

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

KRISTIINA TIIDO

**HAPNIKU ELEKTROREDUTSEERUMINE TITAANDIOKSIIDIGA
MODIFITSEERITUD GRAFEENILE KANTUD PLAATINAKATALÜSAATORITEL**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: Nadežda Aleksejeva, PhD
dots. Kaido Tammeveski

Tartu 2013

SISUKORD

SISSEJUHATUS.....	3
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	4
1.1 Hapniku elektroredutseerumise mehhanism.....	4
1.2 Hapniku elektroredutseerumine süsinikmaterjalidel	5
1.3 Hapniku elektroredutseerumine plaatinal	6
1.4 Hapniku elektroredutseerumine TiO ₂ -ga funktsionaliseeritud süsinikmaterjalidel.....	7
2. PÖÖRLEVA KETASELEKTROODI MEETOD.....	9
3. EKSPERIMENDI METOODIKA	11
3.1 Pt/TiO ₂ -FGS katalüsaatori süntees	11
3.2 Pt/TiO ₂ -FGS katalüsaatori pinna morfoloogia uurimine.....	11
3.3 Elektrokeemiliste eksperimentide läbiviimine	12
4. TULEMUSED JA ARUTELU	13
4.1 Pt/TiO ₂ -FGS katalüsaatori pinna morfoloogia uuringud.....	13
4.2 Tsükliline voltamperomeetria Pt/TiO ₂ -FGS katalüsaatoril	15
4.3 Hapniku elektroredutseerumine Pt/TiO ₂ -FGS katalüsaatoril	16
4.4 Pt/TiO ₂ -FGS katalüsaatori stabiilsuse uurimine.....	23
KOKKUVÕTE.....	25
SUMMARY	26
KASUTATUD KIRJANDUS	27
LISA	32

SISSEJUHATUS

Hapniku redutseerumisreaktsioon on üks tähtsamaid reaktsioone nii elutegevuseks vajalikul hingamisel kui ka kütuseelementides energia muundamiseks. Vesilahustes toimub hapniku redutseerumine põhiliselt kahel viisil: otsene neljalektroniline redutseerumine hapnikust veeks ja kahelektroniline redutseerumine vesinikperoksiidiks. Aprotoonsetes mittevesilahustes ja/või leeliselistes lahustes võib esineda ka ühelektroniline redutseerumine, mille tulemusena tekib ühe paardumata elektroniga hapniku radikaal - superoksiidanioon.

Kütuseelemendi seisukohast on eelistatud otsene neljalektroniline redutseerumine, 2-elektronilist redutseerumist kasutatakse tööstustes vesinikperoksiidi tootmiseks ja 1-elektroniline redutseerumine on tähtis hapniku redutseerumisreaktsiooni mehhanismi fundamentaalsel uurimisel.

Kütuseelementide katoodil toimuva hapniku redutseerumisreaktsiooni kineetika on aeglane. Selleks, et reaktsiooni kiirendada ja saavutada kütuseelemendi praktiliseks rakendamiseks vajalikud karakteristikud, tuleb katoodil toimuvat reaktsiooni katalüüsida. Tänapäeva madalatemperatuursetes kütuseelementides kasutatakse katoodina peamiselt suurepinnaliste süsinikmaterjalidega seonduvad plaatina nanoosakesi (Pt/C). Kuna Pt-põhised katalüsaatorid on liiga kallid, siis viimasel kümnendil on süstemaatiline uurimustöö keskendunud alternatiivsete katalüsaatorite väljatöötamisele, mis ei sisalda või sisaldavad väga väikeses koguses väärismetalle ja mis oleksid majanduslikult soodsamad stabiilse kütuseelemendi loomiseks. Katalüsaatormaterjali eluea pikendamiseks püütakse leida ka suurepinnalisele süsinikmaterjalile alternatiivi stabiilsema materjali näol. Selliseks materjaliks võiks olla funktsionaliseeritud grafeen.

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti polüoolmeetodil valmistatud plaatina nanoosakestest ja titaandioksiidiga funktsionaliseeritud grafeenist koosneva katalüsaatormaterjali (Pt/TiO₂-FGS) elektrokatalüütilisi omadusi hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel. Nanokomposiitide elektrokeemilisi omadusi uuriti tsüklilise voltamperomeetria ning pöörleva ketaselektroodi meetodil 0,5 M H₂SO₄ ja 0,1 M KOH lahustes. Saadud komposiitmaterjalide kineetilisi parameetreid võrreldi kompaktselt Pt vastavate parameetritega. Võrdlusmaterjalina kasutati ka kommertsiaalset Pt/C katalüsaatorit. Katalüsaatormaterjalide pinna morfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi ning läbistuselektronmikroskoobi abil.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Hapniku elektroredutseerumise mehhanism

Hapniku redutseerumisreaktsioon kuulub enim uuritud elektrokeemiliste reaktsioonide hulka. Seda on uuritud väga erinevatel elektrodimaterjalidel nagu plaatinal, pallaadiumil, hõbedal, kullal ja mitmetel süsinikmaterjalidel. Hapniku elektrokeemilist redutseerimist mõjutavad elektrodimaterjalide omadused, elektroodi potentsiaal ja lahuse keskkond. Põhimõtteliselt võib hapniku redutseerumisprotsess kulgeda kas otsese nelja- või kaheelktronilise reaktsioonitee kaudu:

1. Otsene neljaelektroniline redutseerumine

Leeliselistes lahustes



Happelistes lahustes



2. Peroksiidi tee

Leeliselistes lahustes



millele järgneb kas edasine redutseerumine



või disproportsioneerumisreaktsioon



Happelistes lahustes on vastavad protsessid:



millele järgneb kas



või disproportsioneerumine

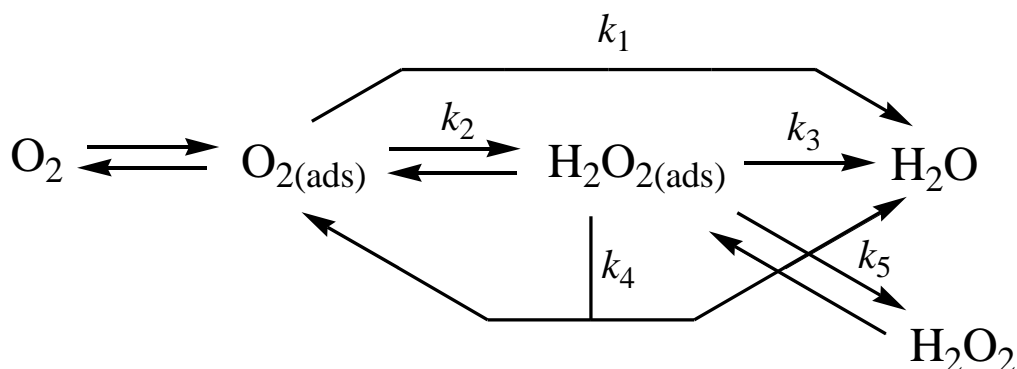


[1-4].

E_0 on elektroodi standardpotentsiaal ning kõik potentsiaalid on toodud standardvesinikelektroodi suhtes 25 °C juures.

Milline reaktsioonimehhanism valdab, sõltub elektrodimaterjalist, potentsiaalist ning elektrolüüdilahuse koostisest [3,4]. Peroksiidsed ühendid tekivad hapniku redutseerumisel kullal, elavhõbedal ning enamikul oksiididega kaetud metallidest (näiteks Ni, Co), samuti

süsinikmaterjalidel. Neljalektroniline redutseerumine on domineeriv platinametallidel ja hõbedal [3]. Leeliselistes lahustes on reaktsioon (3) tavaliselt palju kiirem kui reaktsioon (1). Elektroodil adsorbeerunud lisandid pärsivad mõlemat, kuid tavaliselt rohkem neljalektronilist redutseerumist [2]. Allpool on esitatud hapniku redutseerumise üldskeem (skeem 1).



Skeem 1. Hapniku redutseerumise lihtsustatud skeem happelises lahuses. k_i on erinevate reaktsiooniteede kiiruskonstandid.

1.2 Hapniku elektroredutseerumine süsinikmaterjalidel

Alates suurepinnaliste süsinikmaterjalide kasutuselevõtmisest platinakatalüsaatorite kandjatena kütuseelementides, on hakatud tähelepanu pöörama süsinikelektroodidele [5,6]. Hapniku redutseerumisreaktsioon süsinikelektroodidel toimub valdavalt kaheelktronilise protsessi kaudu, mille tulemusena tekib vesinikperoksiid, mis on mittevajalik efektiivsust alandav kõrvalprodukt kütuseelementides. Seepärast ongi süsinik elektroodimaterjal, mis sobib hästi vesinikperoksiidi elektrokeemiliseks sünteesiks [7].

On tehtud kindlaks, et kõik süsinikmaterjalid on elektrokatalüütiliselt aktiivsed hapniku redutseerumisel leeliselises lahuses [5,8-15]. Sõltuvalt süsiniku tüübist erineb O_2 redutseerumise aktiivsus ja mehhanism väga palju. Näiteks klaassüsinik ja pürolüütiline grafiit tavaliselt katalüüsivad 2-elektronilist hapniku redutseerumist, tootes vesinikperoksiidi. Oksüdeeritud klaassüsinikelektroodil [8] ja oksüdeeritud grafiitelektroodil [9] on võimalik negatiivsemate potentsiaalide juures vesinikperoksiidi edasine redutseerumine veeks. Süsinikkanotorudega modifitseeritud elektroodidel on hapniku redutseerumise saaduseks H_2O_2 või H_2O_2 ja OH^- segu, olenevalt valmistamise meetodist ja elektroodi potentsiaalist [10]. Süsinikelektroodide elektrokatalüütiline aktiivsus sõltub süsinikmaterjali

mikrostruktuurist, elektroodi pinna puhtusest ning pinnal olevatest funktsionaalsetest rühmadest. Süsinikmaterjalide mikrostruktuuride põhiliseks erinevuseks on tahket materjali moodustavate kristalliitide suurus. On arvatud, et reaktsioon toimub aktiivsetel tsentritel, milleks võiksid olla pinna radikaalid või oksiidid, mis võtavad osa reaktsioonist. Klaassüsiniku ja poleeritud pürolüütilise grafiidi polarisatsioonikõveratel on näha kaks lainet leeliselises lahuses [8,9]. Esimese laine vool ei ületa piirilise difusioonivoolu väärtust ning on limiteeritud kõige aktiivsemate pinna katalüütiliste tsentrite arvuga. Kõrgorienteeritud pürografiitelektroodi vastavatel polarisatsioonikõveratel on ainult üks redutseerumislaine [15], mille aeglaseks staadiumiks on esimese elektroni ülekanne hapniku molekulile. Hapniku redutseerumisel süsinikelektroodidel esinevad tugevad interaktsioonid hapniku ja elektroodi pinnal olevate funktsionaalrühmade vahel. Nendeks funktsionaalrühmadeks on näiteks hüdroksüül-, karboksüül-, kinoonset tüüpi karbonüülrühmad, laktoonid, jt. Peamiseks küsimuseks on see, millist tüüpi funktsionaalrühmad vastutavad hapniku redutseerumise elektrokatalüüsi eest. Hapniku elektroredutseerumine süsinikmaterjalide pinnal on palju aeglasem kui katalüütiliselt aktiivsete metallide (nt. plaatina) pinnal.

