

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

Marek Mooste

**HAPNIKU REDUTSEERUMINE PAKSUDE ANTRAKINOONI  
KILEDEGA JA METÜÜLANTRAKINOONIGA MODIFITSEERITUD  
KLAASSÜSINIKELEKTROODIDEL**

Magistritöö

Juhendajad: dots Kaido Tammeveski  
Elo Kibena, MSc

Tartu 2014

# SISUKORD

LÜHENDID .....	3
SISSEJUHATUS.....	4
1 Kirjanduse ülevaade .....	5
1.1 Antrakinoon ja selle rakendused .....	5
1.2 Hapniku redutseerumine kinoonidega modifitseeritud elektroodidel .....	6
1.3 Klaassüsiniku modifitseerimine kinoonidega.....	8
1.3.1 Elektrokeemiline arüüldiasooniumisoolade redutseerumine.....	9
1.3.2 Antrakinooni seondamine läbi metüleenrühma.....	11
2 Eksperimentaalne osa .....	12
2.1 Klaassüsinikelektroodide eeltötlus ja modifitseerimine.....	12
2.1.1 Klaassüsinikelektroodide ettevalmistamine .....	12
2.1.2 Klaassüsinikelektroodide elektrokeemiline modifitseerimine 9,10-antrakinooniga diasooniumisoolade redutseerumise meetodil.....	12
2.1.3 Klaassüsinikelektroodide elektrokeemiline modifitseerimine metüülantrakinooniga.....	12
2.2 GC/AQ elektroodide karakteriseerimine XPS meetodil.....	13
2.3 Elektrokeemilised mõõtmised .....	14
3 Tulemused ja arutelu .....	16
3.1 Hapniku redutseerumine pakside antrakinooni kiledega kaetud klaassüsinikelektroodidel .....	16
3.1.1 Klaassüsinikelektroodide elektrokeemiline modifitseerimine antrakinooni diasooniumisoolaga.....	16
3.1.2 GC/AQ elektroodide antrakinooni pindkontsentratsioonide määramine .....	17
3.1.3 GC/AQ elektroodide karakteriseerimine XPS meetodil.....	18
3.1.4 Hapniku redutseerumine GC/AQ elektroodidel .....	19
3.2 Hapniku redutseerumine metüülantrakinooni kiledega kaetud klaassüsinik-elektroodidel.....	25
3.2.1 Klaassüsinikelektroodide elektrokeemiline modifitseerimine metüülantrakinooniga.....	25
3.2.2 GC/MAQ elektroodide metüülantrakinooni pindkontsentratsioonide määramine	27
3.2.3 Hapniku redutseerumine GC/MAQ elektroodidel .....	28
KOKKUVÕTE.....	35
SUMMARY .....	37
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....	39
LISAD .....	43

## LÜHENDID

ACN	atsetonitriil
AQ	9,10-antrakinoon
(Br-)MAQ	bromometüulantrakinoon
(Cl-)MAQ	klorometüulantrakinoon
CV	tsükliline voltamperomeetria ( <i>cyclic voltammetry</i> )
GC	klaassüsinik ( <i>glassy carbon</i> )
GC/AQ	klaassüsinikelektrood modifitseeritud 9,10-antrakinooni rühmadega
GC/(Br-)MAQ	klaassüsinikelektrood modifitseeritud metüulantrakinooni rühmadega kasutades bromoderivaati
GC/(Cl-)MAQ	klaassüsinikelektrood modifitseeritud metüulantrakinooni rühmadega kasutades kloroderivaati
K-L	Koutecky-Levich
LSV	lineaarlaotusega voltamperomeetria ( <i>linear sweep voltammetry</i> )
MAQ	metüulantrakinoon
NLR	mittelineaarne regressioon ( <i>non-linear regression</i> )
RDE	pöörleva ketaselektroodi meetod ( <i>rotating disk electrode</i> )
RRDE	pöörleva rõngas-ketaselektroodi meetod ( <i>rotating ring disk electrode</i> )
SCE	küllastatud kalomelelektrood ( <i>saturated calomel electrode</i> )
TBABF <sub>4</sub>	tetrabutüülammooniumtetrafluoroboraat
TBAI	tetrabutüülammooniumjodiid
XPS	röntgenfotoelektronspektroskoopia ( <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )
$A$	elektroodi geomeetriline pindala, ühik ruutsentimeeter (cm <sup>2</sup> )
$\Gamma_{AQ}$ või $\Gamma_{MAQ}$	antrakinooni või metüulantrakinooni pindkontsentratsioon, ühik mooli ruutsentimeetril (mol cm <sup>-2</sup> )
$v$	potentsiaali laotuskiirus, ühik millivolti sekundis (mV s <sup>-1</sup> )
$\omega$	elektroodi pöörlemiskiirus, ühik pööret minutis (p min <sup>-1</sup> )
$\Delta E_p$	redokspiikide potentsiaalierinevus, ühik volt (V)
$E_f$	redokspotentsiaal, ühik volt (V)
$E_p$	redutseerumiskiigi potentsiaal, ühik volt (V)
$n$	ülekantud elektronide arv
$k_2\Gamma_2$	antrakinooni radikaalaniooni ja molekulaarse hapniku vahelise reaktsiooni kiirust iseloomustav parameeter

## SISSEJUHATUS

Vesinikperoksiid ( $H_2O_2$ ) on tugev oksüdeerija, mille lagunemissaadusteks on vesi ja hapnik. Tänu sellele on tegu „roheline“ oksüdeerijaga ning nõudlus  $H_2O_2$  järele on üsna suur. Seda kasutatakse Euroopas kõige enam riide- ja paberitööstuses valgendajana ning keemilisel sünteesil [1].  $H_2O_2$  tootmiseks kasutatav peamine meetod on oksüdeerija enda „rohelisusega“ võrreldes vastanduv ehk see ei ole keskkonnasõbralik ning uue alternatiivse meetodi leidmine on väga aktuaalne teema.

Hapniku kaheelektronilisel elektroredutseerumisel aluselises keskkonnas on võimalik sünteesida vesinikperoksiidi ning antud meetod on kindlasti „rohelisem“ kui praegu kasutuses olev protsess.  $H_2O_2$  sünteesi efektiivsuse tõstmise võimalusi uuritakse üsna intensiivselt ning võimalike katalüsaatorite kohta ilmub pidevalt teadusartikleid. Piisavalt efektiivse katalüsaatori valmistamisel oleks võimalik ka elektrosünteesi tööstuses kasutada.

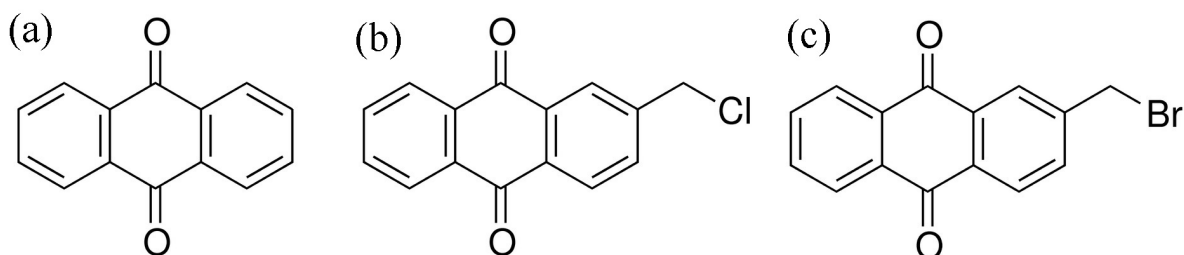
Vastavalt kirjandusele on antrakinoonil põhinevaid elektroode kui võimalikke  $H_2O_2$  elektrosünteesi katalüsaatoreid põhjalikult uuritud. Töötatakse välja uusi meetodeid antrakinooni seondamiseks elektroodile, kus väljapakutud uutel võimalustel valmistatud katalüsaatoriga võib  $H_2O_2$  sünteesi efektiivsus olla kõrgem. Näiteks antud magistr töö autori poolt teostatud bakalaureusetöös uuriti hapniku redutseerumist antrakinooni ja ionomeeriga modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel [2]. Eelneva töö tulemused näitasid, et ionomeeri kile ei mõjutanud hapniku redutseerumise kaheelektronilise protsessi reaktsiooniteed, kuid samas inhibeeris redutseerumisprotsessi ning ka  $H_2O_2$  tekkeprotsent oli teoreetilisest väärtusest ca 10% madalam [2]. Samas Kullapere jt uurimistöös [3] oli antrakinooniga modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel  $H_2O_2$  tekkeprotsent üle 95%.

Eelnevast lähtudes on antud magistr töö eesmärgiks uurida  $H_2O_2$  elektrosünteesi hapniku redutseerumisel kahel erineval meetodil valmistatud antrakinoonkatalüsaatoriga klaassüsinikelektroodidel: paksude antrakinoonikiledega kaetud või metüleenantrakinooniga modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel. Lisaks määrati hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid ning võrreldi kasutatud  $H_2O_2$  sünteesiprotsessi eelnevate sarnaste meetoditega. Hapniku elektrokeemilist redutseerumist modifitseeritud elektroodidel uuriti lineaarlaotusega voltamperomeetria, pöörleva ketaselektroodi ja ka pöörleva rõngas-ketaselektroodi meetodil leeliselises lahuses.

# 1 Kirjanduse ülevaade

## 1.1 Antrakinoon ja selle rakendused

Antrakinoon (AQ) on orgaaniline aroomaatne ühend (brutovalem  $C_{14}H_8O_2$ ), mille nimetuse all mõeldakse üldjuhul 9,10-antrakinooni (vt joonis 1a). Tegu on kollast värvi kristalse tahke ainega, mis on lahustuv orgaanilistes solventides ning vees on praktiliselt lahustumatu [4, 5]. AQ molekulil on võimalik kuni kaheksale süsiniku aatomile (vt joonis 1) kovalentselt siduda erinevaid funktsionaalrühmi, mille tõttu on antrakinoonil väga palju võimalikke derivaate [6]. Lisaks väga laiale looduses eksisteerivatele derivaatide hulgale [6-10] laieneb keemilist sünteesi kasutades võimaluste hulk veelgi, näiteks antud magistritöös kasutati lisaks 9,10-antrakinoonile ka 2-klorometüulantrakinooni ja 2-bromometüulantrakinooni (vt joonis 1b ja c).



**Joonis 1.** Antrakinooni ja selle kahe derivaadi keemiline struktuur: a) 9,10-antrakinoon b) 2-klorometüulantrakinoon ja c) 2-bromometüulantrakinoon

Looduses leiduvaid antrakinooni derivaate on inimesed kaudselt kasutanud juba aastatuhandeid [6, 8, 9]. Antrakinooni keemilise ühendina kasutamise alguseks võib lugeda aastat 1868, kui Graebe ja Liebermann kirjeldasid alisariini molekuli ehitust [11]. 19. sajandi lõpuks töötati välja mitmete AQ ühendite sünteesi meetodid ning AQ ühendeid hakati tootma värvainetena ning neid kasutatakse ja arendatakse antud eesmärgil seniajani [6, 11]. Tänapäeval on AQ derivaadid lisaks värvainetele leidnud üsna laialdast kasutust erinevates valdkondades. Meditsiinis uuritakse ja kasutatakse AQ derivaate üsna laialdaselt viiruste-, bakterite- ja vähivastase toime tõttu, mida võimaldab ühendite erinev toksilisus [6, 7, 9, 10]. Toiduainetööstuses on üheks probleemiks sünteetiliste antioksidantide kantserogeensus, mille tõttu proovitakse neid välja vahetada looduslike ühendite vastu ning looduslikku päritolu AQ ühendeid on uuritud antud eesmärgil [8]. Biokeemias on rakendatud DNA-spetsiifilisi AQ ühendeid rakkude ehituse uurimiseks [12] ning materjaliteaduses on AQ ühendeid kasutatud edukalt vedelkristallekraanide koostises [13]. Lisaks on uuritud AQ kasutamist ka sensorite

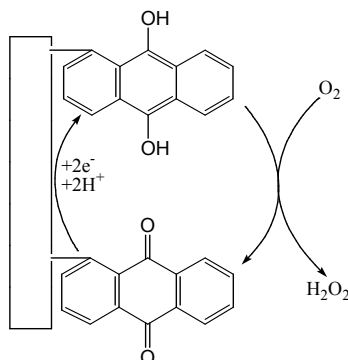
ehituses, näiteks süsinikkomposiitelektroodides, millele on antrakinooni rühmad seotud diasooniumisoola redutseerumise meetodil ning sellist elektroodi on edukalt kasutatud ammoniaagi määramiseks näiteks pinnaseproovis [14].

