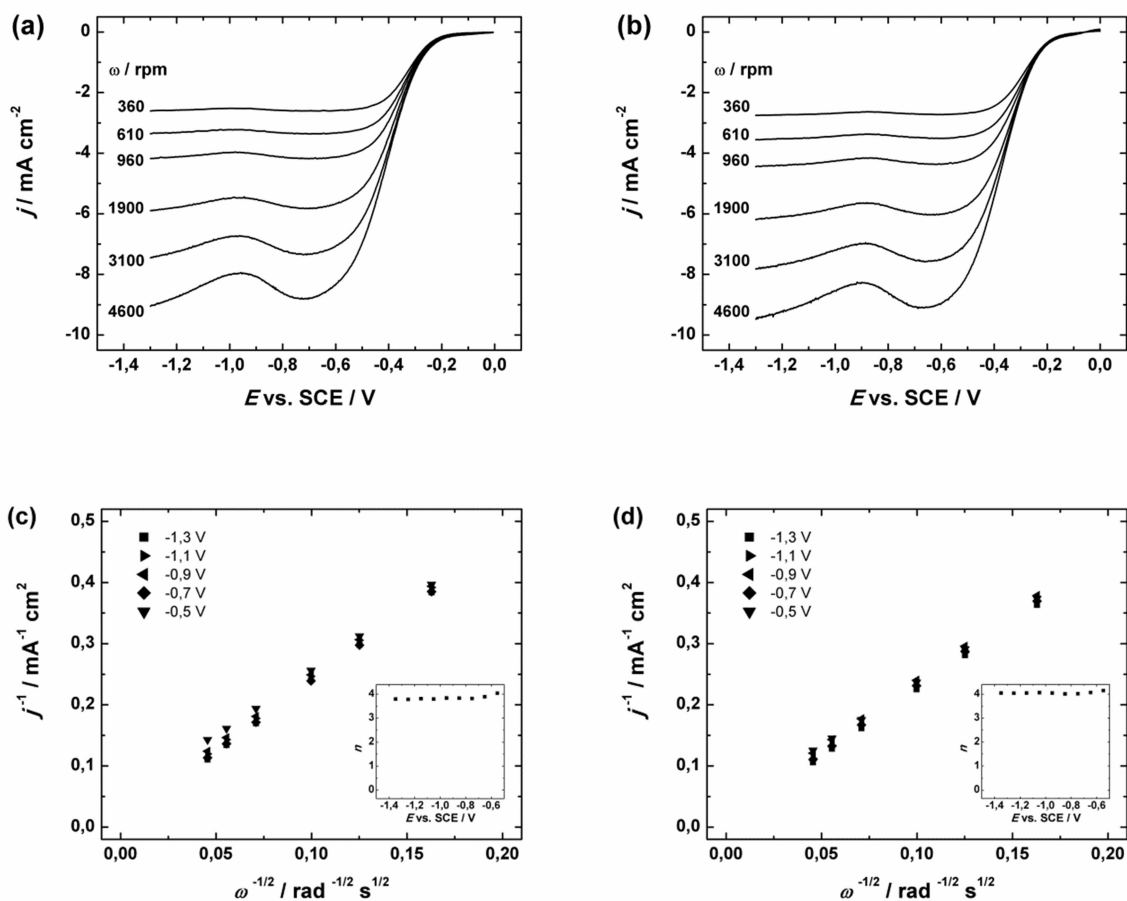
$$MA = I_k / m_{Ag} \quad (3)$$

Sarnaselt eriaktiivsustele ei sõltunud MA väärtused oluliselt elektrosadestatud Ag massist ja olid vahemikus 50-58 A g⁻¹.