1.3 Hapniku elektroredutseerumine plaatinal

Plaatina on kõige parem katalüsaator hapniku redutseerumisreaktsiooni jaoks [16]. Kompaktsel Pt-elektroodil on O₂ redutseerumist juba kaua uuritud [17]. Süstemaatilisel uuritud hapniku redutseerumist Pt monokristallidel [18-21]. On leitud, et hapniku redutseerumisreaktsiooni struktuuritundlikkus sõltub põhiliselt struktuuritundlike anioonide (OH⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, ClO₄⁻ jne) adsorptsioonist Pt(*hkl*) tahkudele [22]. Tugevalt adsorbeeruvad anioonid (nt HSO₄⁻) blokeerivad suurel määral katalüütiliselt aktiivsed tsentrid Pt pinnal ning seega inhibeerivad O₂ redutseerumise kiirust veelgi tugevamalt. Sellist käitumist on eriti näha Pt(111) korral, mille puhul sobivad hästi aniooni struktuur ja Pt monokristalli pinnageomeetria. Hapniku redutseerumine H₂SO₄ lahuses on Pt(111) tahul palju rohkem inhibeeritud kui Pt(100) või Pt(110) tahkudel. Seega O₂ redutseerumise aktiivsus H₂SO₄ lahuses kahaneb järgnevalt: Pt(110) > Pt(100) > Pt(111). Perkloraatioonide adsorptsioon on palju nõrgem kui HSO₄⁻-ioonidel ning seetõttu on elektrokatalüütiliselt aktiivsed tsentrid HClO₄ lahuses vähem blokeeritud ja sellest tulenevalt on hapniku redutseerumise kiirus suurem. Kuid ebapiisava puhtusega HClO₄ lahused võivad sisaldada Cl⁻-ioonide jälgi ning need adsorbeeruvad väga tugevalt Pt pinnale. Selle tõttu on hapniku

redutseerumine Cl^- -ioone sisaldavas lahuses tugevalt inhibeeritud [19]. 0,1 M KOH lahuses on O_2 redutseerumise struktuuritundlikkus vähem märgatav ning see esineb ainult tänu OH^- -ioonide adsorbeerumisele Pt(*hkl*) pindadele [22].

Eksperimentaalselt on kindlaks tehtud, et plaatinaelektroodide pind on laias potentsiaalide vahemikus kaetud hapnikusisaldavate rühmadega [23] ja need mõjutavad hapniku redutseerumisreaktsiooni kineetikat. Tafeli tõus muutub, kui redutseeritud Pt pind kattub oksiididega. Madalatel ülepingtonel oli Tafeli tõus -60 mV dec^{-1} lähedal ning kõrgetel ülepingtonel jäi tõusu väärtus -120 mV dec^{-1} lähedale nii happelises kui ka leeliselises lahuses [23]. Tõus muutus, kui pinnale adsorbeerunud hapniku hulk oli madal. Damjanovic ja Brusica pakkusid välja, et esimese elektroni aeglane ülekande on O_2 redutseerumise kiirust limiteeriv staadium nii happelises kui ka leeliselises lahuses [23]. Nad näitasid, et sama kiirust limiteeriv staadium kontrollib hapniku redutseerumisreaktsiooni kineetikat mõlemas Tafeli piirkonnas.

1.4 Hapniku elektroredutseerumine TiO_2 -ga funktsionaliseeritud süsinikmaterjalidel

Väärismetallide nanoosakesed on näidanud parimaid elektrokatalüütilisi omadusi kütuseelementides [1]. Tänapäeva madalatemperatuursetes kütuseelementides kasutatakse peamiselt suurepinnaliste süsinikmaterjaliga seondatud plaatina nanoosakesi. Siiaamaani on olnud suurepinnalised süsinikmaterjalid, süsiniknanotorud ja grafiit hapniku redutseerumisel põhilisteks katalüsaatori kandjateks, mida on palju uuritud ja katsetatud. Hiljuti on võetud sellel eesmärgil kasutusele grafeen, mis on vastupidav ja hea elektrijuhtivusega. Grafeen on süsiniku aatomitest koosnev planaarne leht, kus aatomid paiknevad heksagonaalselt moodustades kärjekujulise raamistiku. Süsiniku aatomid on omavahel seotud konjugeeritud sidemetega, mis tähendab, et üle terve süsteemi esineb valentselektronide delokalisatsioon, mis muudab grafeeni stabiilseks ja alandab selle üldist energiat. Viimasel ajal on grafeen pälvinud tähelepanu unikaalse 2D materjalina, millel on hea juhtivus ja mehaaniline tugevus ning mis omab ühtlasi ka elektrokatalüüsiks vajalikke omadusi. Tänu sellele on hakatud grafeeni uurima kui võimalikku katalüsaatori kandjat hapniku redutseerumisreaktsiooniks. Katsetused on näidanud, et grafeen suudab parandada nii katalüütilist aktiivsust kui ka katalüsaatori kestvust [24]. Selleks, et arendada kõrgeima stabiilsusega kütuseelemendi katalüsaatori kandjat, kasutatakse grafeeni modifitseerimist. Viimased uurimused on näidanud, et pinnal esinevate funktsionaalrühmadega grafeen või grafeenoksiid on rohkem eelistatud kahedimensionaalne katalüsaatori kandja kui puhas grafeen. Grafeeni pinna

funktionaliseerumine parandab süsinikpinna kättesaadavust, grafeeni dispergeeritavust ning adhesiooni süsiniku ja metalli nanoosakeste vahel. Käesolevas bakalaureusetöös modifitseeriti grafeeni titaandioksiidi nanoosakestega, et tagada alusmaterjali paremat stabiilsust. Pooljuhtivate metallioksiidide (nt. TiO_2 , SnO_2 või WO_3) lisamine katalüsaatori kandja koostisesse parandab oluliselt korrosioonile vastupidavaid omadusi, seega tagades kütuseleemendi katoodekatalüsaatori parema stabiilsuse [25-29]. Tänu nende märkimisväärsele stabiilsusele ning modifitseeritud katalüsaatori ja alusmaterjali nanoosakeste vaheliste interaktsioonidele metallioksiid-süsinik alusmaterjalid on pälvinud suurt tähelepanu, sest nad võivad olla heaks alternatiiviks laialdaselt kasutatavale süsinikkandjale [30-34].

Ruiz Camacho jt kasutasid Pt nanoosakeste fotokeemilist sadestust TiO_2 -ga modifitseeritud Vulcan XC72 süsinikmaterjalile ning saadud katalüsaator näitas kõrget elektrokatalüütilist aktiivsust ning head stabiilsust hapniku redutseerumisel 0,5 M H_2SO_4 lahuses [36]. Nad pakkusid välja, et katalüsaatori elektroonse struktuuri muutused on tihedalt seotud Pt tsentrite tugevate interaktsioonidega TiO_2 -ga. Paljulubavaid tulemusi näitasid Pt nanoosakesed, mis olid seondatud TiO_2 nanotorudele [37,38] ning TiO_2 nanokiududele [39]. Pt- TiO_2 katalüsaatorite elektrokeemilist käitumist on uuritud ka meie töörühma varasemates töodes [40].

Käesolevas bakalaureusetöös on välja töötatud lihtne sünteesimeetod grafeenile kantud plaatina katalüsaatori valmistamiseks. Grafeeni nanoliistakud funktsionaliseeriti TiO_2 nanoosakestega ning seejärel seondati sellele komposiitmaterjalile plaatina nanoosakesi saades Pt/ TiO_2 -FGS katalüsaatormaterjali. See töö keskendub Pt/ TiO_2 -FGS katalüsaatormaterjali elektrokatalüütiliste omaduste uurimisele O_2 redutseerumisel nii happelises kui aluselises lahuses. Sünteesitud katalüsaatorite jaoks on teostatud põhjalik kineetiline analüüs, mis näitas, et grafeeni nanolehti saab edukalt kasutada O_2 redutseerumise katalüsaatorite valmistamiseks. Uuriti ka katalüsaatori stabiilsust ning võrreldi kommertsiaalse Pt/C katalüsaatori stabiilsusega. Hapniku redutseerumise kineetikat ei ole meie andmetel enne selle töö valmimist uuritud Pt/ TiO_2 -FGS katalüsaatoritel ning see on esmakordne hapniku redutseerumise kineetika süstemaatiline võrdlus kompaktselt Pt-elektroodiga ning kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga.

2. PÖÖRLEVA KETASELEKTROODI MEETOD

Pöörleva ketaselektroodi meetod on üks enamkasutatavam meetod 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 [41]. Pöörleva ketaselektroodi korral on hüdrodünaamika ja konvektiivse difusiooni võrrandid nõutava täpsusega lahendatavad.