Antrakinooni ühenditel on väga tähtis roll vesinikperoksiidi ( $H_2O_2$ ) tootmises. Maailmas toodetakse ühe aastaga vesinikperoksiidi hinnanguliselt 3,8 miljonit tonni, millest ca 50% kasutatakse tselluloosi- ja paberitööstuses [1, 15].  $H_2O_2$  tootmiseks kasutatakse peamiselt ainult antrakinooni autooksüdatsiooni protsessi. Antud protsessis kõigepealt AQ (tavaliselt 2-etiülantrakinoon) hüdrogeenitakse katalüütiliselt (katalüsaatoriks Pd või Ni) sobivas solvendis antrahüdrokinooniks (AHQ) ning seejärel AHQ lahustatakse ja katalüsaator eraldatakse. Edasi AHQ lahust oksüdeeritakse õhuvooluga ning regeneeritakse uuesti AQ ning samaaegselt moodustub ekvimolaarne hulk vesinikperoksiidi. Tekkinud  $H_2O_2$  eemaldatakse orgaanilisest solvendist eralduskolonnis demineraliseeritud veega ning saadakse tavaliselt ca 30%  $H_2O_2$  lahust, solvent ja AQ taaskasutatakse samas protsessis [1]. Antud meetodi headeks omadusteks on kõrge  $H_2O_2$  saagis, kuid sellel protsessil on ka omad puudused. Esikohal nendest on sünteesitud  $H_2O_2$  puhastamine orgaanilistest jääkidest, lisaks on tarvis lahust ja katalüsaatorit regeneerida ning tegu ei ole eriti „roheline“ protsessiga. Alternatiivsete meetodite otsimisega  $H_2O_2$  tootmise jaoks tegeletakse pidevalt, välja on pakutud nt sünteesi  $CO/O_2/H_2O$  segus, alkoholide oksüdeerimist, fotokatalüüsi ning elektroredutseerumist [1]. Elektroredutseerumise teel on võimalik saada suure kontsentratsiooni, kõrge puhtuse ja hea stabiilsusega  $H_2O_2$ . Lisaks on antud protsess ka majanduslikult tasuv ja sellel meetodil valmistatud peroksiidi kasutatakse tselluloosi- ja paberitööstuses valgendajana [1, 15]. Antud meetod põhineb hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel süsinikmaterjalist katoodil aluselises keskkonnas ning protsess viiakse läbi elektrokeemilises rakus [16]. On kindlaks tehtud, et AQ kovalentsel sidumisel süsinikkatoodile käitub AQ ühend  $H_2O_2$  elektrosünteesi katalüsaatorina [17-19]. Sellest tuleneb ka antud magistr töö eesmärk: uurida  $O_2$  redutseerumist AQ ja selle derivaatidega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel ning kasutada selliseid modifitseerimisprotseduure, mida ei ole veel seniajani  $H_2O_2$  elektrosünteesi jaoks uuritud.

## **1.2 Hapniku redutseerumine kinoonidega modifitseeritud elektroodidel**

Hapniku elektroredutseerumine on üsna laialdaselt uuritud protsess, mis võib vesilahuses toimuda kahe- või neljalektronilise reaktsioonitee kaudu.  $H_2O_2$  elektrosünteesi jaoks on sobiv ainult 2-elektroniline protsess, mis toimub nt kullal, elavhõbedal, süsinikmaterjalidel ja

kinoonidega modifitseeritud elektroodidel [2, 20, 21]. Kinoonidega modifitseeritud elektroodide pinnal vesinikperoksiidi elektrosünteesi mehhanism on kujutatud joonisel 2 [19].



**Joonis 2.** Vesinikperoksiidi elektrosüntees 9,10-antrakinooniga modifitseeritud elektroodil [19].

Kinoonsete rühmade poolt katalüüsitud hapniku elektroredutseerumise jaoks on välja pakutud skeem, milles kinooni radikaalanioon ( $Q^{\bullet-}$ ) reageerib molekulaarse hapnikuga ( $O_2$ ) ning moodustub superoksiidradikaal ( $O_2^{\bullet-}$ ). Radikaali edasine muundumine on arvatavasti väga kiire, redutseerumise elektrokeemilis-keemiline mehhanism on esitatud järgmiselt [2, 18, 22]:



kus Q sümboliseerib pinnaga seotud kinoone ja  $k_c$  on keemilise staadiumi kiiruskonstant. Moodustunud superoksiidradikaal võib disproporsioneeruda (3) või edasi redutseeruda (4), reaktsiooni kiirust limiteerib staadium (2) [2, 18].

Redutseerumisprotsessi analüüsid on avastatud selge korrelatsioon hapniku redutseerumise poollainepotentsiaali ja kinooni redokspotentsiaali vahel aluselises keskkonnas [23]. Lisaks on katseliselt tõestatud, et keemilise reaktsiooni kiirus radikaalaniooni ja molekulaarse hapniku vahel on lineaarselt sõltuv antrakinooni pindkontsentratsioonist [2, 19].

Lisaks meie töörühma teemakohastele uurimustöödele [3, 17-19, 24-33] on viimase kahe aasta jooksul kinoonsetel rühmadel  $O_2$  redutseerumist üsna aktiivselt uuritud ja seda peamiselt süsinikmaterjalidel. Näiteks Kocak jt on hiljuti uurinud  $H_2O_2$  elektrosünteesi grafiitelektroodidel, mis olid antrakinooniga modifitseeritud läbi  $-NHCH_2C_6H_4-$  rühma [34]. Valim jt testisid RRDE meetodil gaasdifusioonelektroode, millel oli süsinikpulber modifitseeritud tert-butüulantrakinooniga ning nende tähelepanekute järgi tõusis AQ

rühmadega modifitseerimise järel  $H_2O_2$  detekteerimise efektiivsus rõngaselektroodil 77% pealt 90% peale [35]. Manisankar ja Valarselvan uurisid mono- ja dihidroksüantrakinooni derivaatide mõju GC elektroodidel  $H_2O_2$  elektrosünteesile ning lisaks uuriti ka nende elektroodide stabiilsust happelises ja neutraalses lahuses [36]. Gong jt uurisid elektredutseerumist mono-hüdroksüantrakinooni ja süsinikanotorudega GC hübriid-elektroodidel ning seda edukalt neutraalses keskkonnas [37], kus tulemused näitasid, et antud katalüsaator on sobilik  $H_2O_2$  sünteesiks. Zhang jt seondasid grafeenoksiidile antrakinooni rühmad kasutades kommertsiaalse Fast Red AL soola elektrokeemilist redutseerumist ning leiti, et tegu on kõrge efektiivsusega katalüsaatoriga nii aluselises kui ka neutraalses keskkonnas [38].

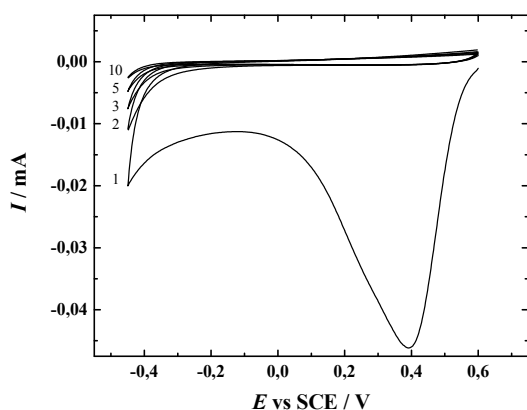
### **1.3 Klaassüsiniku modifitseerimine kinoonidega**

Kaheelektronilist  $O_2$  redutseerumist võimaldavatest katoodmaterjalidest on kõige enam kasutatud klaassüsinikku (GC), sest GC on suhteliselt odav, madala elektritakistuse ja soojusjuhtivusega keemiliselt inertne materjal, mida on seetõttu väga sobiv kasutada elektroodiks ja kinoonsete rühmade kandjaks [2, 20, 21]. Üks laialdasemalt kasutatavaid meetodeid kinoonsete rühmade kovalentseks sidumiseks elektroodi pinnale on arüüldiasooniumisoola redutseerumise meetod [39], mida saab läbi viia spontaanselt või elektrokeemiliselt. Lihtsam variant on spontaanne modifitseerimine [25], mille käigus redutseerumisprotsess elektroodil leiab aset ilma ülepinge rakendamata. Antud meetodi miinuseks on asjaolud, et modifikaatori kihi kasvu ja hulka elektroodil ei saa nii täpselt kontrollida kui elektrokeemilise modifitseerimismeetodi korral [25]. Elektrokeemilisel meetodil on võimalik suhteliselt hästi nimetatud parameetreid kontrollida, kui varieerida tsüklite arvu ja tsükli potentsiaalivahemikku või elektroodi ülepinge all hoidmise aega [19]. Käesoleva magistritöö eesmärgiks on saada võimalikult erineva modifikaatori (AQ) kogusega GC elektroode, et uurida AQ koguse mõju ja kineetiliste parameetrite võimalikku sõltuvust  $O_2$  redutseerumisel. Seetõttu on antud töös kohane kasutada just elektrokeemilist modifitseerimist, mis võimaldab modifikaatori kontsentratsiooni paremini varieerida. Lisaks diasooniumisoola redutseerumise meetodile on hiljuti välja pakutud ka alternatiivne elektrokeemiline meetod antrakinooni derivaatide kovalentseks sidumiseks elektroodi pinnaga läbi metüleenrühma [40].



### 1.3.1 Elektrokeemiline arüüldiasooniumisoolade redutseerumine

Arüüldiasooniumisoolade redutseerumise meetodit on kasutatud elektrodide pinna modifitseerimiseks alates antud protsessi väljapakkumisest Pinsoni ja kaastöötajate poolt [39]. Üldiselt kasutatakse antud meetodi puhul orgaanilist solventi, milles lahustatakse diasooniumisool ja elektrolüüt (nt tetrabutüülammooniumtetrafluoroboraat, TBABF<sub>4</sub>). Laialdaselt kasutatavaks solvendiks on nt atsetonitriil (ACN). Elektrokeemilise redutseerumise jaoks rakendatakse modifitseeritavale elektrodile ülepinge, mille potentsiaali väärtus määratakse modifitseerimislahuses mõõdetud tsüklilise voltamperogrammi järgi. Rakendatud potentsiaal peab vastama voltamperogrammil esineva arüüldiasooniumkatiooni redutseerumise piigi väärtusele või olema sellest negatiivsem [2, 41, 42]. Potentsiostaatilise modifitseerimise asemel, mille käigus katoodi hoitakse konstantsel potentsiaalil kindla aja jooksul, võib arüülrühmad siduda elektroodi pinnale ka potentsiodünaamilisel meetodil. Nimetatud protsessi käigus tsükleeritakse tööelektrodile rakendatud potentsiaali üle diasooniumkatiooni redutseerumise piigi (vt joonis 3) ning antud meetodi eeliseks on võimalus jälgida katoodi käitumist ja pinna blokeerumist arüülrühmadega. Joonis 3 pärineb magistritöö autori bakalaureusetööst, mille üks osa oli kirjeldatud viisil GC elektrodide modifitseerimine Fast Red AL diasooniumisoolaga [2].



Joonis 3. Antrakinoondiasooniumkatiooni elektrokeemiline redutseerumine GC elektrodil Ar-küllastatud atsetonitriilis, mis sisaldas 10 mM Fast Red AL soola ja 0,1 M TBABF<sub>4</sub> ( $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $A = 0,196 \text{ cm}^2$ ). Kõverad 1 kuni 10 vastavad üksteisele järgnevatele potentsiaalitsüklitele.

Sellisel viisil elektroodi pinna modifitseerimine üle diasooniumkatiooni redutseerumiskiigi on kahe-etapiline protsess. Esiteks arüüldiasooniumkatioon ( $\text{ArN}_2^+$ ) adsorbeerub elektroodi pinnale, millel see redutseeritakse (protsessile vastab joonisel 3 piik ca 0,4 V juures)

elektrokeemiliselt üheelektronilisel protsessil. Tekib arüülradikaal ( $Ar^{\bullet}$ ), mis omakorda reageerib elektroodi pindaatomitega moodustades kovalentse sideme [2], osa tekkinud radikaalidest võib desorbeeruda ka lahusesse [2]. Joonisel 3 redutseerumiskiigi ( $E_p = 0,4$  V) kadumine pärast esimest tsüklit viitab katoodi pinna täitumisele arüülmodifikaatori kihiga ning järgnevatel tsüklitel nähtav voolu järk-järguline langus  $-0,4$  V juures vastab arvatavasti osaliselt pinnal modifikaatori polükihi kasvule [2, 18, 19, 42].