Selleks, et elektrosadestatud Ag katalüsaatoritel uurida hapniku redutseerumisreaktsiooni kineetikat, viidi pöörleva ketaselektroodi mõõtmised läbi erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel ja saadud andmeid analüüsiti kasutades Koutecky-Levichi (K-L) võrrandit:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = -\frac{1}{nFkC_{O_2}^b} - \frac{1}{0.62nF \frac{2}{3} \nu^{-1/6} C_{O_2}^b \omega^{1/2}} \quad (4)$$

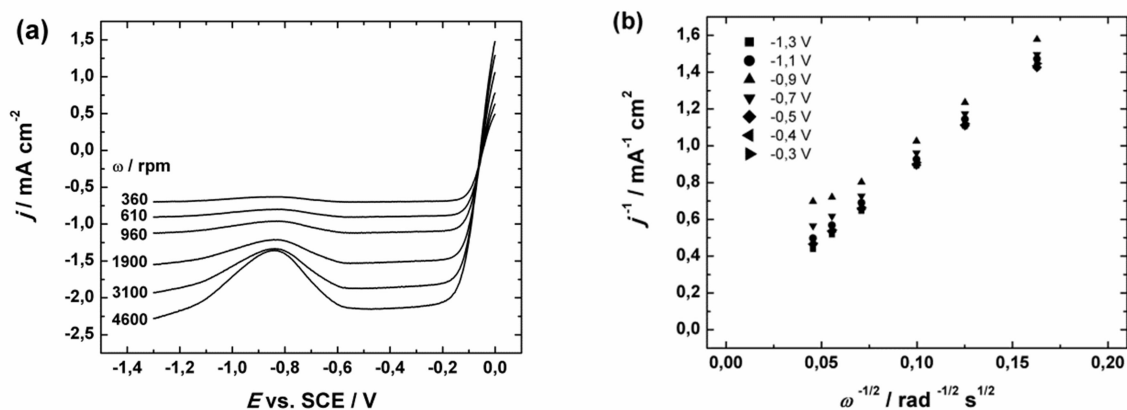
kus j on eksperimentaalselt mõõdetud voolutihedus, j_k ja j_d on kineetiline ja difusioonilimeeritud voolutihedus, n on ülekantud elektronide arv O_2 molekuli kohta ja k on hapniku elektrokeemilise redutseerumise kiiruskonstant, ω on elektroodi pöörlemiskiirus (rad s^{-1}), $C_{O_2}^b$ on hapniku kontsentratsioon lahuses ($1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) [64], D_{O_2} hapniku difusioonikoefitsient ($1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [64] ja ν on lahuse kinemaatiline viskoossus ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [65]. Joonis 5a näitab valikut tüüpilistest pöörleva ketaselektroodi polarisatsioonikõveratest Ag_{180} elektroodil ja vastavad K-L sõltuvused on näidatud joonisel 5b.



Joonis 5. Hapniku redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõverate seeria erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel vastavalt (a) vesikeskkonnast ja (b) atsetonitrilist sadestatud Ag_{180} katalüsaatoril. (c ja d) vastavad Koutecky-Levichi sõltuvused erinevatel potentsiaalidel; sisemised joonised näitavad üleminevate elektronide arvu sõltuvust potentsiaalist. Töölahus: O_2 -küllastatud 0,1 M KOH, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Enamiku elektrosadestatud Ag katalüsaatorite puhul oli n väärtus neljast veidi väiksem, olles umbes 3,5, kuid Ag_{300} ja kompaktse hõbeda puhul oli n väärtus lähedane 4-le. Nende n väärtuste põhjal saab öelda, et kõikidel Ag/GC elektrodidel tekib mingi kogus peroksiidi ja hapniku redutseerumisreaktsioon toimub osaliselt 2+2 elektronilise reaktsioonitee kaudu. On näidatud, et Ag nanoosakeste sünteesiga kaasnevad jäägid võivad kahandada ülekantud elektronide arvu [66]. Lu jt leidsid, et polüvinüülpirrolidooniga kaitstud Ag nanovardad katalüüsivad mittetäielikku kahe-elektronilist hapniku redutseerimist, samal ajal kui kaitsmata Ag nanovardad katalüüsivad otseselt nelja-elektronilist hapniku redutseerumisreaktsiooni, mille tulemusel tekib vesi. Samuti hõbeda nanoosakestega kaetud mitmeseinalised süsiniknanotorud, millel puuduvad muud lisandid, katalüüsivad hapniku redutseerumisreaktsiooni, mille tulemusena tekib vesi [46].