Statsionaarse difusiooni korral on aine vootihedus pinnale i esitatav Ficki võrrandiga:

$$i = \frac{D(C^0 - C)}{\delta_d} \quad (9)$$

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

$$i_d = \frac{DC^0}{\delta_d} . \quad (10)$$

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

$$j_d = nFi_d \quad (11)$$

Vedeliku laminaarsel voolamisel on difusioonikihi paksus ketaselektroodil esitatav järgmiselt:

$$\delta_d = 1,61D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2} , \quad (12)$$

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

Võrrandite (10-12) põhjal saame piirilise difusioonivoolu avaldise ehk Levichi võrrandi:

$$j_d = 0,62nFC^0D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} , \quad (13)$$

mis, arvestades ainsa muutujana pöörlemiskiirust, avaldub

$$j_d = B\omega^{1/2} . \quad (14)$$

See võrrand eeldab, et tegemist on puhtalt difusioonilise limitatsiooniga ja j , $\omega^{1/2}$ -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 (massiülekande ja elektrokeemilise staadiumi kiirused on võrreldavad) ja on vaja arvesse võtta kontsentratsioonipolarisatsiooni. Seda on võimalik teha, kasutades lihtsustatud võrrandit:

$$j_k = \frac{j_d j}{j_d - j}, \quad (15)$$

siin j on eksperimentaalselt saadud voolutihedus ja j_k on kineetiline voolutihedus. Samuti võib kasutada võrrandit

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d}. \quad (16)$$

Ketta voolu seos piirilise difusioonivoolu tihedusega on avaldatav järgmiselt:

$$j = j_d \frac{c^0 - c}{c^0}. \quad (17)$$

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

$$j_k = nFkC^0, \quad (18)$$

kus k on heterogeense laenguülekande kiiruskonstant vastaval potentsiaalil.

Eelnevatest valemitest saab tuletada Koutecky-Levichi võrrandi:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}}. \quad (19)$$

Seega, teostades mõõtmisi mitmetel elektroodi pöörlemiskiirustel ning ekstrapoleerides $1/j$, $1/\omega^{1/2}$ - teljestikus saadud sirged lõpmatu pöörlemiskiiruseni ($1/\omega^{1/2} = 0$), saame määrata kineetilised voolutihedused sõltuvalt elektroodi potentsiaalilt. Seost (19) saab esitada ka kujul:

$$j = \frac{nFkC^0}{1 + k\delta_d/D}. \quad (20)$$

Võrrand (20) 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 $k\delta_d/D < 1$. Sellest lähtudes on pöörleva ketaselektroodi seadmega, mille suurim pöörlemiskiirus on 5000 pööret minutis, võimalik uurida protsesse kiiruskonstandi väärtusega alla $3 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ [41].

3. EKSPERIMENDI METOODIKA

3.1 Pt/TiO₂-FGS katalüsaatori süntees

Kommertsiaalset päritolu grafeenipulber, mille liistakud on vähem kui kolme grafeeni kihi paksused ning mille mõõtmed ei ületa 10 µm, soetati Angstrom Materials Inc.-st (USA). Titaaniumdioksiidiga funktsionaliseeritud grafeeni (TiO₂-FGS) hübriidmaterjali (grafeeni massiprotsent 5%) valmistamiseks suspendeeriti 25 mg grafeeni 15 ml vees, kuhu oli lisatud 25 mg pindaktiivset ainet naatriumdodetsüülsulfaati ning töödeldi ultrahelivannis 10 minutit. Saadud suspensioonile lisati segades 25 ml TiCl₃ (0,12 mol l⁻¹) vesilahust. Seejärel lisati tilkhaaval 2,5 ml 1%-list H₂O₂ lahust ning kolb täideti deioniseeritud veega ruumalani 80 ml. Saadud segu kuumutati 90 °C juures 16 tundi. Sade eraldati tsentrifuugiga, misjärel pesti see läbi deioniseeritud veega ja etanooliga. Seda protsessi korrati kolm korda. Saadud materjali kuivatati vaakumahjus 70 °C juures 12 tundi ning seejärel töödeldi H₂ keskkonnas 2 tundi 400 °C juures.

Seejärel seondati plaatina nanoosakesed TiO₂-FGS maatriksiga kasutades järgmist protseduuri: 0,465 g PtCl₄ (m_{Pt} = 0,27 g) lisati 50 ml etüleenglükooli lahusele, mis sisaldas 0,15 M NaOH. Lahust segati 100 ml 3-kaelaga kolvis 30 minutit. Reaktsioonisegu kuumutati 160 °C juures 3 tundi (160 °C saavutati vähem kui 20 minutiga) ning seejärel jahutati õhu käes. Jahutamise käigus muutus värvus kollakas-pruunist mustaks ning sellele lisati 0,4 g TiO₂-FGS, et saada 40% Pt/TiO₂-FGS. Lahuse pH langetati 2-3-ni kasutades 1 M HNO₃ ning lõppsegu segati 24 tundi toatemperatuuril. Suspensiooni filtreeriti ning filtraati pesti põhjalikult deioniseeritud veega ning kuivatati 80 °C juures 12 tundi. Valmistatud katalüsaatoris valmistati suspensioon etanoolis kontsentratsiooniga 1 mg_{katalüsaator}/ml_{etanool}. 10 µl suspensiooni pipeteeriti 4 mm diameetriga klaassüsinikelektroodidele (ingl k *glassy carbon*, GC) (geomeetiline pindala 0,126 cm²) saades Pt koguseks 20 µg_{Pt} cm⁻². Pärast katalüsaatori kuivamist pipeteeriti elektroodile 5 µl 0,05%-list Nafioni lahust etanoolis.

3.2 Pt/TiO₂-FGS katalüsaatori pinna morfoloogia uurimine

Valmistatud katalüsaatorit uuriti skaneeriva elektronmikroskoopia (*scanning electron microscopy*, SEM) ning läbistuselektronmikroskoopia (*transmission electron microscopy*,

TEM) meetoditel. TEM-i proovid valmistati suspendeerides Pt/TiO₂-FGS etanoolis. Seejärel viidi tilk katalüsaatorit süsinikuga kaetud vaskvõrgust TEM-i alusele (Marivac, Limited), millel lasti õhu käes kuivada. TEM mõõtmised viidi läbi kasutades 200 kV JEOL JEM-2100F TEM/STEM, mis oli varustatud Gatan UltraScan 1000 2Kx2K CCD kaameratega. SEM (JEOL JSM-840A) mõõtmiste jaoks asetati grafeen ja TiO₂-FGS materjalid klaassüsinikelektroodile.

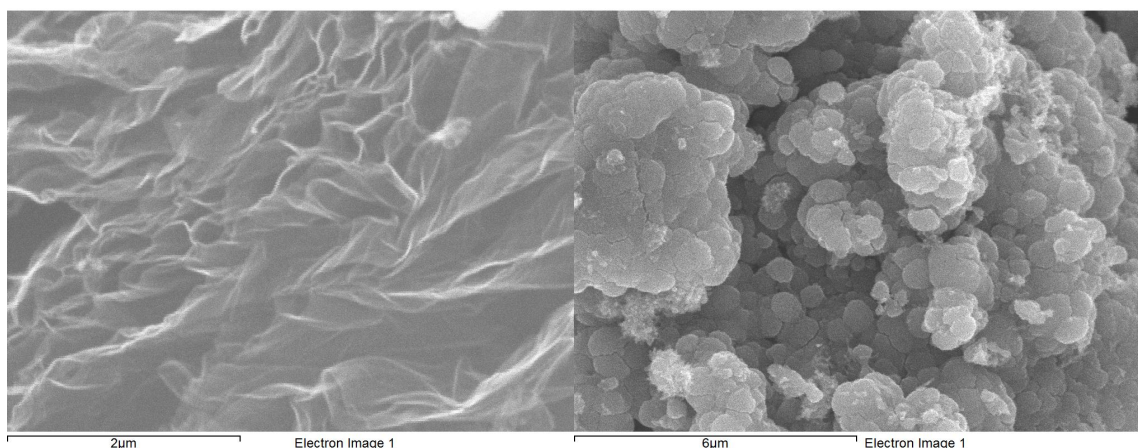
3.3 Elektrokeemiliste eksperimentide läbiviimine

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi kolme elektroodiga klaasrakus, kasutades pöörleva ketaselektroodi seadet (Pine Research Instrumentation, USA). Elektroodi pöörlemiskiirust (ω) varieeriti vahemikus 360 kuni 4600 p min⁻¹. Potentsiaal rakendati Autolab potentsiostaat/galvanostaadi PGSTAT30 (Eco Chemie B.V., Holland) abil, mida juhiti GPES (*General Purpose Electrochemical System*) tarkvaraga. Suurepinnaline Pt võrk oli abielektroodiks. Potentsiaalid mõõdeti pöörduva vesinikelektroodi (*reversible hydrogen electrode*, RHE) suhtes, mis oli elektrokeemilise rakuga ühenduses Luggini kapillaari kaudu. Kõik potentsiaalid selles töös on toodud võrdluses RHE-ga. Tööelektroodideks olid GC kettad ning kompaktsed Pt kettad diameetriga 5 mm (0,196 cm²). Eksperimendid viidi läbi ka kommertsiaalse 46,1%-lise Pt katalüsaatoriga, mis oli seonduv *Ketjen Black* süsinikkandjale (Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K., Jaapan). Tsüklilised voltamperogrammid registreeriti potentsiaali laotuskiirusel (v) 50 mV s⁻¹. Elektrolüüdilahused valmistati kasutades Milli-Q[®] vett, 96%-list väävelhapet (suprapur, Merck) ja KOH graanuleid (p.a., Merck); küllastades puhta O₂-ga (99,999%, AGA) ja Ar-ga (99,999%, AGA). Kõik eksperimendid viidi läbi toatemperatuuril (23 ± 1 °C).