Viimasel ajal on ilmunud mitmeid artikleid paksemate juhtivate arüülkilede elektrosünteesist diasooniumisoola redutseerumise meetodil erinevatel katoodmaterjalidel (GC, kuld, roostevaba teras) [43-45]. Protsessi erinevus võrreldes eelpool kirjeldatud üle diasooniumkatiooni redutseerumiskiigi tsükleerimisega seisneb selles, et elektroodi tsükleeritakse veelgi negatiivsema potentsiaali väärtuseni [43, 44]. Meetodi üks eelduseid on see, et kasutatavas arüülmodifikaatoris peab sisalduma redoksaktiivne funktsionaalrühm (nt nitro- või keto-rühm). Negatiivsemale potentsiaalile elektroodi katoodsuunas tsükleerides toimub arüülrühma ( $Ar$ ) redutseerumine arüülradikaalaniooniks ( $Ar^{\bullet-}$ ), millel on elektronjuhtivus elektroodi pinnaga ning võime lahuses olevaid diasooniumkatioone redutseerida arüülradikaalideks ( $Ar^{\bullet}$ ), mis omakorda seonduvad kovalentselt arüülahela süsiniku aatomitele. Antud protsess tuleb läbi viia võimalikult veevabas solvendis, et vältida  $Ar^{\bullet-}$  rühmade pöördumatut protoneerumist [43]. Lisaks on väga tähtis just elektroodi tsükleerimine, mis võimaldab füüsikaliselt adsorbeerunud AQ molekulide katoodsuunas tsükleerides samamärgiliste laengute tõukumise tõttu arüülkilest eemaldada. Antud juhul tekivad kilesse defektid, mis võimaldavad solvendi ja elektrolüüdi molekulidel elektroodi pinna ja arüülrühma redokstsentrite (nt kinoonide korral keto-rühmad) vahel elektronide ülekannet [43, 44]. Kile kasvu tunnused antud meetodil on tsüklilistel voltamperogrammidel  $Ar/Ar^{\bullet-}$  redokspaari piikide kasv üksteisele järgnevatel tsüklitel [43, 44]. Antud meetodit kasutades on saavutatud kuldelektroodidel üle kümne korra paksemaid AQ kilesid (107 nm) võrreldes tavalise ainult diasooniumkatiooni redutseerumisega piirneva meetodiga [44]. GC elektroodil on saavutatud negatiivsema potentsiaalini tsükleerimisega AQ kile paksuseks 25 nm [43]. Kuna kirjeldatud viisil valmistatud paksude AQ kiledel GC elektroodidel ei ole  $H_2O_2$  elektrosünteesi veel teadaolevalt uuritud, siis sai see võetud üheks magistritöö eesmärgiks.

### 1.3.2 Antrakinooni seondamine läbi metüleenrühma

Jouikov ja Simonet on välja pakkunud uue *in situ* meetodi GC elektroodi pinna elektrokeemiliseks modifitseerimiseks antrakinooniga läbi metüleenrühma [40]. Protsess viiakse läbi suure dielektrilise läbitavusega solvendis, kus peab olema  $\Gamma$  ioone. Solvendiks on sobilik propüleenkarbonaadi ja etüleenkarbonaadi segu ning kasutades elektrolüüdina tetrabutüülammoniumjodiidi (TBAI) tagatakse lisaks elektrijuhtivusele ka vajalikud  $\Gamma$  ioonid. Kasutatavaks modifikaatori ühendiks, mis solvendis lahustatakse, on 2-bromometüül-antrakinoon (Br-MAQ). Elektroodile katoopotentsiaali rakendamisel adsorbeerub Br-MAQ elektroodi pinnale, kus toimub aniooni vahetusreaktsioon ning moodustub 2-jodometüül-antrakinoon (I-MAQ). Suure dielektrilise konstandiga solvent peaks soodustama antud vahetusreaktsiooni. Negatiivsemal katoopotentsiaalil, jätkuvalt adsorbeerununa elektroodi pinnale, leiab aset I-MAQ ühendis metüleenrühma süsiniku redutseerumine (samaaegselt C-I sideme katkemisega) ning tekib 2-metüül-antrakinooni radikaal ( $\text{MAQ}^\bullet$ ) ning  $\Gamma$ ioon desorbeerub tagasi lahusesse. Elektroodi pinnal olev  $\text{MAQ}^\bullet$  võib moodustada GC elektroodiga kovalentse C-C sideme või metüleenrühma süsinik võib redutseeruda edasi liites veel ühe elektroni ja moodustades 2-metüül-antrakinoonianiooni ( $\text{MAQ}^-$ ), mis GC pindaatomitega ei seonu. Need kaks protsessi on omavahel konkureerivad ning arvatavasti soodustavad vee jäägid solvendis GC elektroodiga mitteseondumist, sest vee molekulid reageerivad nii  $\text{MAQ}^-$  kui ka  $\text{MAQ}^\bullet$  ühenditega [40]. Kirjeldatud modifitseerimisprotsessi on võimalik rakendada nii potentsiodünaamilistel kui ka potentsiostaatilistel tingimustel, mille tõttu peaks olema teoreetiliselt võimalik modifikaatori kogust pinnal varieerida nagu diasooniumkatiooni elektrokeemilise redutseerumise korral [19]. Meie töörühma varasemates uuringutes on GC elektroode modifitseeritud antrakinooniga läbi metüleenrühma karboksülaatasendaja anoodse oksüdeerimise meetodil, kus MAQ pindkontsentratsioon saadi  $2,8 \times 10^{-10}$  mol  $\text{cm}^{-2}$ . Valmistatud elektroodidel uuriti elektrokatalüütilist efekti  $\text{O}_2$  elektroredutseerumisele ning määrati ka kineetilised parameetrid [30]. Jouikovi ja Simonet poolt väljapakutud meetodil metüleenantrakinooni rühmadega modifitseeritud GC elektroodidel analoogse uurimistöö tegemine annaks huvitavat võrdlusmaterjali eri meetoditel valmistatud elektroodide käitumisest. Lisaks peaks olema analoogne aniooni vahetusreaktsioon teoreetiliselt võimalik ka 2-klorometüleenantrakinooniga, sest Cl on veelgi elektronegatiivsem kui Br. Nendest asjaoludest lähtuvalt sai käesoleva magistritöö teiseks eesmärgiks valitud  $\text{O}_2$  redutseerumise uurimine antrakinooniga läbi metüleenrühma modifitseeritud GC elektroodidel ning kasutada modifikaatorina bromo- kui ka kloroderivaati.

## 2 Eksperimentaalne osa

### 2.1 Klaassüsinikelektroodide eeltöötlus ja modifitseerimine

#### 2.1.1 Klaassüsinikelektroodide ettevalmistamine

Töös kasutati GC elektroode (GC-20SS, Tokai Carbon), millest lõigatud kettad olid pressitud teflonkesta ja GC elektroodi geomeetiline pindala ( $A$ ) oli  $0,196 \text{ cm}^2$ . Enne eksperimentides kasutamist lihviti elektroode liivapaberiga P4000 (Buehler) ning poleeriti alumiiniumoksiidi pulbritega (osakeste suurus  $1,0 \text{ }\mu\text{m}$  ja  $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ , Buehler). Poleerimise jääkidest vabanemiseks töödeldi elektroode ultrahelivannis Milli-Q vees (Millipore, Inc.), isopropanoolis (Sigma-Aldrich) ja atsetonitriilis (ACN, Sigma-Aldrich, 99,9%) ning kõikides lahustites kestis töötlus 5 minutit.

#### 2.1.2 Klaassüsinikelektroodide elektrokeemiline modifitseerimine 9,10-antrakinooniga diasooniumisoolade redutseerumise meetodil

9,10-antrakinooni (AQ) rühmad seondati kovalentselt GC elektroodide pinnale kasutades diasooniumisoola elektrokeemilise redutseerumise meetodit [43]. Diasooniumisoolaks oli Fast Red AL (Sigma-Aldrich, 25%). Modifitseerimine viidi läbi Ar-küllastatud ACN lahuses, milles oli  $0,1 \text{ M}$  tetrabutüülammoonium tetrafluoroboraat ( $\text{TBABF}_4$ , Fluka) ja  $2$  või  $10 \text{ mM}$  Fast Red AL diasooniumisool. Arüülmodifikaatori pindkontsentratsiooni varieerimiseks tsükleeriti elektroode erinevates tingimustes:  $2 \text{ mM}$  lahuses  $1, 3, 5$  või  $10$  tsükli ning  $10 \text{ mM}$  lahuses  $1, 2, 3, 5$  või  $10$  tsükli. Elektroode tsükleeriti potentsiaalivahemikus  $0,6$  kuni  $-1,45 \text{ V}$  (SCE) potentsiaali laotuskiirusega ( $v$ )  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Pärast modifitseerimist töödeldi elektroode ultrahelivannis atsetonitriilis  $5$  minutit, et vabaneda füüsikaliselt adsorbeerunud materjalist. AQ rühmadega modifitseeritud GC elektroode tähistatakse antud töös lühendiga GC/AQ.

#### 2.1.3 Klaassüsinikelektroodide elektrokeemiline modifitseerimine metüülantrakinooniga

GC elektroodid modifitseeriti kovalentselt AQ rühmadega läbi metüleenlinkeri (MAQ) [40]. Modifitseerimine viidi läbi Ar-küllastatud propüleenkarbonaadi ja etüleenkarbonaadi lahuses

50/50 (v/v), mis sisaldas 5 mM 2-bromometüülantrakinooni (Br-MAQ) või 2-klorometüülantrakinooni (Cl-MAQ) ja elektrolüüdina 0,1 M tetrabutüülammooniumjodiidi (TBAI). Vastavalt kasutatud modifikaatori ühendile (Br-MAQ või Cl-MAQ) tähistati modifitseeritud GC elektroodid järgmiste lühenditega: GC/(Br-)MAQ ja GC/(Cl-)MAQ. Kõik modifitseerimisel kasutatud reagentid soetati tootjalt Sigma-Aldrich ning neid kasutati otse ilma eelneva puhastuse või eeltötluseta. Erinevate MAQ pindkontsentratsioonide saamiseks kasutati erinevaid modifitseerimistingimusi (vt tabel 1) ning pärast modifitseerimist töödeldi GC/(Br-)MAQ ja GC/(Cl-)MAQ elektroode sarnaselt GC/AQ elektroodidele (5 minutit ultrahelivannis ACN keskkonnas).

**Tabel 1.** Modifitseerimisprotseduurid GC elektroodide pinna modifitseerimiseks MAQ ühenditega (2-bromometüül-antrakinoon (Br-MAQ) ja 2-klorometüülantrakinoon (Cl-MAQ)). Modifitseerimislahus oli etüleenkarbonaadi ja propüleenkarbonaadi segu (50/50, v/v), milles oli 5 mM Br-MAQ või Cl-MAQ ning 0,1 M TBAI.