Uuriti ka HO_2^- elektroredutseerumist hõbeda nanoosakestega kaetud klaasüsinikelektroodidel, et saaks hinnata hõbeda baasil valmistatud katalüsaatorite elektrokatalüütilisi omadusi selle tähtsa reaktsiooni korral. Vesilahusest sadestatud Ag_{180} katalüsaatorit kasutati peroksiidi redutseerumise testimiseks. Joonis 6a esitab H_2O_2 redutseerumise polarisatsioonikõveraid Ag_{180} -l argooniga küllastatud 0,1 M KOH lahuses, mis sisaldas 1 mM HO_2^- .



Joonis 6. (a) Vesinikperoksiidi redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõverad vesilahusest sadestatud Ag_{180} katalüsaatoril erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel ja (b) vastavad Koutecky-Levichi sõltuvused erinevatel potentsiaalidel. Töölahus: Ar-küllastatud 0.1 M KOH, mis sisaldas 1 mM HO_2^- . $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

On märgata sama piiki -0,9 V juures nagu ka hapniku redutseerumisreaktsiooni puhulgi. Tulemused said analüüsiti K-L võrrandiga (võrrand 1, joonis 6b) kasutades HO_2^- difusioonikoefitsienti $1,36 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [67] ja ülekantud elektronide arvuks saadi ligikaudu 2. Neumann jt märkasid, et Ag nanoosakeste kontsentratsiooni kasvuga substraadil kasvab ka peroksiidi redutseerumise kiirus. Selle põhjuseks on vesinikperoksiidioonide difusioon üle suure pinna üksikute Ag nanoosakeste asemel [48].

Kuna selles töös pole kasutatud ühtegi pindaktiivset ainet ega ühtegi lisandit hõbeda elektrosadestamisel, siis saab n -i neljast väiksemat väärtust põhjendada mittepiisava hõbeda kogusega elektroodi pinnal. Süsinikule kantud Ag nanoosakeste puhul on välja pakutud, et 10% Ag ei ole piisav täieliku 4-elektronilise hapniku redutseerumise katalüüsiks [68]. Nende esitatud tulemuste järgi saab väita, et elektrosadestamine on sobiv meetod, et valmistada etteantud mõõtmetega Ag nanoosakesi hapniku redutseerumise ja peroksiidi redutseerumisreaktsiooni jaoks aluselises keskkonnas.

Kokkuvõte

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti klaassüsinikelektroodile elektrokeemiliselt sadestatud hõbeda nanoosakestel hapniku elektrokeemilist redutseerumist. Hõbe sadestati klaassüsinikelektroodile nii vesikeskkonnast kui ka veevabast atsetonitriili lahusest konstantsel potentsiaalil.

Pinna morfoloogiat uuriti kasutades skaneerivat elektronmikroskoopi, mille abil tuvastati, et vesilahusest sadestatud elektroodil esineb nii suuri aglomeraate kui ka palju väikeseid osakesi, mille arvtihedus kasvas sadestusajaga. Vesikeskkonnast sadestatud väikeste Ag nanoosakeste mõõtmed olid kuni 45 nm ja atsetonitriilist sadestatud osakestel 45-85 nm.