4. TULEMUSED JA ARUTELU

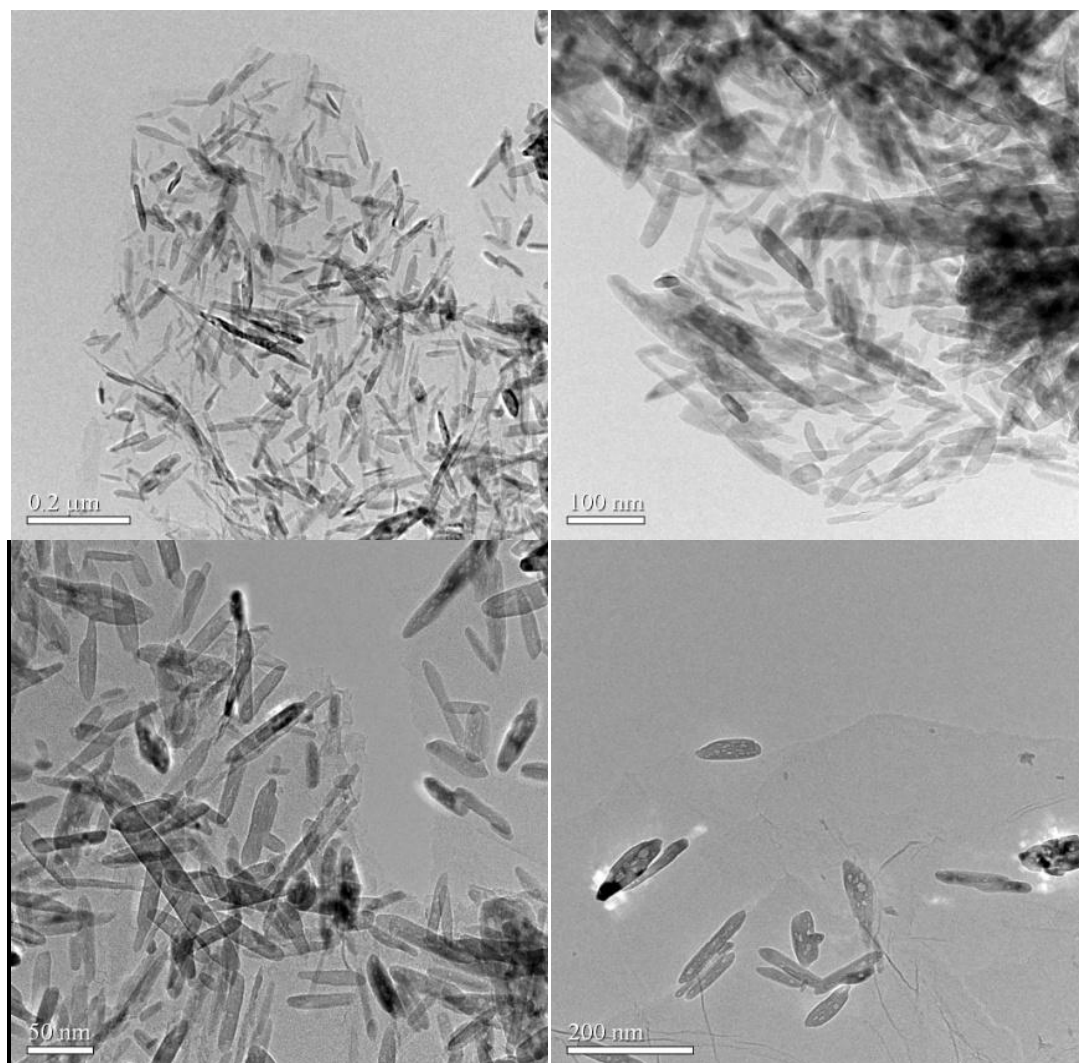
4.1 Pt/TiO₂-FGS katalüsaatori pinna morfoloogia uuringud

Joonisel 1a on toodud SEM mikrofoto puhta grafeeni kohta, mida seejärel funktsionaliseeriti TiO₂ nanoosakestega ning joonisel 1b on toodud TiO₂-FGS hübriidmaterjalide kujutis. Joonisel 1b on näha, et TiO₂ nanoosakesed suurusega ca. 40-60 nm on kompaktselt ning ühtlaselt seondatud grafeenist substraadile.



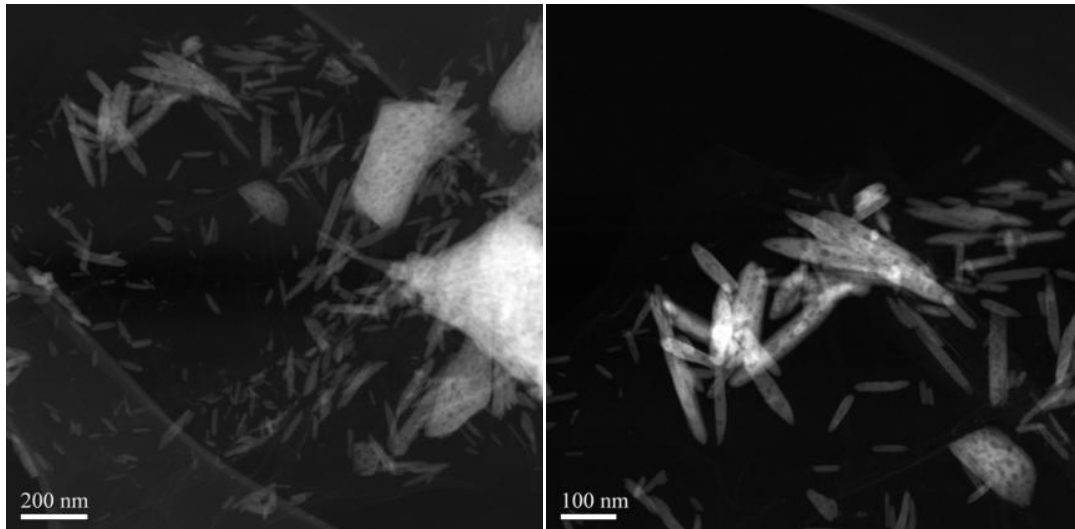
Joonis 1. SEM mikrofotod (a) modifitseerimata grafeenist ja (b) TiO₂-FGS hübriidmaterjalist.

Värskelt valmistatud Pt/TiO₂-FGS katalüsaatorit uuriti TEM-i abil ning joonisel 2 on toodud tüüpilised näited antud katalüsaatori TEM kujutiste kohta. TEM mikrofotodelt on näha, et Pt nanoosakesed on hästi dispergeeritud TiO₂-FGS pinnal ning Pt osakeste keskmine suurus on 11±2 nm. Selleks, et määrata osakeste keskmist suurust mõõdeti vähemalt 200 osakese läbimõõtu. TEM uuringud näitavad ka seda, et Pt nanoosakesed asetsevad ainult TiO₂ osakeste peal, mille keskmine suurus oli 55±11 nm. Ti olemasolu katalüsaatormaterjalis tõestati ka energiajaotusröntgenanalüüsi abil.



Joonis 2. TEM mikrofotod Pt/TiO₂-FGS katalüsaatorist.

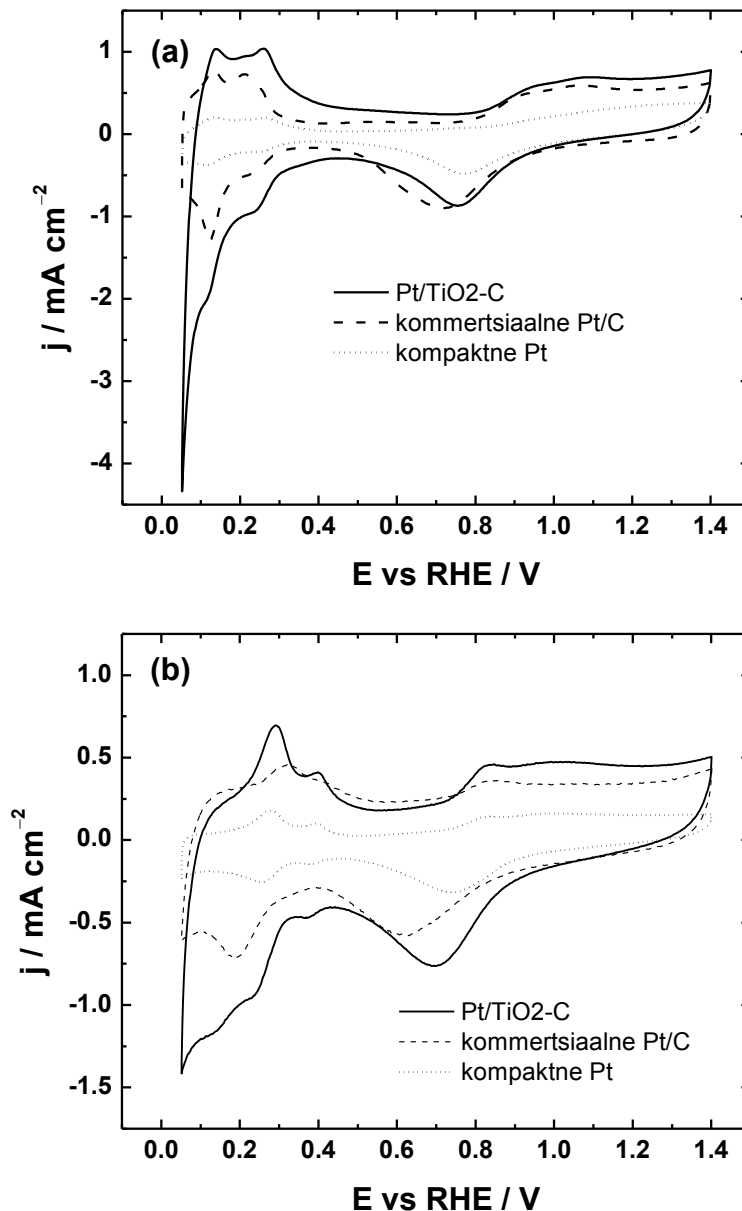
Skaneeriva läbistuselektronmikroskoopia kujutised on toodud joonisel 3. Kaks pilti ühest ja samast alast, kuid erineva suurendusega näitavad täpsemalt katalüsaatormaterjali morfoloogilist ehitust. Skaneeriva läbistuselektronmikroskoopia kujutisest on selgelt näha, et Pt nanoosakesed asetsevad piklikutel TiO₂ osakestel. Mõned Pt/TiO₂ komposiidid esinevad pakitud kimpude kujul, kuid enamus Pt/TiO₂ komposiitidest on homogeenselt seondatud grafeeni pinnale.



Joonis 3. Skaneeriva läbistuselektronmikroskoopia kujutis Pt/TiO₂-FGS proovist.