<b>Elektroodi tähistus</b>	<b>Modifitseerimise tingimused</b>
GC/(Br-)MAQ <sup>1</sup>	10 tsüklit 0 ja -0,4 V vahel, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$
GC/(Br-)MAQ <sup>2</sup>	10 tsüklit 0 ja -0,5 V vahel, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$
GC/(Br-)MAQ <sup>3</sup> GC/(Cl-)MAQ <sup>a</sup>	10 tsüklit 0 ja -0,6 V vahel, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$
GC/(Br-)MAQ <sup>4</sup> GC/(Cl-)MAQ <sup>b</sup>	10 tsüklit 0 ja -0,7 V vahel, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$
GC/(Br-)MAQ <sup>5</sup> GC/(Cl-)MAQ <sup>c</sup>	10 tsüklit 0 ja -0,8 V vahel, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$
GC/(Cl-)MAQ <sup>d</sup>	10 tsüklit 0 ja -0,9 V vahel, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$
GC/(Br-)MAQ <sup>6</sup>	GC elektroodi hoiti 10 minutit -0,4 V juures
GC/(Br-)MAQ <sup>7</sup>	GC elektroodi hoiti 10 minutit -0,5 V juures
GC/(Br-)MAQ <sup>8</sup> GC/(Cl-)MAQ <sup>e</sup>	GC elektroodi hoiti 10 minutit -0,6 V juures
GC/(Br-)MAQ <sup>9</sup> GC/(Cl-)MAQ <sup>f</sup>	GC elektroodi hoiti 10 minutit -0,7 V juures
GC/(Br-)MAQ <sup>10</sup> GC/(Cl-)MAQ <sup>g</sup>	GC elektroodi hoiti 10 minutit -0,8 V juures
GC/(Cl-)MAQ <sup>h</sup>	GC elektroodi hoiti 10 minutit -0,9 V juures

## 2.2 GC/AQ elektroodide karakteriseerimine XPS meetodil

AQ rühmadega modifitseeritud GC elektroodide elemendilise koostise määramiseks kasutati röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS) meetodit. XPS analüüsil kasutati 1,1×1,1 cm GC

plaate, mis modifitseeriti vastavalt 2.1.2 peatükis kirjeldatud protseduuridele. XPS mõõtmised viidi läbi SCIENTA SES-100 spektromeetriga, milles kasutati mitte-monokromaatset Mg  $K_{\alpha}$  kiirgusallikat võimsusega 300 W. GC/AQ plaat oli röntgenkiirte suhtes  $90^{\circ}$  nurga all ning rõhk mõõtmiste ajal oli analüüsikambris alla  $10^{-9}$  torri. XPS ülevaatespektri registreerimise ajal oli analüüsitud seoseenergia vahemik 0 kuni 600 eV ja sammu pikkus 0,5 eV, kõrglahutusega N1s spektri registreerimisel oli analüüsitud seoseenergia vahemik 395 kuni 410 eV ning sammu pikkus 0,1 eV. Nii ülevaate kui ka kõrglahutusega N1s spektri registreerimisel oli spektromeetri energieiline aken 200 eV. Lisaks arvutati kõikide analüüsitud GC/AQ plaatide kõrglahutusega N1s spektrite põhjal lämmastiku sisaldus (at.%). XPS mõõtmised tegi dr Leonard Matisen TÜ füüsika instituudis.

### 2.3 Elektrokeemilised mõõtmised

AQ- ja MAQ-rühmadega modifitseeritud GC elektrodide elektrokeemilist käitumist uuriti kasutades tsüklilist voltamperomeetriat (CV), lineaarlaotusega voltamperomeetriat (LSV) ja pöörleva ketaselektroodi (RDE) meetodit 0,1 M KOH (pro analysi, Merck) lahuses viiekaelalises mõõterakus. Kõikides eksperimentides, mis viidi läbi 0,1 M KOH lahuses, kasutati potentsiaalvahemikku 0 kuni  $-1,2$  V. Elektrod kinnitati pöörleva ketta seadmesse EDI101 (Radiometer), mille pöörlemiskiirust reguleeriti CTV101 (Radiometer) süsteemiga. Eksperimentides kasutati pöörlemiskiiruseid ( $\omega$ ) 360; 610; 960; 1900; 3100; 4600 p min $^{-1}$  ja potentsiaali laotuskiirust ( $\nu$ ) 20 mV s $^{-1}$ , CV ja LSV eksperimentides kasutati laotuskiiruseid 20; 50; 100; 200 500 mV s $^{-1}$ .

Vesinikperoksiidi tekkeprotsendi määramiseks MAQ-rühmadega modifitseeritud elektrodidel kasutati lisaks pöörleva rõngas-ketaselektroodi (RRDE) meetodit, mille jaoks rakendati pöörleva rõngas-ketaselektroodi seadet AFMSRX ja pöörlemiskiiruse reguleerimise seadet MSR (Pine Research Instrumentation, Inc.). Elektrodina kasutati E6 seeria GC ketaselektroodi plaatinarõngaga (Pine Research Instrumentation, Inc.), mille kogumisefektiivsus oli  $N = 0,25$  [46]. Eeltötlusena poleeriti Pt-rõngas 0,05  $\mu$ m läbimõõduga alumiiniumoksiidi pulbriga (Buehler) ning seejärel töödeldi 5 minutit ultrahelivannis ACN keskkonnas. RRDE mõõtmised viidi läbi elektroodi pöörlemiskiirustel: 360; 610; 960; 1900; 3100 p min $^{-1}$  ( $\nu = 20$  mV s $^{-1}$ ) ning rõngaselektroodile rakendati potentsiaal 0,55 V. Enne iga

mõõtmist aktiveeriti Pt rõngas 3 potentsiaalitsükliga vahemikus  $-1,0$  kuni  $0,7$  V ( $v = 100$  mV  $s^{-1}$ ), et tagada  $H_2O_2$  detekteerimise usaldusväarsus.

Uuritavale elektrodile ja RRDE eksperimentides rõngale rakendati potentsiaal potentsiostaatiga Autolab PGSTAT30 (Eco Chemie B.V.) ning eksperimente juhiti *General Purpose Electrochemical System* (GPES) tarkvaraga. Mõõterakus oli abielektroodina kasutusel Pt-plaat, mis oli lahusest eraldatud klaasfiltriga, võrdluselektroodina kasutati küllastatud kalomelelektroodi (SCE) ning antud töös on kõik potentsiaalid antud SCE suhtes.

Fooni mõõtmisteks ja AQ ning MAQ pindkontsentratsioonide määramiseks küllastati rakus olev lahus argooniga (99,999%, AGA) ning hapniku elektrokeemilise redutseerumise uurimiseks hapnikuga (99,999%, AGA). Kõik elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi toatemperatuuril  $23 \pm 1$  °C.

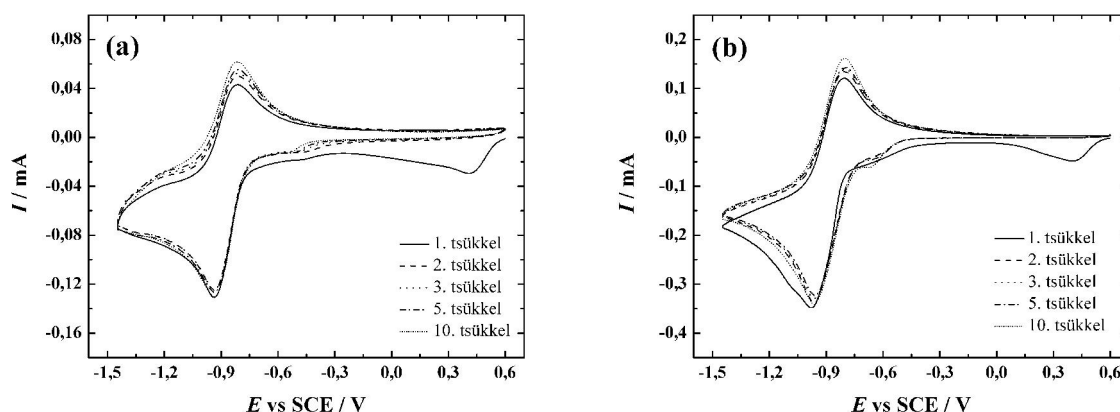
Mittelineaarse regressiooni analüüsi (NLR) teostamiseks kasutati Origin® tarkvara (versioon 7,5; OriginLab Corporation).

### 3 Tulemused ja arutelu

#### 3.1 Hapniku redutseerumine paksude antrakinooni kiledega kaetud klaassüsinikelektroodidel

##### 3.1.1 Klaassüsinikelektroodide elektrokeemiline modifitseerimine antrakinooni diasooniumisoolaga

Joonisel 4 on näidatud tsüklilised voltamperogrammid, mis registreeriti GC elektroodide elektrokeemilisel modifitseerimisel diasooniumisoola (Fast Red AL) redutseerumise meetodil kasutades laia potentsiaalivahemikku (0,6 kuni  $-1,45$  V). Üldiselt on GC elektroodide elektrokeemiline käitumine modifitseerimisel sarnane Daasbjergi tööühma poolt avaldatud artiklites kirjeldatuga [43, 44]. Antud magistritöös kasutati kahe erineva diasooniumisoola kontsentratsiooniga lahuseid, joonis 4a vastab 2 mM ja joonis 4b 10 mM kontsentratsioonile. Mõlemal juhul on märgata esimesel tsüklil diasooniumkatiooni redutseerumise piiki ca 0,4 V juures, mille puudumine järgnevatel tsüklitel näitab elektroodi pinna kattumist AQ modifikaatoriga juba esimesel tsüklil [43, 44]. Joonistel 4a ja b on lisaks märgata kõigi 10. tsükli korral redutseerumise ja oksüdeerumise piike negatiivsemas potentsiaalipiirkonnas, kus piikide potentsiaali erinevus ( $\Delta E_p$ ) on 0,166 V ning redokspotentsiaal ( $E_f$ ) on 0,89 V. Vastavalt kirjandusele võib antud katoodpiik vastata AQ üheelektronilisele redutseerumisele antrakinooni radikaalaniooniks ( $AQ^{\bullet-}$ ) ning anoodpiik viimase oksüdeerimisele [47]. Sarnaselt Bousquet jt töös täheldatule võib üksteisele järgnevatel tsüklitel märgata redokspiikide voolu kasvu, mida seletatakse elektroaktiivsete AQ rühmade arvu



**Joonis 4.** Antrakinoondiasooniumkatiooni elektrokeemiline redutseerumine GC elektroodil Ar-küllastatud atsetonitriilis, mis sisaldas (a) 2 mM või (b) 10 mM Fast Red AL soola ja 0,1 M TBABF<sub>4</sub>.  $\nu = 100$  mV s<sup>-1</sup>,  $A = 0,196$  cm<sup>2</sup>.



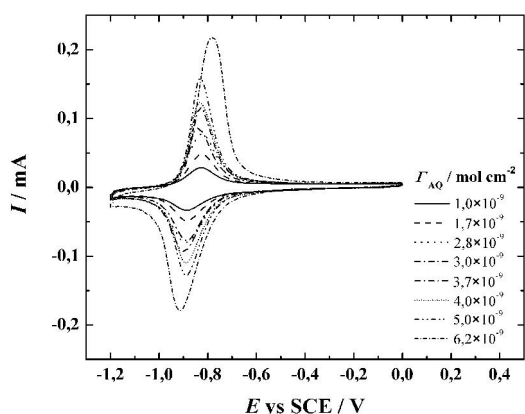
suurenemisega elektroodi pinnal olevas modifikaatori polükihis [44]. Lisaks võib tsükleerimisel näha ca  $-0,6$  V juures väikest piiki, mida oli näha ka pärast 10. tsüklit. Sarnast piiki on täheldatud ka Ceccato jt poolt [43].

### 3.1.2 GC/AQ elektroodide antrakinooni pindkontsentratsioonide määramine

AQ pindkontsentratsioonide ( $\Gamma_{AQ}$ ) määramiseks tsükleeriti elektroode 10 korda Ar-küllastatud 0,1 M KOH lahuses ( $\nu = 100$  mV s<sup>-1</sup>). Joonisel 5 on välja toodud erinevalt modifitseeritud GC/AQ elektroodide tsüklilised voltamperogrammid, mis vastavad registreeritud 10. tsüklile.  $\Gamma_{AQ}$  väärtused leiti kirjanduses avaldatud valemi põhjal [48]:

$$\Gamma_{AQ} = \frac{Q}{nFA}, \quad (5)$$

milles  $n$  on elektronide arv redoksreaktsioonist osavõtva AQ molekuli kohta ( $n = 2$ ),  $Q$  on laenguhulk, mis vastab foonivoolu osas korrigeeritud redokspiikidele,  $A$  on elektroodi geomeetiline pindala ( $0,196$  cm<sup>2</sup>) ning  $F$  on Faraday konstant ( $96485$  C mol<sup>-1</sup>).  $\Gamma_{AQ}$  väärtused on määratud 2mM Fast Red AL lahuses modifitseeritud elektroodidel järgnevalt: 1 tsükliga  $1 \times 10^{-9}$ ; 3 tsükliga  $1,7 \times 10^{-9}$  ja 10 tsükliga  $2,8 \times 10^{-9}$  mol cm<sup>-2</sup>. Bousquet jt modifitseerisid kuldelektroodid sarnases potentsiaalivahemikus ( $0,55$  V kuni  $-1,5$  V vs. SCE) kasutades sama AQ diasooniumisoola kontsentratsiooni [44]. Samas, võrreldes antud magistritööga kasutasid Bousquet jt suuremat potentsiaali laotuskiirust ( $1$  V s<sup>-1</sup>). Samuti oli kasutatud AQ diasooniumisool eelnevalt sünteesitud ning  $\Gamma_{AQ}$  määrati ACN lahuses, mis sisaldas elektrolüüdina 0,1 M TBABF<sub>4</sub>. Suurim saadud  $\Gamma_{AQ}$  väärtus oli neil  $10,3 \times 10^{-9}$  mol cm<sup>-2</sup>, mis võib olla suurem käesolevas töös saavutatud tulemustest tänu



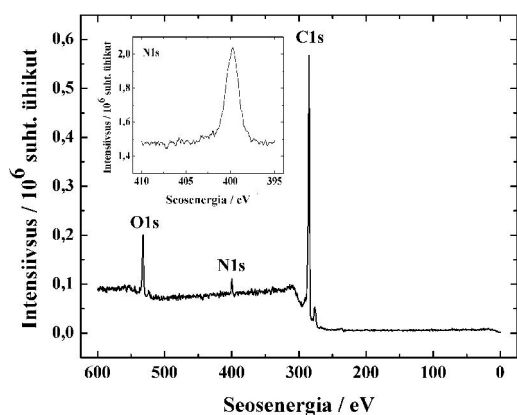
**Joonis 5.** GC/AQ elektroodidel registreeritud tsüklilised voltamperogrammid erinevate AQ pindkontsentratsioonide ( $\Gamma_{AQ}$ ) korral Ar-küllastatud 0,1 M KOH lahuses ( $\nu = 100$  mV s<sup>-1</sup>).

erinevale elektrodimaterjalile. Ka sama tööühma varasemas artiklis on täheldatud Au elektroodil suuremat AQ kile paksust kui GC elektroodil (näiteks AQ kile paksus oli ca 25 ja 60 nm vastavalt GC ja Au pinnal) olgugi et mõlemad elektroodid olid modifitseeritud ühesugust protseduuri kasutades [43].