Hõbedaga kaetud elektroodide üldine hapniku redutseerumise aktiivsus kasvas koos sadestusaja pikenedamisega. Pöörleva ketaselektroodiga mõõtmiste tulemused näitasid, et O_2 redutseerumise eriaktiivsused ja massaktiivsused olid kõigil sadestatud elektroodidel sarnased, seega ei sõltunud sadestuslahusest ega sadestusajast. Vees ja atsetonitriilis sadestatud osakeste elektrokeemia andmed erinesid üksteisest ainult vähesel määral. Koutecky-Levichi võrrandiga analüüsitud tulemuste põhjal toimub hapniku neljalektroniline redutseerumine veeks kõige efektiivsemalt pikema sadestusajaga (180 s ja 300 s) valmistatud Ag elektroodidel. Tafeli tõusu väärtused jäid kõigi hõbeda nanoosakestega kaetud elektroodidel vesikeskkonnas vahemikku -70 kuni -80 mV, kuid atsetonitriilis sadestatud hõbedal olid veidi kõrgemad, jäädes vahemikku -80 kuni -90 mV. Need Tafeli tõusu väärtused viitavad aeglasele esimese elektroni ülekandele hapniku redutseerumisel.

Käesoleva bakalaureusetöö autor jõudis järeldusele, et Ag elektrosadestamine vesikeskkonnas omab võrreldavaid tulemusi atsetonitriilis sadestamisega. Kuna esimene variant on keskkonnasõbralikum, siis soovib autor kasutada pigem vesikeskkonda.

Oxygen electroreduction on electrodeposited silver nanoparticles

Jonas Mart Linge

Summary

In this work the electrochemical reduction of oxygen was studied on electrodeposited silver particles on glassy carbon electrodes. Ag nanoparticles were deposited at a constant potential (-0.5 V vs SCE) at varying deposition times (0,1 s, 10 s, 60 s, 180 s and 300 s) either in aqueous solution (containing AgNO₃ and KNO₃) or in acetonitrile solution (containing AgClO₄ and LiClO₄).

The surface morphology of the prepared electrodes was examined by scanning electron microscopy. It was revealed that the average Ag particle size for coatings deposited from aqueous solution was up to 45 nm and in addition there were some big agglomerates. The Ag particles deposited from acetonitrile solution were up to 85 nm in diameter.

The oxygen reduction reaction measurements were carried out in O₂-saturated 0.1 M KOH solution. The rotating disk electrode measurements showed that the overall O₂ reduction activity of the electrodes increases with increasing the deposition time. After thorough analysis of those results, it can be said that specific activity for O₂ reduction did not depend on the deposition time also the deposition bath (water or acetonitrile) did not have a significant effect on the specific activity. Similarly the mass activities did not depend on the mass of the electrodeposited Ag. The data was further analysed with Koutecky-Levich equation and the number of electrons transferred per O₂ molecule was determined. The *n* value was slightly lower than four for most of the electrodeposited Ag catalysts, being around 3.5 but for Ag₃₀₀ and for bulk Ag the value of *n* was close to 4.

The author of this study came to an understanding that Ag electrodeposition works equally well in both water and acetonitrile solutions. The author therefore suggests using aqueous solution rather than acetonitrile solution as it is more environmentally friendly.