4.2 Tsükliline voltamperomeetria Pt/TiO₂-FGS katalüsaatoril

Pt/TiO₂-FGS-iga modifitseeritud GC elektroode tsükleeriti potsentsiaali laotuskiirusel 50 mV s⁻¹ argooniga küllastatud 0,5 M H₂SO₄ ja 0,1 M KOH lahustes potentsiaalide vahemikus 0,05 kuni 1,4 V. Pinna elektrokeemiliseks puhastamiseks tsükleeriti elektroode 15 korda enne voltammogrammide registreerimist. Joonisel 4 toodud tsüklilised voltamperogrammid on saadud Pt/TiO₂-FGS-iga ning kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga modifitseeritud GC elektroodidel nii happelises kui ka leeliselises lahuses pärast elektrokeemilist puhastamist. Tsüklilised voltamperogrammid on sarnased kompakse Pt voltamperogrammidega, mis on võrdluseks toodud samadel joonistel. Nendelt on selgelt näha (110) ja (100) tahkudel toimuva adsorptsiooni piigid potentsiaalidel 0,12 ja 0,27 V. Raskesti eristatav piik 0,35 V juures vastab väikestele (100) domeenidele. Ebatavaline adsorptsiooni olek ligikaudu 0,5 V juures, mis vastab väikestele (111) pinna domeenidele ei ole hästi eristatav suurepinnalisele süsinikmaterjalile omase kõrge kaksikkihi laadimisvoolu tõttu. Vesiniku desorptsioonipiigi aluse laengu (Q_H) integreerimisel leiti Pt elektroaktiivne pindala (A_r), eeldades, et Pt-l adsorbeerunud vesiniku monokihi oksüdeerumisele vastab laeng 210 $\mu\text{C cm}^{-2}$ [42].



Joonis 4. Pt/TiO₂-FGS-iga ja kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga modifitseeritud GC ja kompaktse Pt-elektroodi tsüklilised voltamperogrammid argooniga küllastatud lahustes: (a) 0,5 M H₂SO₄, (b) 0,1 M KOH. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

4.3 Hapniku elektroredutseerumine Pt/TiO₂-FGS katalüsaatoril

Hapniku redutseerumist uuriti kasutades pöörleva ketaselektroodi meetodit. Mõõtmised viidi läbi 0,5 M H₂SO₄ lahuses erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel. Koutecky–Levichi võrrandit kasutati kineetiliste parameetrite leidmiseks, kinnitamaks seda, et vesinikperoksiid ei ole põhiproduktiks Pt/TiO₂-FGS-ga modifitseeritud GC elektroodidel. Joonisel 5a on toodud voolutiheduse potentsiaalset sõltuvuse graafik modifitseeritud GC elektroodidel

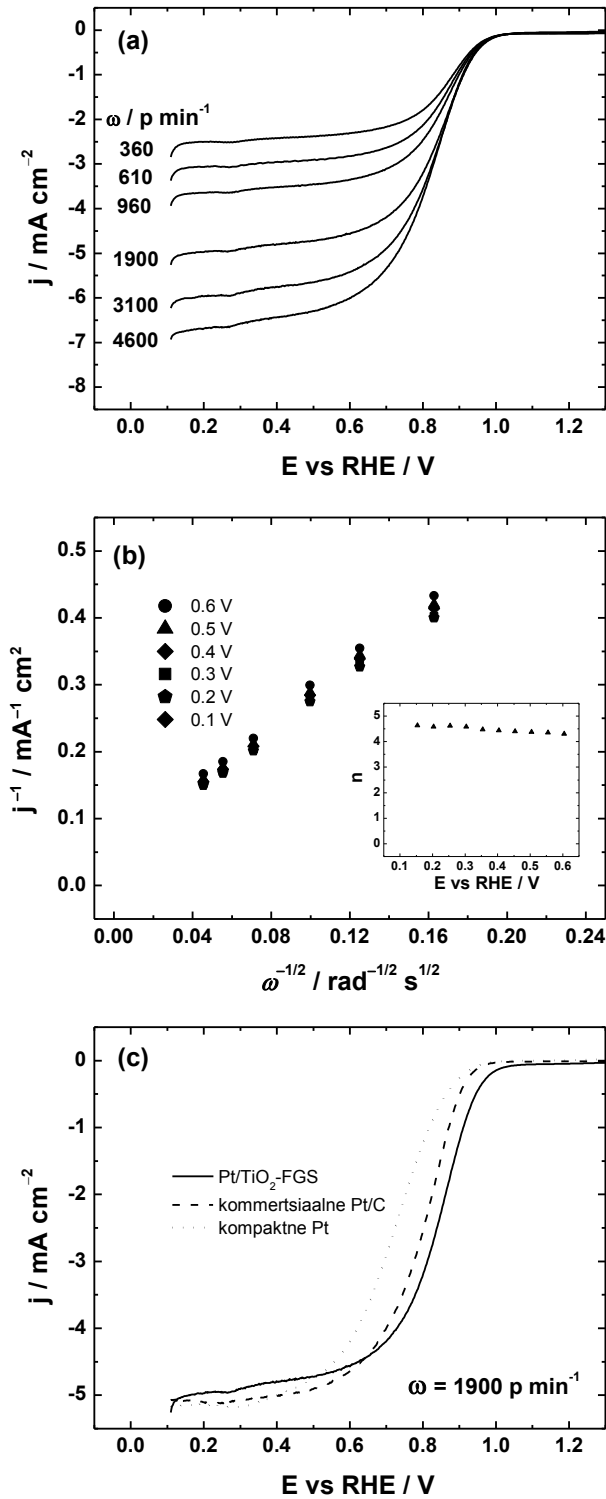
erinevatel pöörlemiskiirustel (redutseerumisvooludest on maha lahutatud foonivoolud, mis on mõõdetud 10 mV s^{-1} Ar-ga küllastatud elektrolüüdis). Ainult positiivses suunas mõõdetud polarisatsioonikõveraid on näidatud ja edaspidi analüüsitud. Kõikide uuritud elektrodidega saadi ühelainelised polarisatsioonikõverad, millel oli selgelt välja kujunenud piirilise difusioonivoolu platoo ja Pt nanoosakeste kõrge elektrokatalüütiline aktiivsus on ilmne. Hapniku redutseerumise poollainepotentsiaal ($E_{1/2}$) pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} Pt/TiO₂-FGS-iga modifitseeritud GC elektrodidel on $0,83 \text{ V}$. See väärtus on 110 mV kõrgem kui kompaktsel plaatinal, mille $E_{1/2}$ on $0,72 \text{ V}$. Hapniku redutseerumise $E_{1/2}$ väärtus kommertsiaalse Pt/C-ga modifitseeritud GC elektroodil on $0,80 \text{ V}$, mis on väga lähedal selles töös valmistatud katalüsaatorile ning heas kooskõlas varasemate uuringutega [35].

Üleminevate elektronide arv O₂ molekuli kohta (n) arvutati pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud andmetest Koutecky–Levichi (K–L) võrrandi abil:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = -\frac{1}{nFkC_{\text{O}_2}^b} - \frac{1}{0.62nFD_{\text{O}_2}^{2/3}v^{-1/6}C_{\text{O}_2}^b\omega^{1/2}} \quad (21)$$

kus j on mõõdetud voolutihedus, j_k ja j_d on kineetiline ja difusioonilimeeritud voolutihedused, k on O₂ redutseerumise kiiruskonstant, F on Faraday konstant ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$), ω on elektroodi pöörlemiskiirus, $C_{\text{O}_2}^b$ on O₂ kontsentratsioon lahuses ($1,13 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) [43], D_{O_2} on O₂ difusioonikoefitsient ($1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [43] ja v on lahuse kinemaatiline viskoossus ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [44].

Joonisel 5b on toodud K–L sirged ning n väärtus arvutati valemist (21). Saadud n väärtus oli lähedane neljale Pt/TiO₂-FGS katalüsaatori korral (vt joonis 5b). See näitab, et hapniku redutseerumine toimub peamiselt $4e^-$ reaktsiooni teel. Neljalelektronilist hapniku redutseerumist plaatinal on täheldatud ka paljudes teistes uuringutes [45]. Täpselt ei ole teada, kas see toimub otsese neljalelektronilise protsessina või vahepealse H₂O₂ tekke ja selle edasise redutseerumise staadiumi kaudu. K–L sõltuvustest on ilmne, et O₂ redutseerumine Pt/TiO₂-FGS katalüsaatoril on limiteeritud hapniku difusiooniga elektroodi pinnale laias potentsiaalide vahemikus.



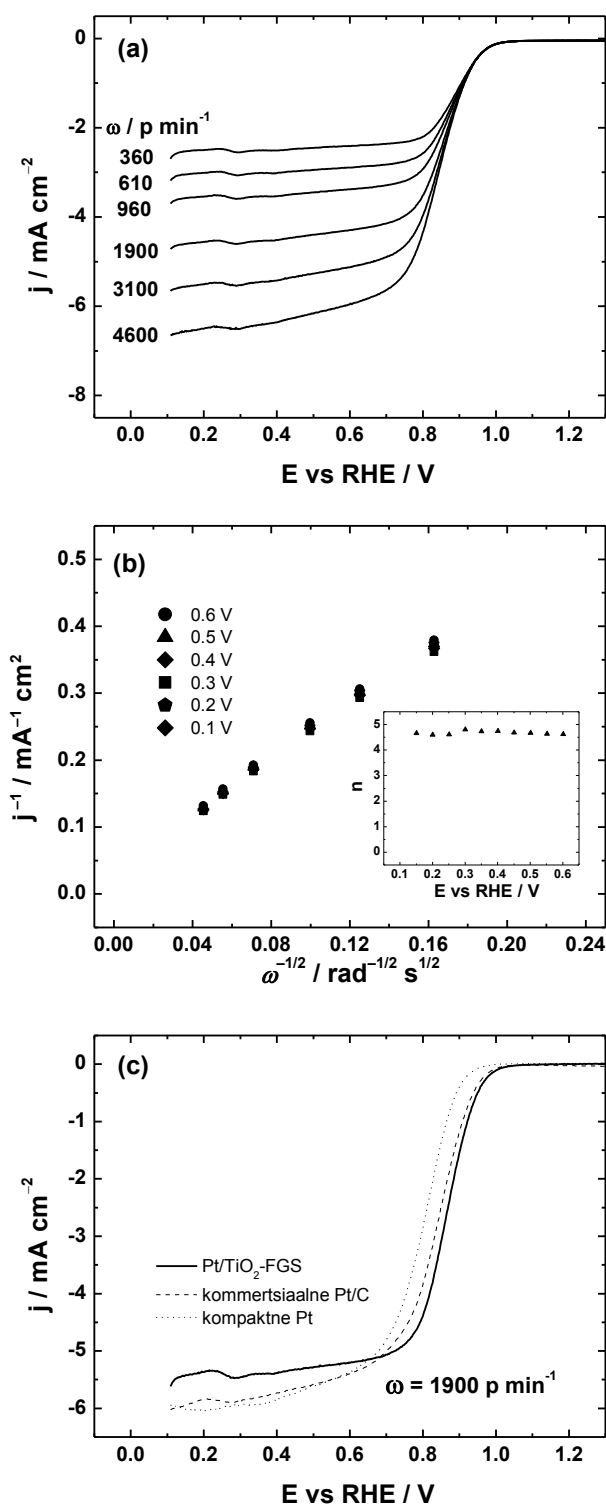
Joonis 5. (a) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad Pt/TiO₂-FGS-iga modifitseeritud GC elektrodil O₂-ga küllastatud 0,5 M H₂SO₄ lahuses, $\nu = 10$ mV s⁻¹. (b) Koutecky–Levichi sõltuvused samal elektrodil 0,5 M H₂SO₄ lahuses. Seesmine joonis näitab üleminevate elektronide arvu sõltuvust potentsiaalst. (c) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate võrdlus Pt/TiO₂-FGS-iga ja kommertsiaalse Pt/C-ga modifitseeritud GC ning kompaktsel Pt elektrodil happelises lahuses.