Lisaks laotuskiirusele, potentsiaalitsüklite arvule ning elektroodi materjalile mõjutab modifitseerimisel saadud  $\Gamma_{AQ}$  väärtuseid ka AQ diasooniumisoola kontsentratsioon. Nimelt, 10 mM Fast Red AL lahuses modifitseeritud elektroodidel määrati järgmised  $\Gamma_{AQ}$  väärtused: 1 tsükliga  $3 \times 10^{-9}$ ; 2 tsükliga  $3,7 \times 10^{-9}$ ; 3 tsükliga  $4 \times 10^{-9}$ ; 5 tsükliga  $5 \times 10^{-9}$  ning 10 tsükliga  $6,2 \times 10^{-9}$  mol  $\text{cm}^{-2}$ . Saadud tulemused on märkimisväärselt suuremad võrreldes antud töös 2 mM lahuses ja samuti meie tööühma varasemates hapniku redutseerumist uurivates töödes saadud tulemustega [3, 17-19, 25, 26, 29-33, 49].

### 3.1.3 GC/AQ elektroodide karakteriseerimine XPS meetodil

AQ kilede elemendilise koostise määramiseks analüüsiti GC/AQ plaatide pinda XPS meetodil ning esmalt täheldati, et erinevatel modifitseerimistingimustel saavutatud kilede spektrid olid suhtelised sarnased. Seetõttu on joonisel 6 kujutatud ainult ühe GC/AQ elektroodi, mis oli modifitseeritud ühe tsükliga 2 mM modifikaatori lahuses, XPS ülevaatespekter, millele on omakorda sisse paigutatud N1s piirkonna kõrglahutuspekter. Ülevaatespektril olevad C1s, N1s ja O1s piigid vastavad nende elementide olemasolule AQ-modifitseeritud GC plaatide pinnal. Arvatavasti pärineb C1s signaal arüülkile koostises olevatest aromaatasetest rühmadest ning elektroodi enda materjalist, O1s piik vastab tõenäoliselt AQ karbonüülrühmadele ning GC pindoksiididele. Sisepaigutatud spektril olev 400 eV piik vastab arvatavasti aso-rühmadele ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) arüülkiles [50], mis annab kinnitust polükihtide olemasolule elektroodi pinnal. Erinevate modifitseerimistingimuste mõju hindamiseks arüülkilede koostisele määrati erinevalt modifitseeritud GC/AQ elektroodide korral lämmastiku sisaldus (at. %). Tulemuseks saadi kõikide objektide korral  $3,5 \pm 0,5\%$ , mis on kooskõlas modifitseeritud kuldelektroodide korral saadud tulemustega eelnevalt mainitud artiklis [44].



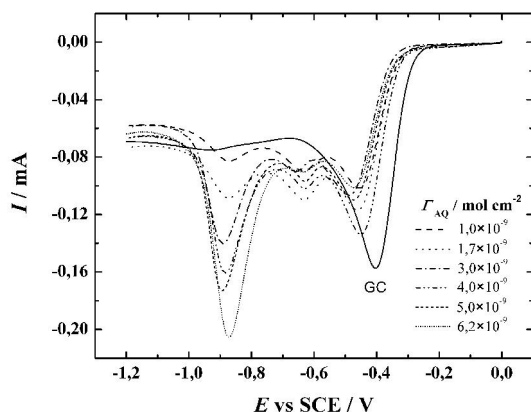
**Joonis 6.** Röntgenfotoelektron-spektroskoopilisel analüüsil registreeritud ülevaatespekter GC/AQ plaadi korral, mis oli modifitseeritud ühe tsükliga 2 mM Fast Red AL ja 0,1M TBABF<sub>4</sub> sisaldusega atsetonitriilis. Joonisele on sissepaigutatud kõrglahutusega N1s spekter.

### 3.1.4 Hapniku redutseerumine GC/AQ elektroodidel

#### 3.1.4.1 Lineaarlaotusega voltamperomeetria eksperimentid

Joonisel 7 on toodud hapniku redutseerumise  $I$ - $E$  kõverad, mis registreeriti O<sub>2</sub>-küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevate  $\Gamma_{AQ}$  väärtustega GC/AQ elektroodidel ja poleeritud GC elektroodi korral ( $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ). Sarnaselt bakalaureusetöös märgatud tendentsile on näha GC/AQ elektroodide korral GCokinooni-tüüpi tsentritele vastava O<sub>2</sub> redutseerumiskiigi ( $E_p = -0,4 \text{ V}$ ) inhibeerimise efekti, mida põhjustab elektroodi pinnal olev tsentrid blokeeriv AQ kile [2]. Ilmneb, et  $\Gamma_{AQ}$  väärtuse ja inhibeerimise intensiivsuse vahel ei ole otsest seost, sest piikide voolude väärtused ( $I$ ) varieeruvad ca 0,04 mA piires mittesüsteemiliselt. Samuti on joonisel 7 näha ca  $-0,6 \text{ V}$  juures GC/AQ elektroodidele omast lisapiiki [2, 29], mille voolutugevus sarnaselt esimese piigiga ( $E_p = -0,4 \text{ V}$ ) ei ole otseses sõltuvuses  $\Gamma_{AQ}$  väärtusest. Antud piigile vastav protsess ei ole täpselt teada, aga on välja pakutud, et see on seotud AQ tsentrite osalusega O<sub>2</sub> redutseerumisel [29]. Kõige negatiivsem registreeritud piik GC/AQ elektroodidel ca  $-0,9 \text{ V}$  juures vastab AQ rühmade redutseerumisele, mille voolutugevus on otseses sõltuvuses  $\Gamma_{AQ}$  väärtusest. Samas poleeritud GC korral on potentsiaali väärtusel ca  $-1,0 \text{ V}$  hapniku redutseerumiskiik, mis vastab mittekinoonset tüüpi redutseerimistsentritele (pakutud, et grafiitsed tsentrid [51]) [47]. Hapniku redutseerumist antud piigi alas GC/AQ elektroodidel enam üheselt tuvastada ei saa, sest Ar-küllastatud lahuses registreeritud (vt joonis 5) indentsete elektroodide  $I$ - $E$  kõveratel AQ rühmadele vastavate katoodpiikide voolutugevused on samaväärsed O<sub>2</sub>-küllastatud lahuses registreeritutega (vt joonis 7).

Kokkuvõttes võib öelda et statsionaarsetes tingimustes ei sõltu  $O_2$  redutseerumine olulisel määral  $\Gamma_{AQ}$  väärtusest. Lisaks inhibeerib AQ kile positiivsematel potentsiaalidel ( $E > -0,5$  V)  $O_2$  redutseerumist, negatiivsematel potentsiaalidel ( $E < -0,6$  V) on katalüütiline efekt olemas.

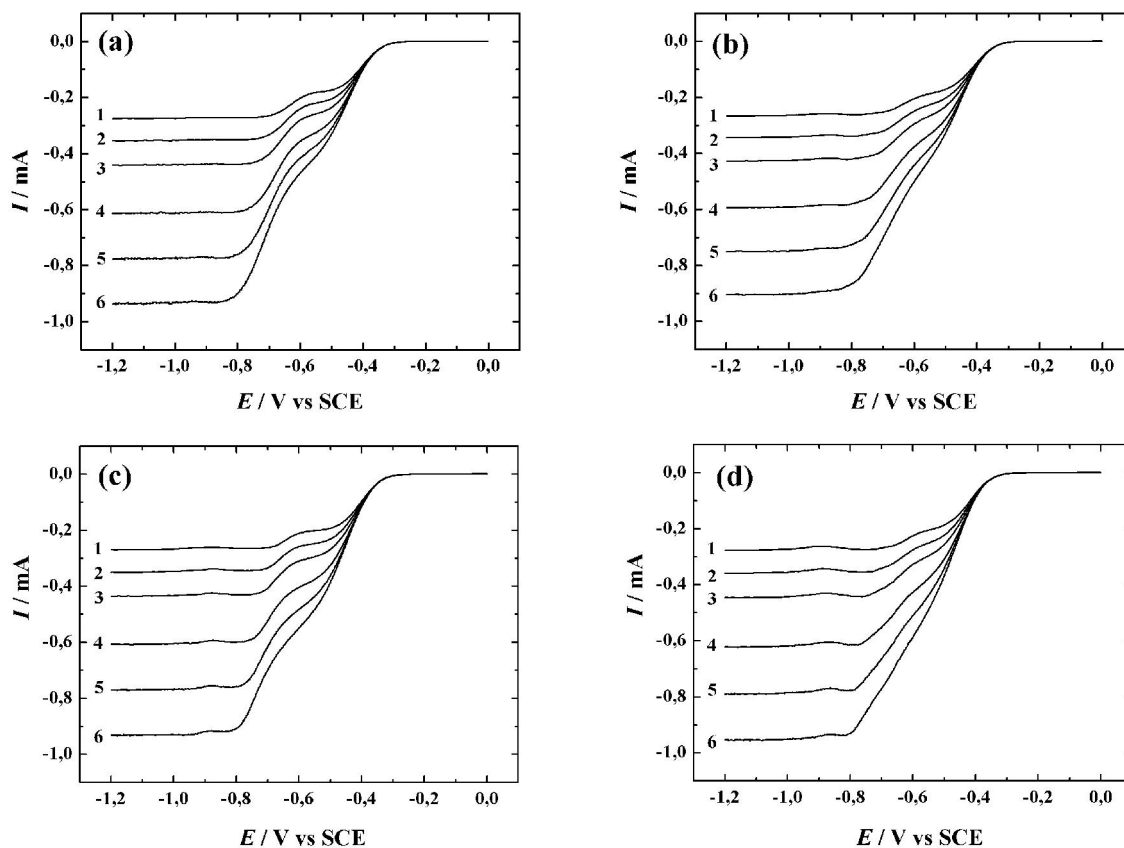


**Joonis 7.** LSV meetodil registreeritud poleeritud GC ja GC/AQ elektrodide hapniku redutseerumise  $I$ - $E$  kõverate võrdlus  $O_2$ -küllastatud 0,1 M KOH lahuses ( $v = 100$  mV s<sup>-1</sup>).