Kasutatud kirjandus

- [1] K. Kinoshita, *Electrochemical oxygen technology*, Wiley, New York, 1992.
- [2] E. Yeager, Electrocatalysts for O₂ reduction, *Electrochimica Acta* 29(11) (1984) 1527-1537.
- [3] A.J. Lemke, A.W. O'Toole, R.S. Phillips, E.T. Eisenbraun, The effect of high anionomer loading with silver nanowire catalysts on the oxygen reduction reaction in alkaline environment, *Journal of Power Sources* 256 (2014) 319-323.
- [4] N.M. Markovic, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, P.N. Ross, Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: a selective review, *Fuel Cells* 1(2) (2001) 105-116.
- [5] M. Innocenti, G. Zangari, C. Zafferoni, I. Bencista, L. Becucci, A. Lavacchi, F. Di Benedetto, S. Bellandi, F. Vizza, M.L. Foresti, Selective electrodesorption based atomic layer deposition (SEBALD) modifications of silver surfaces for enhancing oxygen reduction reaction activity, *Journal of Power Sources* 241 (2013) 80-86.
- [6] T. Van Cleve, E. Gibara, S. Linic, Electrochemical oxygen reduction reaction on Ag nanoparticles of different shapes, *ChemCatChem* 8(1) (2016) 256-261.
- [7] J. Ohyama, Y. Okata, N. Watabe, M. Katagiri, A. Nakamura, H. Arikawa, K. Shimizu, T. Takeguchi, W. Ueda, A. Satsuma, Oxygen reduction reaction over silver particles with various morphologies and surface chemical states, *Journal of Power Sources* 245 (2014) 998-1004.
- [8] S. Salome, R. Rego, M.C. Oliveira, Development of silver-gas diffusion electrodes for the oxygen reduction reaction by electrodeposition, *Materials Chemistry and Physics* 143(1) (2013) 109-115.
- [9] R.H. Borgwardt, Platinum, fuel cells, and future US road transport, *Transportation Research Part D-Transport and Environment* 6(3) (2001) 199-207.
- [10] G. Frenette, D. Forthoffer, Economic & commercial viability of hydrogen fuel cell vehicles from an automotive manufacturer perspective, *International Journal of Hydrogen Energy* 34(9) (2009) 3578-3588.
- [11] S. Maheswari, P. Sridhar, S. Pitchumani, Carbon-supported silver as cathode electrocatalyst for alkaline polymer electrolyte membrane fuel cells, *Electrocatalysis* 3(1) (2012) 13-21.
- [12] L. Demarconnay, C. Coutanceau, J.M. Leger, Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts - effect of the presence of methanol, *Electrochimica Acta* 49(25) (2004) 4513-4521.

- [13] H.K. Lee, J.P. Shim, M.J. Shim, S.W. Kim, J.S. Lee, Oxygen reduction behavior with silver alloy catalyst in alkaline media, *Materials Chemistry and Physics* 45(3) (1996) 238-242.
- [14] E. Gomez, J. Garcia-Torres, E. Valles, Electrodeposition of silver as a precursor matrix of magnetoresistive materials, *Materials Letters* 61(8-9) (2007) 1671-1674.
- [15] J. Garcia-Torres, E. Gomez, E. Valles, Modification of magnetic and structural properties of Co and Co-Ag electrodeposits by sulphur incorporation, *Materials Chemistry and Physics* 122(2-3) (2010) 463-469.
- [16] A.T. Dimitrov, S.H. Jordanov, K.I. Popov, M.G. Pavlovic, V. Radmilovic, Electrodeposition of Ag from nitrate solutions: Part I. Effect of phosphate ions on morphology, *Journal of Applied Electrochemistry* 28(8) (1998) 791-796.
- [17] H. Zaman, A. Yamada, H. Fukuda, Y. Ueda, Magnetoresistance effect in Co-Ag and Co-Cu alloy films prepared by electrodeposition, *Journal of the Electrochemical Society* 145(2) (1998) 565-568.
- [18] M. Innocenti, C. Zafferoni, A. Lavacchi, L. Becucci, F. Di Benedetto, E. Carretti, F. Vizza, M.L. Foresti, Electroactivation of microparticles of silver on glassy carbon for oxygen reduction and oxidation reactions, *Journal of the Electrochemical Society* 161(7) (2014) D3018-D3024.
- [19] T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein, M.A. ElSayed, Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles, *Science* 272(5270) (1996) 1924-1926.
- [20] B.Z. Liu, M. Wang, Electrodeposition of dendritic silver nanostructures and their application as hydrogen peroxide sensor, *International Journal of Electrochemical Science* 8(6) (2013) 8572-8578.
- [21] Y. Zhou, S.H. Yu, C.Y. Wang, X.G. Li, Y.R. Zhu, Z.Y. Chen, A novel ultraviolet irradiation photoreduction technique for the preparation of single-crystal Ag nanorods and Ag dendrites, *Advanced Materials* 11(10) (1999) 850-852.
- [22] R. Qiu, X.L. Zhang, R. Qiao, Y. Li, Y.I. Kim, Y.S. Kang, CuNi dendritic material: Synthesis, mechanism discussion, and application as glucose sensor, *Chemistry of Materials* 19(17) (2007) 4174-4180.
- [23] X.P. Sun, M. Hagner, Novel preparation of snowflake-like dendritic nanostructures of Ag or Au at room temperature via a wet-chemical route, *Langmuir* 23(18) (2007) 9147-9150.