Hapniku redutseerumise eriaktiivsuste (*specific activity*, SA) väärtused Pt/TiO₂-FGS-iga modifitseeritud GC elektroodidel arvutati kasutades järgmist valemit:

$$SA = i_k/A_r \quad (22)$$

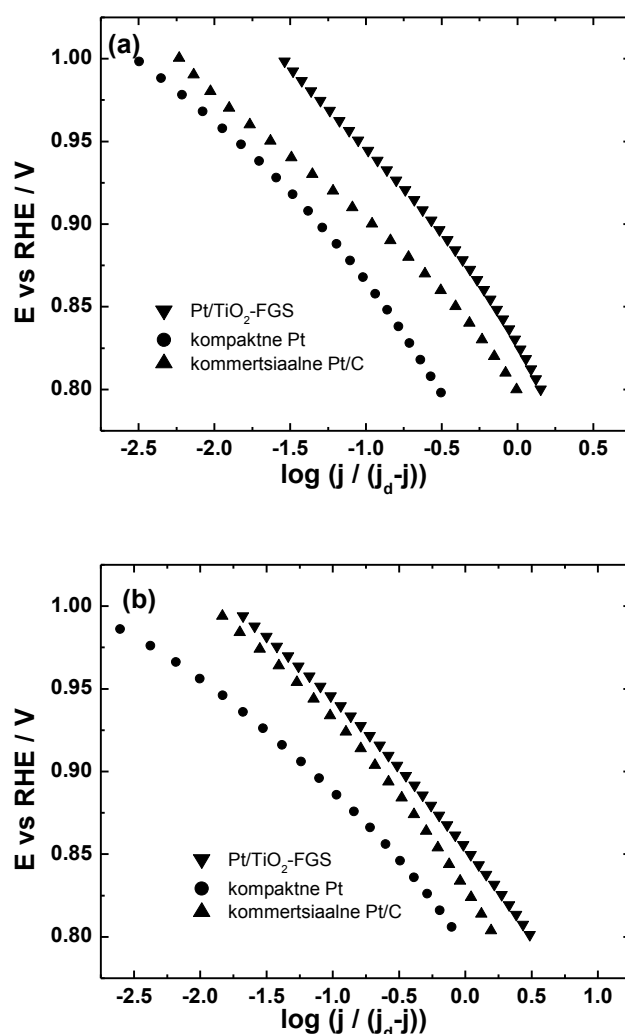
kus i_k on kineetiline vool antud potentsiaalil ja A_r on Pt tõeline pindala. TiO₂/FGS-iga seondatud Pt eriaktiivsuste väärtused, mis olid arvatud 0,9 V vs. RHE juures, olid kõrgemad kui kompaktsel Pt eriaktiivsused. Eriaktiivsuste väärtuste suurenemine võib olla seotud uute aktiivsete tsentrite moodustumisega Pt/oksiid piirpinnal [46] või Pt pinna elektroonsete omaduste modifitseerimisega metallioksiidi toimel. Keemiline interaktsioon Pt ja TiO₂ vahel võib muuta Pt d-orbitaalil olevat elektrontihedust ning sellega parandada selle katalüütilist aktiivsust O₂ redutseerumisel [47].

Hapniku redutseerumise eksperimendid viidi läbi ka 0,1 M KOH lahuses samadel tingimustel. Polarisaatsioonikõverad hästi eristuva difusioonivooluplatooga on toodud joonisel 6a. Pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud O₂ redutseerumise andmeid leeliselises lahuses analüüsi võrrandi (21) abil, kus O₂ lahustuvus 0,1 M KOH lahuses on $C_{O_2}^b = 1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ [48] ning difusioonikoefitsient $D_{O_2} = 1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [48]. K-L analüüsi tulemused on toodud joonisel 6b. Lineaarsed K-L sõltuvused saadi pöörleva ketaselektroodi andmetest. Üleminevate elektronide arv leiti K-L tõusudest ning see oli lähedane neljale (vt joonis 6b). Neljalelektroniline O₂ redutseerumisprotsess leeliselises lahuses on kooskõlas varasemate uurimustega [49,50].



Joonis 6. (a) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad Pt/TiO₂-FGS-iga modifitseeritud GC elektroodil O₂-ga küllastatud 0,1 M KOH lahuses, $v = 10$ mV s⁻¹. (b) Koutecky–Levichi sõltuvused samal elektroodil 0,1 M KOH lahuses. Seesmine joonis näitab üleminevate elektronide arvu sõltuvust potentsiaalst. (c) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate võrdlus Pt/TiO₂-FGS-iga ja kommertsiaalse Pt/C-ga modifitseeritud GC ning kompaktsel Pt elektroodidel leeliselises lahuses.

Hapniku redutseerumise $E_{1/2}$ väärtused uuritud Pt/TiO₂-FGS katalüsaatoritel olid 60 mV kõrgemad kui kompaktsel plaatinal. Joonistel 5c ja 6c esitatud pöörleva ketaselektroodi andmeid kasutati Tafeli analüüsi läbiviimiseks mõlemas lahuses (joonis 7). Määrati kaks lineaarset Tafeli tõusu ala, mille tõusude väärtused olid vastavalt -90 ja -120 mV. Need väärtused viitavad sellele, et hapniku redutseerumine Pt/TiO₂-FGS katalüsaatoril on sama, mis kompaktsel plaatinal. Sarnane Tafeli sõltuvus oli leitud süsiniknanotorudele seondatud plaatina nanoosakestel ka meie töörühma varasemas uurimuses [51]. Kuigi hapniku redutseerumist plaatinal leeliselises lahuses loetakse mitmestaadiumiliseks protsessiks, puudub siiani ühine arusaam selle täpse mehhanismi kohta.



Joonis 7. Hapniku redutseerumise Tafeli sõltuvused Pt/TiO₂-FGS ja Pt/C-ga modifitseeritud GC ning kompaktsel Pt-elektroodil (a) 0,5 M H₂SO₄ ja (b) 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900$ p min⁻¹.

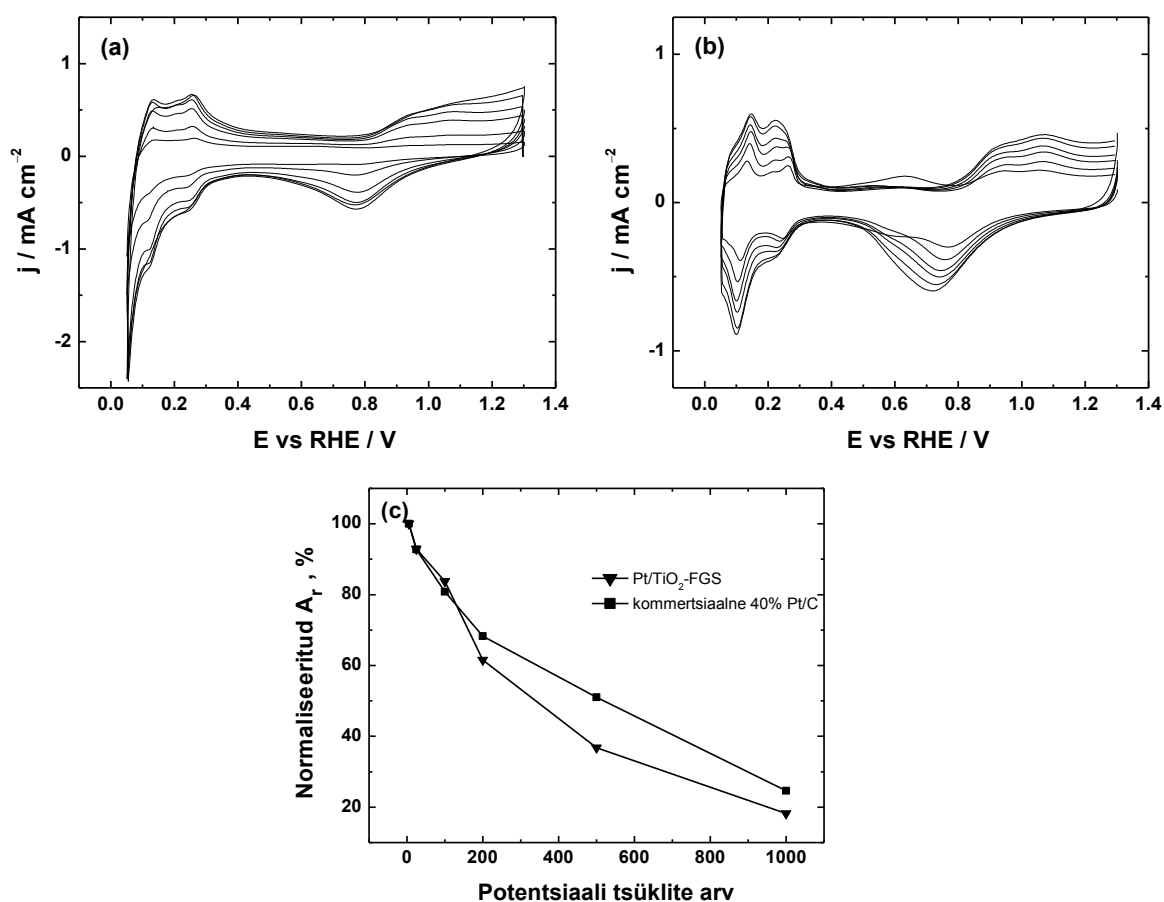
0,1 M KOH lahuses määrati eriaktiivsused 0,9 V juures ja saadud väärtused on esitatud tabelis 1. Vastavalt eelnevatele uuringutele on O₂ redutseerumise eriaktiivsused 0,1 M NaOH lahuses suuremad kui 0,5 M H₂SO₄ lahuses [20]. See tuleneb sulfaatioonide aktiivtsentroid blokeerivatest omadustest. Hüdroksiidioonid ei ole nii tugevalt adsorbeerunud platinale ja seetõttu O₂ redutseerumise inhibeerimine on väiksem 0,1 M KOH-s kui 0,5 M H₂SO₄-s. Võrdlusest on näha, et sünteesitud katalüsaatori (Pt/TiO₂-FGS) eriaktiivsus on natuke madalam kui kommertsiaalsel Pt/C katalüsaatoril. Seda protsessi on oluline uurida ka leeliselises keskkonnas, kuna varasematest töödest on teada, et hapniku redutseerumise kiirus on aluselises lahuses kõrgem võrreldes happelise lahusega, milles võivad sisalduda pinda blokeerivad anioonid [52]. Saadud tulemused 0,1 M KOH lahuses on heas kooskõlas varasemate töödega, kus on määratud O₂ redutseerumise kineetilisi parameetreid Pt nanoosakestel leeliselises lahuses [50,51].