### 3.1.4.2 Pöörleva ketaselektroodi eksperimendid

Hapniku redutseerumise uurimiseks piirilise difusioonivoolu tingimustes sai GC/AQ elektrodidel kasutatud RDE meetodit. Joonisel 8 on välja toodud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad, mis registreeriti  $O_2$ -küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevate  $\Gamma_{AQ}$  väärtustega GC/AQ elektrodide korral. Üldiselt on polarisatsioonikõverate kuju väga sarnane varasemates töodes saadutega (sh selle magistritöö autori bakalaureusetöös saadud andmetega [2]). Lühidalt, joonisel 8 on näha, et hapniku redutseerumislaine algab kõigil GC/AQ elektrodidel ca  $-0,3$  V juures ning kuni  $-0,6$  V on selgelt eristatav ka redutseerumise eellaine, mis on kooskõlas eelnevate uurimistöödega [3, 17-19, 25, 26, 29-33, 49]. Nimetatud laine on suure tõenäosusega põhjustatud puhtal GC pinnal olevatest kinooni-tüüpi tsentritest, mis ei ole AQ kihiga kaetud. Seega antud potentsiaalivahemikus ( $-0,3$  V  $> E > -0,6$  V) inhibeerivad GC pinnaga seotud AQ rühmad  $O_2$  redutseerumist GC tsentritel. Negatiivsematel potentsiaalidel ( $E < -0,7$  V) on märgata redutseerumisvoolu kiiret tõusu, mida põhjustavad GC pinnale kovalentselt seotud elektroaktiivsed AQ rühmad. Järelikult võib öelda, et elektroodi pinnaga seotud AQ rühmade mõju  $O_2$  redutseerumisele on kahepidine: madalamatel ülepingetel on redutseerumine kergelt inhibeeritud, kuid suurematel ülepingetel väljendub AQ rühmade elektrokatalüütiline aktiivsus  $O_2$  redutseerumise suhtes. Samasugust käitumist on täheldatud ka varasemates töodes [3, 17-19, 25, 26, 29-33, 49]. Antud

magistritöö üks eesmärk oli aga uurida paksemate AQ kilede elektrokatalüütilist aktiivsust  $O_2$  redutseerumisreaktsiooni suhtes, sest tuginedes kirjandusele ei ole antud magistritöös saavutatud kilepaksustega GC/AQ elektroodidel ( $\Gamma_{AQ}$  kuni  $6,2 \times 10^{-9}$  mol  $cm^{-2}$ ) veel varem uuritud.



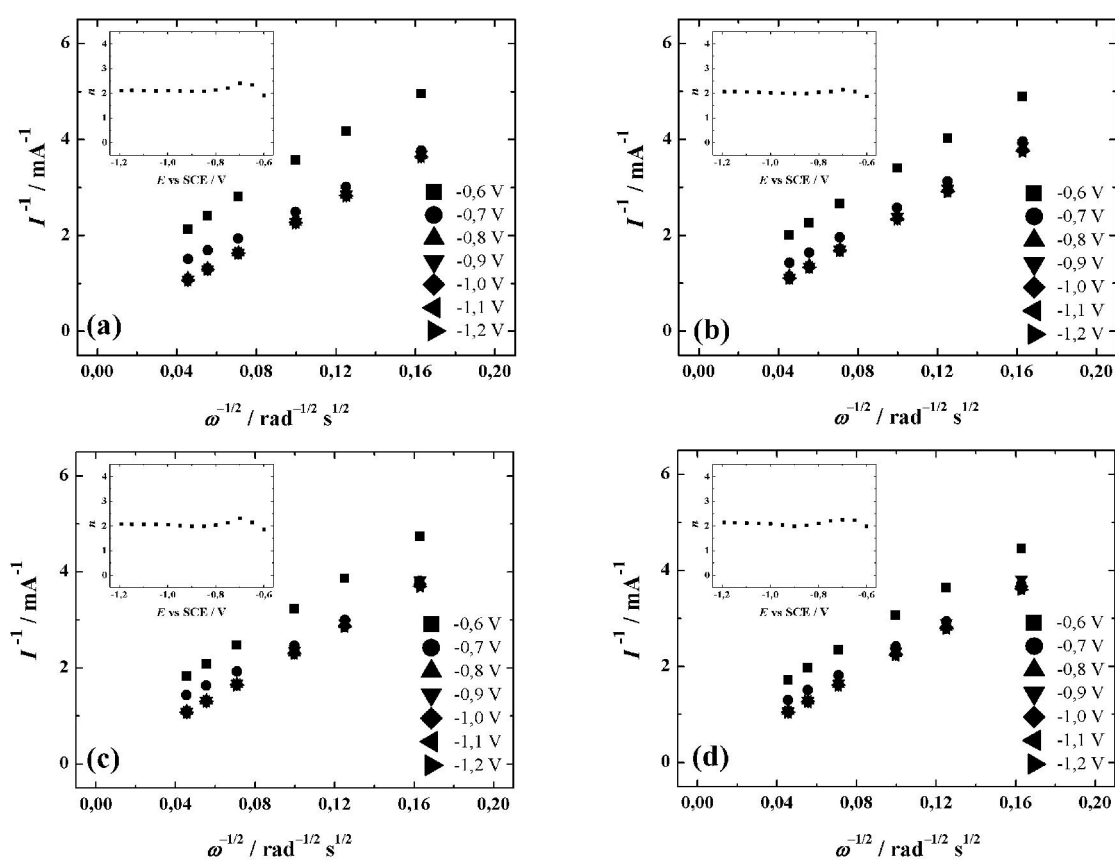
**Joonis 8.** Pöörleva ketaselektroodi meetodil registreeritud GC/AQ elektroodide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad  $O_2$ -küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevatel pöörlemiskiirustel: (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100 ja (6) 4600  $min^{-1}$ .  $\Gamma_{AQ}$ : (a)  $1 \times 10^{-9}$  mol  $cm^{-2}$ ; (b)  $3 \times 10^{-9}$  mol  $cm^{-2}$ ; (c)  $4 \times 10^{-9}$  mol  $cm^{-2}$ ; (d)  $6,2 \times 10^{-9}$  mol  $cm^{-2}$ ,  $\nu = 20$   $mV s^{-1}$ .

RDE andmete põhjal on tehtud Koutecky-Levichi (K-L) analüüs ning arvutatud välja ühele  $O_2$  molekulile vastav ülekantud elektronide arv ( $n$ ) vastavalt valemile [48]:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_{dl}} = -\frac{1}{nFkC_{O_2}^b} - \frac{1}{0,62nFD_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}C_{O_2}^b\omega^{1/2}}, \quad (6)$$

milles  $I$  vastab mõõdetud voolule,  $I_{dl}$  ja  $I_k$  on omakorda difusiooniliselt ja kineetiliselt limiteeritud voolud,  $F$  on Faraday konstant ( $96485$  C  $mol^{-1}$ ),  $k$  on hapniku redutseerumise kiiruskonstant,  $\omega$  on elektroodi pöörlemiskiirus,  $A$  on elektroodi pindala ( $0,196$   $cm^2$ ),  $D_{O_2}$  on

hapniku difusioonikoefitsient ( $1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [52]),  $C_{\text{O}_2}^b$  on  $\text{O}_2$  kontsentratsioon lahuses ( $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$  [52]) ja  $\nu$  on lahuse kinemaatiline viskoossus ( $0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [53]). Saadud K-L sõltuvused on toodud joonisel 9 ning sisepaigutatud joonistel on ülekantud elektronide arv. Potentsiaalifunktsioonina kõikide GC/AQ elektrodide korral on uuritud potentsiaalidel K-L sõltuvused paralleelsed ja piirilise difusioonivoolu platoo voolu järgi ekstrapoleeritud K-L sõltuvused lõikuvad teljestikuga koordinaatide nullpunkti lähedal, mis vastab kiirele laenguülekandeprotsessile. GC/AQ elektrodide pinnal. Reaktsioonis üleminevate elektronide arv on 2 (näitab peroksiidi tekkimist) ning ei sõltu potentsiaalst, mis on kooskõlas kirjeldatud reaktsiooni teoreetilise mudeliga [18, 22].



**Joonis 9.** K-L sõltuvused hapniku redutseerumisel GC/AQ elektroodidel  $\text{O}_2$ -küllastatud 0,1 M KOH lahuses potentsiaalidel  $-0,6$  kuni  $-1,2$  V. Sisemistel joonistel on näidatud K-L võrrandist arvatud üleminevate elektronide arvu ( $n$ ) sõltuvus potentsiaalst.  $\Gamma_{\text{AQ}}$ : (a)  $1 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ ; (b)  $3 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ ; (c)  $4 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ ; (d)  $6,2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ .

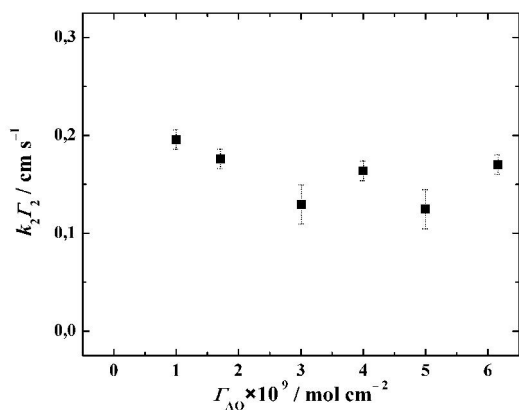
Hapniku redutseerumise kineetiliste parameetrite määramiseks GC/AQ elektroodidel kasutati kinoonidega modifitseeritud GC elektrodide redoks-katalüütilist mudelit, mis on varasemalt väljatöötatud Schiffriini ja kaastöötajate poolt [18]. Vastavalt antud mudelile väljendub redutseerumisvoolu tihedus järgmiselt:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{dl}} - \frac{1}{2Fc_{O_2}^b k_1 \Gamma_1 + \sum_i \frac{2Fc_{O_2}^b k_i \Gamma_i}{1 + e^{f(E-E_{(i)}^0)} e^{(f/2)\Delta E_{(i)}} + e^{-f(E-E_{(i)}^0)} e^{(f/2)\Delta E_{(i)}}}}, \quad (7)$$

kus  $i = 1$  vastab kinoonset tüüpi rühmadele GC elektroodi enda pinnal ning  $i = 2$  kovalentselt seotud AQ rühmadele,  $j_{dl}$  vastab difusioon-limiteeritud voolutihedusele,  $k^0$  on standardne kiiruskonstant puhta GC pinnal,  $\alpha$  on vastav ülekandekoefitsient,  $E^0$  on  $O_2/HO_2^-$  redokspaari standardpotentsiaal ( $-0,065$  V vs. SHE),  $k_i$  on kinoonse radikaalaniooni ja hapniku vahelise reaktsiooni kiiruskonstant (reaktsioon 2),  $\Gamma_i$  on kinoonsete rühmade pindkontsentratsioon,  $E_{(i)}^0$  on pinnal olevate  $Q/Q^{2-}$  redokspaaride standardpotentsiaal,  $\Delta E_{(i)}$  on  $Q^*/Q^{2-}$  ja  $Q/Q^*$  redokspaaride standardpotentsiaalide erinevus,  $F$  on Faraday konstant ning  $f = F/RT$ .

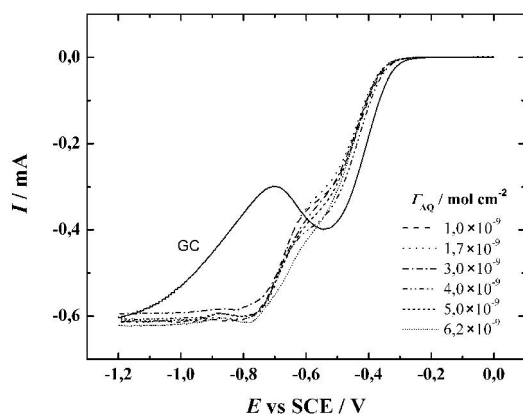
Hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid arvatati RDE eksperimentides saadud erinevate pöörlemiskiirustega polarisatsioonikõverate põhjal mittelineaarse regressiooni (NLR) meetodit kasutades ning saadud tulemused on toodud lisas olevas tabelis L1. Paks AQ kile peaks inhibeerima  $O_2$  redutseerumist GC tsentritel ning selle tulemusena on  $E_{(1)}^0$  väärtused negatiivsemad võrreldes puhta GC materjaliga ( $E_{(1)}^0 = -0,516 \pm 0,004$  V [19]). Siiski pole arüülkile piisavalt ühtlane, et GC elektroodile vastavat redutseerumislainet täielikult maha suruda.  $E_{(2)}^0$  ja  $\Gamma_{AQ}$  väärtuste vahel sõltuvus peaaegu puudub, mis on pigem ootuspärane tulemus, sest  $E_{(2)}^0$  väärtus peaks olema pinnaga seotud AQ redokspotentsiaali lähedal ning mitte sõltuma oluliselt sellest kui suur osa pinnast on arüülrühmadega kaetud [18]. Lisaks ei ole ka  $k^0$ ,  $\alpha$ ,  $\Delta E_{(1)}$  ja  $\Delta E_{(2)}$  väärtused sõltuvad  $\Gamma_{AQ}$  suurusest, mis on samuti kooskõlas meie tööühma poolt varem avaldatud tulemustega [19].  $k_1\Gamma_1$  väärtused on märkimisväärselt madalamad kui  $k_2\Gamma_2$ , sest poleeritud GC pinna enda kinoonset tüüpi rühmade hulk on suhteliselt väike ja väheneb veelgi modifitseerimise käigus pinna kattumisel arüülkilega. Üldine  $O_2$  redutseerumise kiirus kinoonsete rühmadega modifitseeritud elektroodidel vastab  $k_2\Gamma_2$  väärtusele kui eeldada, et kiirust limiteeriv staadium on keemiline reaktsioon kinoonse radikaalaniooni ja molekulaarse hapniku vahel (reaktsioon 2) [53]. NLR analüüsil saadud tulemuste järgi aga ei ole märkimisväärselt sõltuvust  $k_2\Gamma_2$  ja  $\Gamma_{AQ}$  väärtuste vahel (vt tabel L1 ja joonis 10), mis on vastuolus kirjandusega. Nimelt, meie tööühma poolt avaldatud varasemas uurimistöös, kus uuriti madalamate  $\Gamma_{AQ}$  väärtustega GC/AQ elektroodidel hapniku redutseerumist ( $\Gamma_{AQ} = (0,52-4,3) \times 10^{-10}$  mol  $cm^{-2}$ ) ja leiti, et parameeter  $k_2\Gamma_2$  on sõltuv AQ pindkontsentratsioonist [19]. Käesolevas töös saadud tulemust võib seletada märkimisväärselt