- [24] R. Qiu, H.G. Cha, H.B. Noh, Y.B. Shim, X.L. Zhang, R. Qiao, D. Zhang, Y. Il Kim, U. Pal, Y.S. Kang, Preparation of dendritic copper nanostructures and their characterization for electroreduction, *Journal of Physical Chemistry C* 113(36) (2009) 15891-15896.
- [25] M. Haruta, Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catalysis Today* 36(1) (1997) 153-166.
- [26] C.R. Raj, T. Okajima, T. Ohsaka, Gold nanoparticle arrays for the voltammetric sensing of dopamine, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 543(2) (2003) 127-133.
- [27] G.A. Ragoisha, V.M. Jovanovic, M.A. Avramovic, R.T. Atanasoski, W.H. Smyrl, Anodic-oxidation of small organic-molecules on silver modified glassy-carbon electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 319(1-2) (1991) 373-379.
- [28] A.A. Isse, S. Gottardello, C. Maccato, A. Gennaro, Silver nanoparticles deposited on glassy carbon. Electrocatalytic activity for reduction of benzyl chloride, *Electrochemistry Communications* 8(11) (2006) 1707-1712.
- [29] P. Mayer, R. Holze, Electrocatalysis of redox reactions by metal nanoparticles on graphite electrodes, *Journal of Solid State Electrochemistry* 5(6) (2001) 402-411.
- [30] K. Mallick, M. Witcomb, M. Scurrall, Silver nanoparticle catalysed redox reaction: An electron relay effect, *Materials Chemistry and Physics* 97(2-3) (2006) 283-287.
- [31] C.M. Welch, R.G. Compton, The use of nanoparticles in electroanalysis: a review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 384(3) (2006) 601-619.
- [32] L.A. Dick, A.D. McFarland, C.L. Haynes, R.P. Van Duyne, Metal film over nanosphere (MFON) electrodes for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): Improvements in surface nanostructure stability and suppression of irreversible loss, *Journal of Physical Chemistry B* 106(4) (2002) 853-860.
- [33] T. Vosgrone, A.J. Meixner, A. Anders, H. Dietz, G. Sandmann, W. Plieth, Electrochemically deposited silver particles for surface enhanced Raman spectroscopy, *Surface Science* 597(1-3) (2005) 102-109.
- [34] T.A. Taton, C.A. Mirkin, R.L. Letsinger, Scanometric DNA array detection with nanoparticle probes, *Science* 289(5485) (2000) 1757-1760.
- [35] J. Wang, O. Rincon, R. Polsky, E. Dominguez, Electrochemical detection of DNA hybridization based on DNA-templated assembly of silver cluster, *Electrochemistry Communications* 5(1) (2003) 83-86.