Tabel 1. Hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid Pt/TiO₂-FGS/GC, Pt/C ning kompaktsel Pt-elektroodil 0,5 M H₂SO₄ ja 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900$ p min⁻¹.

Elektrood	A _r (cm ²)	Tafeli tõus (mV) *Piirkond I	Tafeli tõus (mV) *Piirkond II	E _{1/2} vs. RHE (V)	SA 0,9 V juures (mA cm ⁻²)
0,5 M H ₂ SO ₄					
Pt/TiO ₂ -FGS	1,70 ± 0,07	-97 ± 2	-140 ± 2	0,83 ± 0,01	0,069 ± 0,10
Kompaktne Pt	0,79 ± 0,03	-81 ± 2	-128 ± 2	0,72 ± 0,01	0,056 ± 0,04
Kommertsiaalne Pt/C	1,33 ± 0,04	-77 ± 1	-104 ± 1	0,80 ± 0,03	0,040 ± 0,03
0,1 M KOH					
Pt/TiO ₂ -FGS	1,25 ± 0,02	-76 ± 2	-101 ± 2	0,85 ± 0,02	0,111 ± 0,02
Kompaktne Pt	0,50 ± 0,04	-51 ± 2	-90 ± 2	0,79 ± 0,01	0,124 ± 0,02
Kommertsiaalne Pt/C	0,60 ± 0,06	-75 ± 1	-115 ± 1	0,83 ± 0,02	0,188 ± 0,04
*Piirkond I (1 > E > 0.9 V), piirkond II (0.9 > E > 0.8 V)					

4.4 Pt/TiO₂-FGS katalüsaatori stabiilsuse uurimine

Pt/TiO₂-FGS-iga ja kommersiaalse Pt/C-ga modifitseeritud GC elektrodide stabiilsust testiti kasutades pidevat potentsiaali tsükleerimist ja H_{upd} alas tuvastati selged muutused. Pt/TiO₂-FGS-ga ja Pt/C-ga modifitseeritud elektrodidega läbiviidud pikaajalise tsükleerimise voltamperogrammid 0,5 M H₂SO₄ lahuses on toodud vastavalt joonistel 8a ja 8b. Voltamperogrammid on saadud toatemperatuuril elektroodi 1000 korda tsükleerides potentsiaalivahemikus 0,05 kuni 1,3 V.



Joonis 8. Valik tsüklilisi voltamperogramme, mis on registreeritud (a) Pt/TiO₂-FGS-iga ja (b) Pt/C-ga modifitseeritud GC elektrodidega argooniga küllastatud 0,5 M H₂SO₄ lahuses. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. (c) Elektroaktiivse pindala suhteline vähenemine Pt/TiO₂-FGS-iga ja Pt/C-ga modifitseeritud elektrodide pikaajalisel tsükleerimisel.

Suurt tsükleerimiste arvu väga kõrge anoodse potentsiaalini kasutatakse sageli simuleerimaks pikaajaliselt prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendi töötingimusi, mis viib A_r väärtuse vähenemiseni. Seda on näha näiteks vesiniku adsorptsiooni ja desorptsiooni piikide laengu vähenemisest. Mõlema elektrokatalüsaatori H_{upd} piikide vool vähenes potentsiaali

tsükleerides. Joonisel 8c on esitatud elektroaktiivse pindala sõltuvus potentsiaali tsükli arvust. Väga korrosiivsetes tingimustes töötlemisel vähenes mõlema katalüsaatori A_r väärtus, mida näitab joonis 8c. On näidatud, et katalüsaatori lagunemist põhjustavad mitmed mehhanismid nagu Pt nanoosakeste liikuvus viib osakeste kasvuni, lahustumine, taassadenemine jne [53]. On välja pakutud, et Pt on küllaltki stabiilne nii madalatel kui ka kõrgetel potentsiaalidel, aga on olemas ka kineetiliselt ebastabiilne ala, kus Pt lahustub kiiresti kui toimub muutus madalalt kõrgele potentsiaalile [36]. Agglomerisatsioon ja Pt nanoosakeste vähenemine pikaajalisel kütuseelemendi töötamisel on osaliselt põhjustatud ka katalüsaatorikandjana kasutatud süsinikmaterjali korrosioonist.

KOKKUVÕTE

Käesoleva bakalaaurusetöö eesmärk oli uurida hapniku redutseerumise mehhanismi grafeenipõhistel materjalidel ja tuvastada efektiivsust mõjutavaid tegureid. Selleks sünteesiti titaandioksiidiga funktsionaliseeritud grafeeniga seondatud Pt nanoosakesed ja uuriti nende elektrokatalüütilisi omadusi hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel. Valmistatud katalüsaatorite pinnamorfoloogiat uuriti skaneeriva ja läbistuselektronmikroskoopia abil. Funktsionaliseerimine annab efektiivse viisi hoida grafeeni nanoliistakud üksteisest eraldatuna ja kergesti ligipääsetavana nanoosakeste sadestamiseks. Funktsionaliseeritud grafeen on kergesti dispergeeritav ja omab paremat adhesiooni katalüütiliste nanoosakestega. See arendus kinnitas, et funktsionaliseeritud grafeeni liistakuid saab edukalt kasutada katalüsaatori kandjana katoodisel hapniku redutseerumisel. Uuritud elektroodid näitasid suhteliselt kõrget elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku neljalelektronilisel redutseerumisel veeks. Tafeli analüüs tuvastas, et hapniku redutseerumisreaktsiooni mehhanism Pt/TiO₂-FGS materjalil on sama mis kompaktsel plaatinal. Kiirendatud stabiilsuse testimine näitas, et Pt/TiO₂-FGS katalüsaatoril on Pt/C-ga võrreldes mõnevõrra madalam stabiilsus. Selles töös saadud tulemused näitavad, et kirjeldatud sünteesimeetodit saab kasutada aktiivse hapniku redutseerumise katalüsaatori valmistamiseks, mis võib isegi ületada kommertsiaalse Pt/C katalüsaatori aktiivsust. Siiski, Pt lahustumist ja pindala vähenemist katoodil tuleks minimiseerida. Töös kasutatud Pt/TiO₂-FGS katalüsaatorite stabiilsuse probleemide kõrvaldamiseks happelises lahuses tuleb neid veel täiendavalt uurida.

Graphene-TiO₂ composite supported Pt electrocatalyst for oxygen reduction reaction

Kristiina Tiido

SUMMARY

The purpose of this work was to uncover details on the catalytic mechanism of O₂ reduction on graphene-based materials and on the factors that influence their efficiency. In this study, a TiO₂-functionalized graphene supported Pt electrocatalyst was synthesized and explored as catalyst for oxygen reduction reaction (ORR). Morphological studies of prepared catalyst materials were performed using scanning electron and transmission electron microscopies. Functionalization provided an efficient way to keep the nanosheets of graphene exfoliated and easily accessible for uniform deposition of nanoparticles. Functionalized graphene was easily dispersible and had a better adhesion with catalytic nanoparticles. This development confirmed that functionalized graphene sheets can be successfully used for the preparation of cathode catalysts for ORR. The electrodes exhibited a relatively high electrocatalytic activity for the four-electron reduction of oxygen to H₂O. Tafel analysis revealed that the mechanism of the ORR on Pt/TiO₂-FGS is the same as on bulk platinum. The accelerated durability test results of the Pt/TiO₂-FGS electrocatalyst demonstrated comparable, but still little lower than Pt/C durability properties for proton-exchange membrane-based fuel cell cathode catalysts. The results obtained in this work show that described method could be used for preparation of active catalysts for oxygen reduction with increase in the specific activity over that of state-of-the-art carbon supported platinum (Pt/C) catalyst. The dissolution and loss of Pt in the cathode need to be reduced. Work is in progress to eliminate the stability limitations of the prepared catalyst in acid electrolytes.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley, New York, 1992.
- [2] E. Yeager, Electrocatalysts for molecular oxygen reduction. *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1527.
- [3] R. Adžić, in: J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.), *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York, 1998, pp. 197-242.
- [4] M.R. Tarasevich, A. Sadkowski, E. Yeager, in: B.E. Conway, J.O'M. Bockris, E. Yeager, S.U.M. Khan, R.E. White (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 7, Plenum Press, New York, 1983, pp. 301-398.
- [5] E. Yeager, Dioxygen electrocatalysis: mechanism in relation to catalyst structure. *J Mol. Catal.* 38 (1986) 5.
- [6] D.A. Tryk, C.R Cabrera, A. Fujishima, N. Spataru, in: J. Parakash, D. Chu, D. Scherson, M. Enayetullah, I. Tae Bae (Eds.), *Proc. Int. Symp. on the Fundamental Understanding of Electrode Processes in Memory of Professor Ernst B. Yeager*, PV 2003-30, The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, 2005, p. 45.
- [7] B. Šljukić, C.E. Banks, R.G. Compton, An overview of the electrochemical reduction of oxygen at carbon-based modified electrodes, *J. Iran. Chem. Soc.* 2 (2005) 1.
- [8] R.J. Taylor, A.A. Humffray, *Electrochemical studies on glassy carbon electrodes II. Oxygen reduction in solutions of high pH (pH>10)*. *J. Electroanal. Chem.* 64 (1975) 63.
- [9] C. Paliteiro, A. Hamnett, J.B. Goodenough, The electroreduction of oxygen on pyrolytic graphite. *J. Electroanal. Chem.* 233 (1987) 147.
- [10] M. Zhang, Y. Yan, K. Gong, L. Mao, Z. Guo, Y. Chen, Electrostatic layer by layer assembled carbon nanotube multilayer film and its catalytic activity for oxygen reduction reaction. *Langmuir* 20 (2004) 8781.
- [11] M. Davis, M. Clark, E. Yeager, F. Hovorka., Oxygen electrode. *J. Electrochem. Soc.* 106 (1959) 56.
- [12] M. Appel, A.J. Appleby. A ring disk electrode study of the reduction of oxygen on active carbon in alkaline solution. *Electrochim. Acta* 23 (1978) 1243.