suurema elektrokatalüütiliselt aktiivsete tsentrite koguhulgaga kui eeldada, et  $O_2$  redutseerumisreaktsioonist võtavad osa ainult AQ kilelahus piirpinnal olevad AQ rühmad. Seega näib, et  $O_2$  efektiivseks elektrokatalüütiliseks redutseerumiseks on tarvis ainult teatud hulk AQ rühmi, mida kinnitab ka joonis 11.



**Joonis 10.** Hapniku redutseerumise  $k_2\Gamma_2$  väärtuse sõltuvus AQ pindkontsentratsioonist ( $\Gamma_{AQ}$ ) AQ-modifitseeritud GC elektroodide korral  $O_2$ -küllastatud 0,1 M KOH lahuses.

Joonisel 11 on välja toodud RDE meetodil registreeritud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad poleeritud GC ja erineva  $\Gamma_{AQ}$  väärtustega GC/AQ elektroodide korral pöörlemiskiirusel 1900 p min<sup>-1</sup>. Selgub, et  $O_2$  redutseerumise algpotentsiaal (ca -0,3 V) peaaegu ei sõltu AQ pindkontsentratsioonist ning samuti piirilise difusioonivoolu platood algavad sarnasel potentsiaalil (ca -0,75 V). Lisaks on näha, et  $O_2$  redutseerumise platoode



**Joonis 11.** RDE meetodil registreeritud poleeritud GC ja GC/AQ elektroodide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate võrdlus  $O_2$ -küllastatud 0,1 M KOH lahuses ( $\omega = 1900$  p min<sup>-1</sup>,  $\nu = 20$  mV s<sup>-1</sup>).

voolutugevused on suhteliselt lähedased olenemata  $\Gamma_{AQ}$  väärtusest ( $(1-6) \times 10^{-9}$  mol cm<sup>-2</sup>). Antud tulemuste põhjal võib järeldada, et paks AQ kile (nt  $\Gamma_{AQ} = 6 \times 10^{-9}$  mol cm<sup>-2</sup>) GC

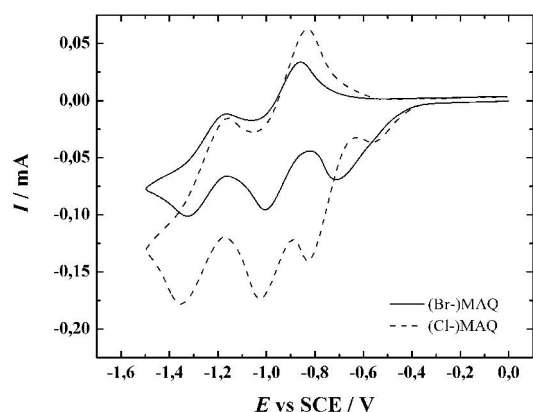


elektroodil ei oma õhema AQ kile ees eeliseid  $O_2$  redutseerumisel ning samaväärse elektrokatalüütilise aktiivsuse saavutamiseks piisab  $\Gamma_{AQ} = 1 \times 10^{-9}$  mol  $cm^{-2}$  või isegi madalamast väärtusest, mida kinnitavad ka varasemad artiklid [3, 17-19, 25, 26, 29-33, 49].

### **3.2 Hapniku redutseerumine metüülantrakinooni kiledega kaetud klaassüsinik-elektroodidel**

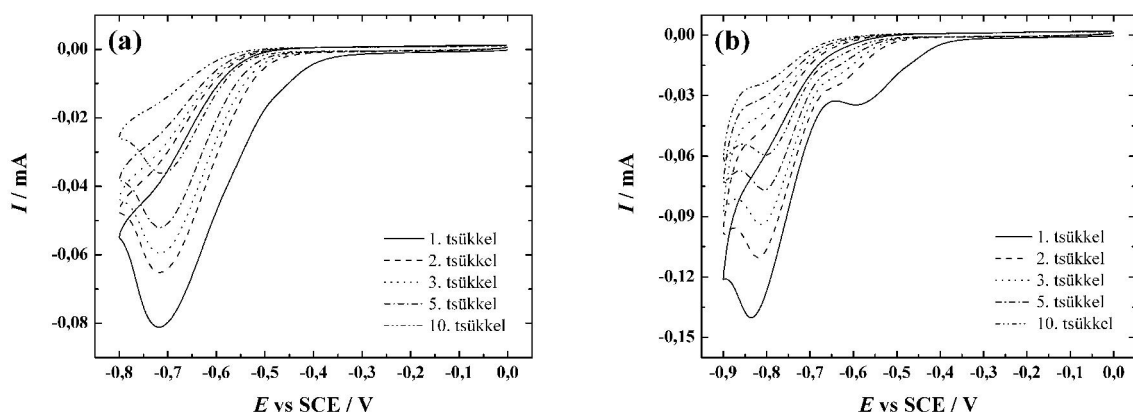
#### 3.2.1 Klaassüsinikelektroodide elektrokeemiline modifitseerimine metüülantrakinooniga

GC elektroodid modifitseeriti elektrokeemiliselt metüülantrakinooni rühmadega propüleen-karbonaadi ja etüleenkarbonaadi segus, kuhu oli lisatud 5 mM vastavat MAQ ühendit ja elektrolüüdina lisaks 0,1 M TBAI. Antud pinnamodifitseerimise meetod on sarnaselt võetud Jouikovi ja Simonet hiljuti avaldatud uurimistööst [40]. Et võrrelda saadud andmeid eelneva tööga, registreeriti käesolevas magistritöös esmalt tsükliline voltameprogramm GC elektroodil laiemas potentsiaalvahemikus (vt joonis 12). Lisaks Jouikovi ja Simonet artiklile on MAQ halogeenühendite elektrokeemilist käitumist uurinud ka Bandeira ja Maia [54], kes täpsemalt sünteesisid 9,10-antrakinoon-2-etaanhappe MAQ ühendite elektrokarboksülatsiooni teel. Ühe osana tööst uurisid nad Cl-MAQ ja Br-MAQ elektrokeemilist käitumist GC elektroodidel dimetüülformamiidi ja  $NaClO_4$  segus. Kuigi Bandeira ja Maia poolt kasutatud modifitseerimiskeskond on erinev, saab siiski elektroodide üldist käitumist omavahel võrrelda [54]. Käesolevas magistritöös võib märgata Br-MAQ modifikaatori korral laia piiki ca  $-0,7$  V juures (vt joonis 12), Jouikovi ja Simonet väitel on antud potentsiaalil tegelikult 2 lähestikust üksteisega kattuvat piiki, millest positiivsem vastab vaba radikaali tekkele ning negatiivsem piik radikaali redutseerumisele [40]. Cl-MAQ ühendi lahuses GC elektroodi tsükleerimisel (vt joonis 12) on selgelt eristatavad sarnases potentsiaalipiirkonnas 2 eraldi piiki (ca  $-0,55$  ja  $-0,8$  V), mis võivad vastata samuti vaba radikaali tekkele ja viimase edasisele redutseerumisele nagu on välja pakutud kirjanduses Br-MAQ ühendi korral [40]. Mõlema MAQ ühendi korral on märgata negatiivsematel potentsiaalidel ( $E < -0,9$  V) veel kahte redutseerumispiiki (u  $-1,0$  ja  $-1,35$  V, vt joonis 12). Antud piikidest positiivsem vastab AQ ja selle derivaatide käitumist uurivate kirjandusallikate [47, 55, 56] põhjal AQ radikaalaniooni ( $AQ^{\cdot-}$ ) ja negatiivsem piik dianiooni ( $AQ^{2-}$ ) tekkele. Sarnast elektrokeemilist käitumist on märgatud ka teiste autorite poolt avaldatud uurimistöodes [40, 54].



**Joonis 12.** GC elektrodide tsüklilised voltamperogrammid, mis on registreeritud Ar-küllastatud propüleenkrabonaadi ja etüleenkarbonaadi lahuses, mis sisaldas 5 mM 2-bromometüülantrakinooni (Br-MAQ) või 2-klorometüülantrakinooni (Cl-MAQ) ning elektrolüüdina 0,1 M TBAI.  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Erinevate  $\Gamma_{\text{MAQ}}$  väärtustega elektrodide valmistamiseks kasutati tabelis 1 toodud modifitseerimisprotseduure. Joonisel 13 on toodud GC/(Br-)MAQ<sup>5</sup> ja GC/(Cl-)MAQ<sup>d</sup> elektrodide modifitseerimisel registreeritud tsüklilised voltamperogrammid. Joonisel 13 on näha, et kõikide potentsiaali tsükleerimise teel modifitseeritud elektrodide korral redutseerumiskiikide voolud vähenesid üksteisele järgnevatel tsüklitel, mis näitab elektroodi pinna järk-järgulist kattumist MAQ kilega. Selline käitumine on sarnane diasooniumisoola redutseerumise meetodi puhul täheldatule [3, 18, 19], kui modifitseerimisel kasutatakse lühemat potentsiaalivahemikku (vt joonis 3) ehk kui modifitseerimisel ei tsükleerita elektroodi antrakinooni radikaalaniooni (AQ<sup>•-</sup>) tekke potentsiaalini, sest viimasel juhul on elektrookeemiline käitumine erinev (vt joonis 4). Radikaalaniooni potentsiaalini mitte tsükleerides toimivad mõlemad meetodid sarnaselt, esmalt toimub radikaali moodustumine ning seejärel selle seondumine elektroodi pinnaga. Jooniselt 13a võib näha, et tsükleerimise käigus redutseerumiskiik (ca -0,7 V) on viimasel tsüklil veel alles. Sama tendentsi on näha ka joonisel 13b, kus viimasel tsüklil on redutseerumiskiik ca -0,8 V veel olemas. Lisaks on joonisel 13b näha, et positiivsemal potentsiaalil olev piik (ca -0,55 V) nihkub negatiivsemale potentsiaalile ning lõpuks kaob. Samas, negatiivsematel potentsiaalidel olevate piikide esinemine ka viimasel tsüklil võib viidata sellele, et elektrodide pind ei kattu täielikult MAQ rühmadega.