- [36] A.J. Haes, S.L. Zou, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, A nanoscale optical biosensor: The long range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B* 108(1) (2004) 109-116.
- [37] P. Santhosh, A. Gopalan, K.P. Lee, Gold nanoparticles dispersed polyaniline grafted multiwall carbon nanotubes as newer electrocatalysts: Preparation and performances for methanol oxidation, *Journal of Catalysis* 238(1) (2006) 177-185.
- [38] L.G. Shaidarova, I.A. Chelnokova, A.V. Gedmina, G.K. Budnikov, S.A. Ziganshina, A.A. Mozhanova, A.A. Bukharaev, Electrooxidation of oxalic acid at a carbon-paste electrode with deposited palladium nanoparticles, *Journal of Analytical Chemistry* 61(4) (2006) 375-381.
- [39] L.S. Sun, D.V. Ca, J.A. Cox, Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by nanocomposites of poly(amidoamine)-encapsulated platinum nanoparticles and phosphotungstic acid, *Journal of Solid State Electrochemistry* 9(12) (2005) 816-822.
- [40] M.M.E. Duarte, A.S. Pilla, J.M. Sieben, C.E. Mayer, Platinum particles electrodeposition on carbon substrates, *Electrochemistry Communications* 8(1) (2006) 159-164.
- [41] M.S. El-Deab, T. Ohsaka, Electrocatalysis by nanoparticles: oxygen reduction on gold nanoparticles-electrodeposited platinum electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 553 (2003) 107-115.
- [42] H.F. Cui, J.S. Ye, W.D. Zhang, J. Wang, F.S. Sheu, Electrocatalytic reduction of oxygen by a platinum nanoparticle/carbon nanotube composite electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 577(2) (2005) 295-302.
- [43] A. Kongkanand, S. Kuwabata, G. Girishkumar, P. Kamat, Single-wall carbon nanotubes supported platinum nanoparticles with improved electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction, *Langmuir* 22(5) (2006) 2392-2396.
- [44] M.H. Shao, K. Sasaki, R.R. Adzic, Pd-Fe nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction, *Journal of the American Chemical Society* 128(11) (2006) 3526-3527.
- [45] J.S. Spendelow, A. Wieckowski, Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9(21) (2007) 2654-2675.
- [46] L. Tammeveski, H. Erikson, A. Sarapuu, J. Kozlova, P. Ritslaid, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Electrocatalytic oxygen reduction on silver nanoparticle/multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in alkaline solution, *Electrochemistry Communications* 20 (2012) 15-18.

- [47] B.B. Blizanac, P.N. Ross, N.M. Markovic, Oxygen reduction on silver low-index single-crystal surfaces in alkaline solution: Rotating ring Disk(Ag(hkl)) studies, *Journal of Physical Chemistry B* 110(10) (2006) 4735-4741.
- [48] C.C.M. Neumann, E. Laborda, K. Tschulik, K.R. Ward, R.G. Compton, Performance of silver nanoparticles in the catalysis of the oxygen reduction reaction in neutral media: Efficiency limitation due to hydrogen peroxide escape, *Nano Research* 6(7) (2013) 511-524.
- [49] E.J. Lim, S.M. Choi, M.H. Seo, Y. Kim, S. Lee, W.B. Kim, Highly dispersed Ag nanoparticles on nanosheets of reduced graphene oxide for oxygen reduction reaction in alkaline media, *Electrochemistry Communications* 28 (2013) 100-103.
- [50] V.V. Novikova, S.P. Starodubova, M.Y. Chaika, T.A. Kravchenko, Electroreduction of molecular oxygen on carbon electrode modified by dispersed silver, *Russian Journal of Electrochemistry* 49(3) (2013) 278-284.
- [51] D. Grujicic, B. Pesic, Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms, *Electrochimica Acta* 47(18) (2002) 2901-2912.
- [52] Z.B. Lin, B.G. Xie, J.S. Chen, J.J. Sun, G.N. Chen, Nucleation mechanism of silver during electrodeposition on a glassy carbon electrode from a cyanide-free bath with 2-hydroxypyridine as a complexing agent, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 633(1) (2009) 207-211.
- [53] A. Milchev, Electrocrystallization: Nucleation and growth of nano-clusters on solid surfaces, *Russian Journal of Electrochemistry* 44(6) (2008) 619-645.
- [54] J.S. Guo, A. Hsu, D. Chu, R.R. Chen, Improving oxygen reduction reaction activities on carbon-supported Ag nanoparticles in alkaline solutions, *Journal of Physical Chemistry C* 114(10) (2010) 4324-4330.
- [55] M.A. Hernandez-Rodriguez, M.C. Goya, M.C. Arevalo, J.L. Rodriguez, E. Pastor, Carbon supported Ag and Ag-Co catalysts tolerant to methanol and ethanol for the oxygen reduction reaction in alkaline media, *International Journal of Hydrogen Energy* 41(43) (2016) 19789-19798.
- [56] X.A. Yang, L.F. Gan, C.Z. Zhu, B.H. Lou, L. Han, J. Wang, E.K. Wang, A dramatic platform for oxygen reduction reaction based on silver nanoclusters, *Chemical Communications* 50(2) (2014) 234-236.