- [13] G. Jürmann, K. Tammeveski. Electroreduction of oxygen on multi-walled carbon nanotube modified highly oriented pyrolytic graphite electrodes in alkaline solution. *J. Electroanal. Chem.* 597 (2006) 119.
- [14] V.B Baez, D. Pletcher, Preparation and characterization of carbon/titanium dioxide surfaces – the reduction of oxygen. *J. Electroanal. Chem.* 382 (1995) 59.
- [15] I. Morcos, E. Yeager, Kinetic studies of the oxygen-peroxide couple on pyrolytic graphite. *Electrochim Acta* 15 (1970) 953.
- [16] N.M Markovic, P.N Ross, Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. *Surf. Sci. Rep.* 45 (2002) 117.
- [17] A. Damjanovic, in: J.O'M. Bockris, B.E. Conway (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum Press, New York, vol. 5, 1969, p. 369.
- [18] V. Stamenkovic, N.M. Markovic, P.N. Ross, Structure-relationships in electrocatalysis: oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions on Pt(111) and Pt(100) in solutions containing chloride ions. *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 44.
- [19] N.M. Markovic, R.R. Adzic, B.D. Cahan, E.B. Yeager, Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions. *J. Electroanal. Chem.* 377 (1994) 249.
- [20] N. Markovic, H. Gasteiger, P.N. Ross, Kinetics of oxygen reduction on Pt(hkl) electrodes: implications for the crystallite size effect with supported Pt electrocatalysts. *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1591.
- [21] N.M. Markovic, T.J. Schmidt, P.N. Ross, V. Stamenkovic, Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: a selective review. *Fuel Cells* 1 (2001) 105.
- [22] J. Zhang, Recent advances in cathode electrocatalysts for PEM fuel cells, *Front. Energy* 5 (2011) 137.
- [23] A. Damjanovic, V. Brusic, Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes. *Electrochim. Acta* 12 (1967) 615.
- [24] Y. Li, Y. Li, E. Zhu, T. McLouth, C.-Y. Chiu, X. Huang, Y. Huang, Stabilization of High- Performance Oxygen Reduction Reaction Pt Electrocatalyst Supported on Reduced Graphene Oxide/Carbon Black Composite, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 12326.
- [25] A. Bauer, C. Song, A. Ignaszak, J. Zhang, L. Chevallier, D. Jones, J. Rozière, Improved stability of mesoporous carbon fuel cell catalyst support through incorporation of TiO₂. *Electrochim. Acta* 55 (2010) 8365.

- [26] D.-S. Kim, E.F.A. Zeid, Y.-T. Kim, Additive treatment effect of TiO₂ as supports for Pt-based electrocatalysts on oxygen reduction reaction activity. *Electrochim. Acta* 55 (2010) 3628.
- [27] J. Tian, G. Sun, M. Cai, Q. Mao, Q. Xin, PtTiO_x/OC electrocatalysts with improved durability in H₂/O₂ PEMFCs without external humidification. *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B187.
- [28] N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, W.-Y. Lin, T.F. Carlson, L. Nikiel, W.A. Wampler, S. Sambandam, V. Ramani, Photocatalytically generated Pt/C-TiO₂ electrocatalysts with enhanced catalyst dispersion for improved membrane durability in polymer electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B1102.
- [29] T. Ioroi, H. Senoh, S. Yamazaki, Z. Siroma, N. Fujiwara, K. Yasuda, Stability of corrosion-resistant magneli-phase Ti₄O₇-supported PEMFC catalysts at high potentials. *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B321.
- [30] S. Beak, D. Jung, K.S. Nahm, P. Kim, Preparation of Highly Dispersed Pt on TiO₂-Modified Carbon for the Application to Oxygen Reduction Reaction. *Catal. Lett.* 134 (2010) 288.
- [31] M.K. Jeon, P.J. McGinn, Effect of Ti addition to Pt/C catalyst on methanol electro-oxidation and oxygen electro-reduction reactions. *J. Power Sources* 195 (2010) 2664.
- [32] S.V. Selvaganesh, G. Selvarani, P. Sridhar, S. Pitchumani, A.K. Shukla, A Durable PEFC with Carbon-Supported Pt-TiO₂ Cathode: A Cause and Effect Study. *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B1000.
- [33] B.E. Hayden, D. Pletcher, J.-P. Suchsland, L.J. Williams, The influence of support and particle size on the platinum catalysed oxygen reduction reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 9141
- [34] N.R. Elezovic, B.M. Babic, V.R. Radmilovic, Lj.M. Vracar, N.V. Krstajic, Synthesis and characterization of MoO_x-Pt/C and TiO_x-Pt/C nano-catalysts for oxygen reduction. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2404.
- [35] M. Fowler, R.F. Mann, J.C. Amphlett, B.A. Peppley, P.R. Roberge, Reliability issues and voltage degradation, in: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.), *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications*; Vol. 3, Wiley, New York, 2003, p. 663.

- [36] B. Ruiz Camacho, C. Morais, M.A. Valenzuela, N. Alonso-Vante, Enhancing oxygen reduction reaction activity and stability of platinum via oxide-carbon composites. *Catal. Today* 202 (2013) 36.
- [37] W.-J. Lee, M. Alhosan, S.L. Yohe, N.L. Macy, W.H. Smyrl, Synthesis of Pt/TiO₂ nanotube catalysts for cathodic oxygen reduction. *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B915.
- [38] M. Tian, G. Wu, A. Chen, Unique Electrochemical Catalytic Behavior of Pt Nanoparticles Deposited on TiO₂ Nanotubes. *ACS Catal.* 2 (2012) 425.
- [39] A. Bauer, K. Lee, C. Song, Y. Xie, J. Zhang, R. Hui, Pt nanoparticles deposited on TiO₂ based nanofibers: Electrochemical stability and oxygen reduction activity. *J. Power Sources* 195 (2010) 3105.
- [40] K. Tammeveski, T. Tenno, A. Rosental, P. Talonen, L.-S. Johansson, L. Niinistö, The reduction of oxygen on Pt-TiO₂ coated Ti electrodes in alkaline solution. *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 669.
- [41] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
- [42] J. Solla-Gullón, A. Rodes, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavillier, Electrochemical characterisation of platinum-palladium nanoparticles prepared in a water-in-oil microemulsion. *J. Electroanal. Chem.* 554-555 (2003) 273.
- [43] S. Gottesfeld, I.D. Raistrick, S. Srinivasan, Oxygen reduction kinetics on a platinum RDE coated with a recast Nafion film. *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1455-62.
- [44] D.R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd ed., CRC Press, Boca Raton (2001).
- [45] A. Sarapuu, A. Kasikov, T. Laaksonen, K. Kontturi, K. Tammeveski, Electrochemical reduction of oxygen on thin-film Pt electrodes in acid solutions. *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5873-5880.
- [46] J. Shim, C. Lee, H. Lee, J. Lee, E.J. Cairns, Electrochemical characteristics of Pt-WO₃/C and Pt-TiO₂/C electrocatalysts in a polymer electrolyte fuel cell. *J. Power Sources* 102 (2001) 172.
- [47] L. Xiong, A. Manthiram, Synthesis and characterization of methanol tolerant Pt/TiO_x/C nanocomposites for oxygen reduction in direct methanol fuel cells. *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4163.

- [48] R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, Solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions. *Electrochim. Acta* 12 (1967) 287.
- [49] K. Tammeveski, M. Arulepp, T. Tenno, C. Ferrater, J. Claret, Oxygen electroreduction on titanium-supported thin Pt films in alkaline solution. *Electrochim. Acta* 42 (1997) 2961.
- [50] K. Tammeveski, T. Tenno, J. Claret, C. Ferrater, Electrochemical reduction of oxygen on thin-film Pt electrodes in 0.1 M KOH. *Electrochim. Acta* 42 (1997) 893.
- [51] N. Alexeyeva, K. Tammeveski, A. Lopez-Cudero, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, Electroreduction of oxygen on Pt nanoparticle/carbon nanotube nanocomposites in acid and alkaline solutions. *Electrochim. Acta* 55 (2010) 794.
- [52] K.L. Hsueh, E.R. Gonzalez, S. Srinivasan, Electrolyte effects on oxygen reduction kinetics at platinum: a rotating ring-disk electrode analysis. *Electrochim. Acta* 28 (1983) 691.
- [53] H.R. Colon-Mercado, B.N. Popov, Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells *J. Power Sources* 155 (2006) 253.

LISA

Käesolevas bakalaureusetöös kogutud andmete põhjal on valminud teadusartikkel, mis on aktsepteeritud avaldamiseks ajakirjas *Electrochimica Acta*.

K. Tiido, N. Alexeyeva, M. Couillard, C. Bock, B.R. MacDougall, K. Tammeveski, „Graphene-TiO₂ Composite Supported Pt Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction”, *Electrochimica Acta* (2013, aktsepteeritud).

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina Kristiina Tiido (sünnikuupäev: 6. september 1991.a)

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

Hapniku elektrodutseerumine titaandioksiidiga modifitseeritud grafeenile kantud platinakatalüsaatoritel,

mille juhendajad on Nadežda Aleksejeva ja Kaido Tammeveski,

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

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates 05. Juuni 2013. a kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

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

Tartus, 29. Mai 2013