- [57] A. Treshchalov, H. Erikson, L. Puust, S. Tsarenko, R. Saar, A. Vanetsev, K. Tammeveski, I. Sildos, Stabilizer-free silver nanoparticles as efficient catalysts for electrochemical reduction of oxygen, *Journal of Colloid and Interface Science* 491 (2017) 358-366.
- [58] G.K.H. Wiberg, K.J.J. Mayrhofer, M. Arenz, Investigation of the oxygen reduction activity on silver - a rotating disc electrode study, *Fuel Cells* 10(4) (2010) 575-581.
- [59] G. Wiberg, K. Mayrhofer, M. Arenz, Investigation of the oxygen reduction activity of non-platinum catalysts - a RDE methodology, *ECS Transactions* 19(31) (2009) 37-46.
- [60] E. Kirowa-Eisner, Y. Bonfil, D. Tzur, E. Gileadi, Thermodynamics and kinetics of upd of lead on polycrystalline silver and gold, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 552 (2003) 171-183.
- [61] C.L. Lee, H.P. Chiou, C.M. Syu, C.C. Wu, Silver triangular nanoplates as electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Electrochemistry Communications* 12(11) (2010) 1609-1613.
- [62] T. Wang, M. Kaempgen, P. Nopphawan, G. Wee, S. Mhaisalkar, M. Srinivasan, Silver nanoparticle-decorated carbon nanotubes as bifunctional gas-diffusion electrodes for zinc-air batteries, *Journal of Power Sources* 195(13) (2010) 4350-4355.
- [63] Y.Z. Lu, W. Chen, Size effect of silver nanoclusters on their catalytic activity for oxygen electro-reduction, *Journal of Power Sources* 197 (2012) 107-110.
- [64] R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions, *Electrochimica Acta* 12(3) (1967) 287-297.
- [65] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2001.
- [66] Y.Z. Lu, Y.C. Wang, W. Chen, Silver nanorods for oxygen reduction: Strong effects of protecting ligand on the electrocatalytic activity, *Journal of Power Sources* 196(6) (2011) 3033-3038.
- [67] I. Katsounaros, K.J.J. Mayrhofer, The influence of non-covalent interactions on the hydrogen peroxide electrochemistry on platinum in alkaline electrolytes, *Chemical Communications* 48(53) (2012) 6660-6662.
- [68] A.C. Garcia, L.H.S. Gasparotto, J.F. Gomes, G. Tremiliosi, Straightforward Synthesis of Carbon-Supported Ag Nanoparticles and Their Application for the Oxygen Reduction Reaction, *Electrocatalysis* 3(2) (2012) 147-152.

Tänuavaldus

Täna oma juhendajaid Heiki Eriksoni ja Kaido Tammeveskit. Skaneeriva elektronmikroskoopia mõõtmiste eest täna Jekaterina Kozlovat.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Jonas Mart Linge,

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

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine elektrokeemiliselt sadestatud Ag nanoosakestel,

Mille juhendajad on PhD Heiki Erikson ja dotsent Kaido Tammeveski,

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

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülkooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace´i kaudu alates **24.05.2017** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

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

Tartus **23.05.2017**