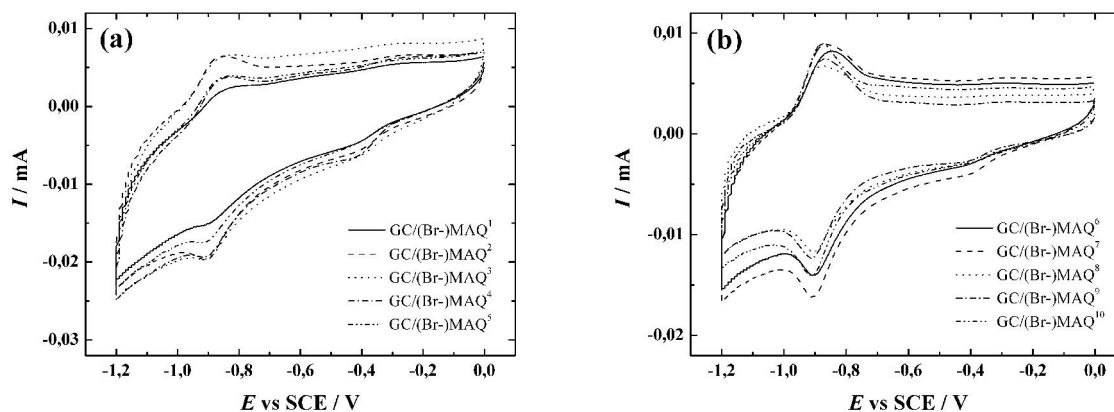
**Joonis 13.** Tsüklilised voltamperogrammid GC elektroodidel, mis on registreeritud Arküllastatud propüleenkrabonaadi ja etüleenkarbonaadi lahuses, sisaldades elektrolüüdina 0,1 M TBAI ning (a) 5 mM 2-bromometüulantrakinooni või (b) 2-klorometüulantrakinooni.  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Lisas on toodud GC/(Br-)MAQ ja GC/(Cl-)MAQ kõigi 10 tsükliga modifitseeritud elektroodide esimesed modifitseerimistsüklid võrdlevatel joonistel üldise käitumise sarnasuse jälgimiseks (vt joonis L1). Lisaks on GC elektroode modifitseeritud Cl-MAQ ja Br-MAQ ühenditega potentsiostaatilisel meetodil hoides elektroode erinevatel potentsiaalidel (vt tabel 1) 10 minutit, et võrrelda nii tsükleerimisel kui potentsiostaatilisel meetodil saadud MAQ-modifitseeritud GC elektroodide  $\Gamma_{\text{MAQ}}$  väärtuseid ning lisaks elektrokeemilist käitumist hapniku redutseerumisel.

### 3.2.2 GC/MAQ elektroodide metüulantrakinooni pindkontsentratsioonide määramine

MAQ pindkontsentratsioonide ( $\Gamma_{\text{MAQ}}$ ) määramiseks kasutati sama protseduuri ja arvutusvalemit, nagu GC/AQ elektroodide korral (vt ptk 3.1.2). GC/(Cl-)MAQ ja GC/(Br-)MAQ elektroodide käitumine on suhteliselt sarnane, seetõttu on joonisel 14 a ja b toodud Br-MAQ ühendiga erinevates tingimustes modifitseeritud elektroodide tsüklilised voltamperogrammid. Cl-MAQ ühendile vastavad joonised on toodud lisas (vt joonis L2). Joonistel 14 ja L2 on märgata pinnaga seotud MAQ redutseerumise ja oksüdeerumise piike sarnaselt GC/AQ elektroodide korral täheldatud AQ redokspiikide paariga (vt joonis 5). Erinevusena on märgata redokspiikide voolude ca 10 kordset erinevust, mis viitab ka pindkontsentratsioonide ca 10 kordsele erinevusele. Arvutatud  $\Gamma_{\text{MAQ}}$  väärtused on toodud lisas GC/(Br-)MAQ elektroodide korral tabelis L2 ja GC/(Cl-)MAQ puhul tabelis L3. Üldjoontes ei ole otsest seost modifitseerimisprotseduuri ja  $\Gamma_{\text{MAQ}}$  väärtuse vahel, mis on pigem üllatav

tulemus, kuna diasooniumisoola redutseerumise meetodil saadud andmed (vt ptk 3.1.2) näitasid selget seost kasutatava modifitseerimisprotseduuri ja  $\Gamma_{AQ}$  suuruse vahel. Antud eksperimentides siiski mingil määral on märgata  $\Gamma_{MAQ}$  sõltuvust protseduurist ja kasutatud ühendist, sest  $\Gamma_{MAQ}$  väärtused olid vahemikus  $(0,5-2,4)\times 10^{-10}$  mol  $\text{cm}^{-2}$ .



**Joonis 14.** GC/(Br-)MAQ elektroodidel registreeritud tsüklilised voltamperogrammid Ar-küllastatud 0,1 M KOH lahuses ( $v = 100$  mV  $\text{s}^{-1}$ ). GC elektroodide modifitseerimisel kasutati (a) potentsiodünaamilist või (b) potentsiostaatilist meetodit.

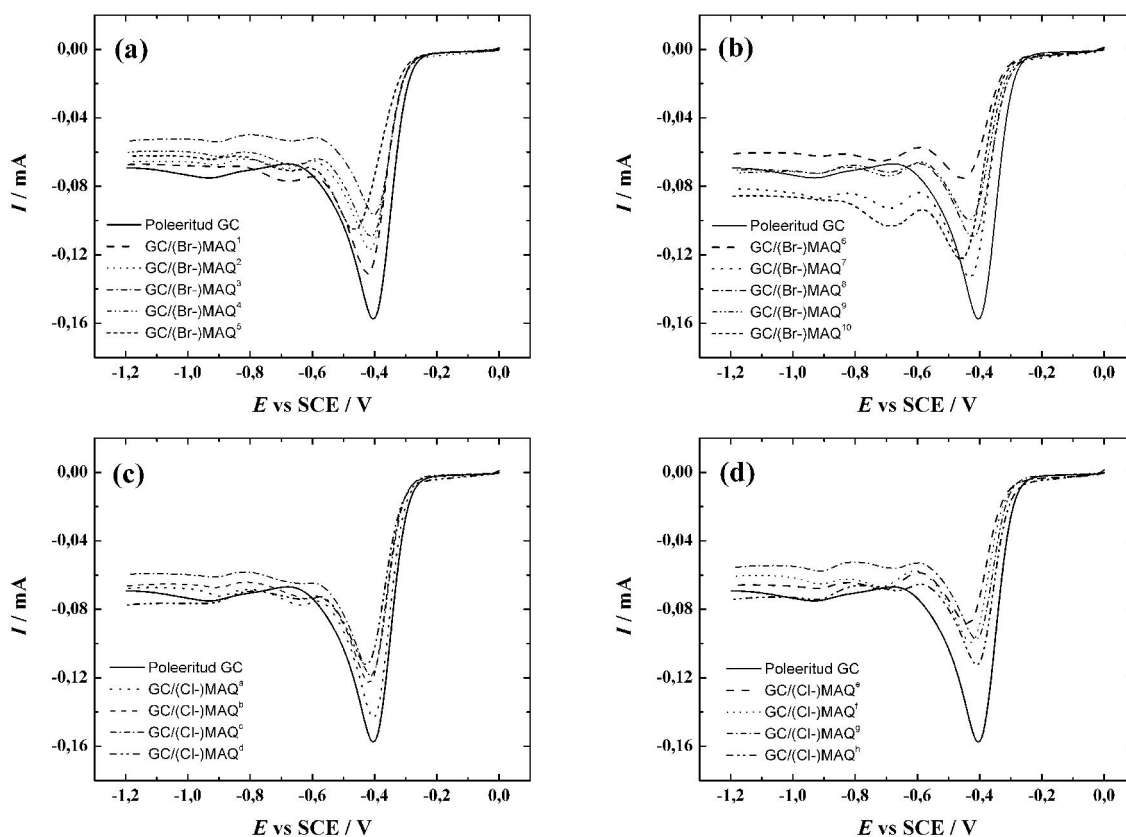
Üldiselt saavutati modifitseerimismeetodeid võrreldes suuremad  $\Gamma_{MAQ}$  väärtused elektroodi hoidmisega kindlal potentsiaalil (10 minutit) ning madalamad väärtused tsükleerimisega (vt tabelid L2 ja L3). Lisaks on märgata, et GC/(Cl-)MAQ elektroodidel on saadud  $\Gamma_{MAQ}$  suuremad väärtused võrreldes GC/(Br-)MAQ elektroodidega. On teada, et kovalentselt elektroodi pinnaga seotud ja tihedalt pakitud antrakinooni monokihile vastab  $\Gamma_{AQ} = 3,45 \times 10^{-10}$  mol  $\text{cm}^{-2}$  [57], seega võib järeldada, et antud eksperimentides saadud arüülkiled on alla monokihi (vt tabel L2 ja L3). Nagu jooniste 5 ja 14 võrdlusest eelnevalt võis näha on ka väljaarvutatud pindkontsentratsioonide väärtused GC/AQ elektroodide korral ca 10 korda suuremad (vt tabelid L1-3), seega potentsiodünaamiline diasooniumisoola redutseerumise meetod on efektiivsem suurema hulga AQ rühmadega arüülkilede valmistamiseks.

### 3.2.3 Hapniku redutseerumine GC/MAQ elektroodidel

#### 3.2.3.1 Lineaarlaotusega voltamperomeetria eksperimentid

Joonisel 15 on toodud erinevatel GC/(Br-)MAQ ja GC/(Cl-)MAQ elektroodidel LSV meetodil registreeritud  $I-E$  kõverad koos poleeritud GC võrdleva kõveraga. LSV mõõtmised viidi läbi samadel tingimustel võrreldes GC/AQ elektroodidega (vt ptk 3.1.4.1) ning elektroodide käitumine  $\text{O}_2$  redutseerumisel on kõikidel modifitseeritud elektroodidel

suhteliselt sarnane (vt joonised 7 ja 15). Erinevusena GC/AQ ja MAQ-modifitseeritud GC elektrodide lineaarlaotusega voltamperogrammide vahel on märgata O<sub>2</sub> redutseerumise GC kinoonset tüüpi redutseerumistsentritele vastava piigi mahasurutuse ulatuses [2]. GC/AQ elektroodidel on vastav redutseerumiskiik (ca  $E_p = -0,4$  V) alati rohkem inhibeeritud kui metüülantrakinooni rühmadega elektroodidel, mida seletab suurema hulga GC tsentrite blokeerimine arüülkilega GC/AQ korral ( $\Gamma_{MAQ} \ll \Gamma_{AQ}$ ) [2]. Suuremat blokeerumist seletab ka kinoonsete rühmade redutseerumiskiikide võrdlus ( $E_p = -0,9$  V), mis on MAQ-modifitseeritud elektrodide korral vaevu märgatavad (vt joonis 15) võrreldes GC/AQ omadega (vt joonis 7). MAQ-modifitseeritud GC elektroode omavahel võrreldes võib märgata, et potentsiodünaamilisel viisil modifitseeritud elektrodide käitumine (vt joonis 15a ja c) on suhteliselt sarnane mõlema halogeeniühendi kasutamise korral. Mõlemal juhul on GC-le omase redutseerumiskiigi (ca  $E_p = -0,4$  V) vool ( $I$ ) kõige vähem inhibeeritud lühemates potentsiaalivahemikus tsükleeritud elektroodidel (GC/(Br-)MAQ<sup>1</sup> ja GC/(Cl-)MAQ<sup>a</sup>). Potentsiostaatilisel meetodil valmistatud eri MAQ-ühenditega modifitseeritud elektroode võrreldes (vt joonis 15b ja d) on märgata bromoühendi (joonis 15b) kahe elektroodi (GC/(Br-)MAQ<sup>7</sup> ja GC/(Br-)MAQ<sup>10</sup>) korral elektrokatalüütilist aktiivsust O<sub>2</sub> redutseerumise suhtes. Antud efekt on huvitav, kuna esineb kaheksateistkümnest elektroodist ainult kahel ning vajaks täpsemat uurimist. Kloori MAQ-ühendiga eri meetoditel modifitseeritud elektrodide korral on märgata potentsiaalil hoidmise puhul (joonis 15d) GC-le vastavate piikide (ca  $E_p = -0,4$  V) voolu suuremat inhibeerimist võrreldes potentsiaali tsükleerimisel valmistatud elektrodidega (joonis 15c). Inhibeerimist saab seletada rohkema arüülkile defekti kohtade ja kanalite täitumisega osakeste füüsikalise adsorptsiooni tõttu lahusest, antud osakesed on elektroinaktiivsed ning võivad ummistada kile kanaleid vähendades viimase juhtivust [43, 44]. Tsükleerimisel polariseeritakse elektroodi, mistõttu tõukuvad laenguga osakesed elektroodi pinnalt ja desorbeeruvad lahusesse ning kile kanalite ja defektide juhtivus on selle võrra parem [43, 44]. LSV andmete kokkuvõttena peaks uurima kahe elektroodi (GC/(Br-)MAQ<sup>7</sup> ja GC/(Br-)MAQ<sup>10</sup>) elektrokatalüütilist aktiivsust süstemaatilisemalt, et võimalikku efekti kinnitada.

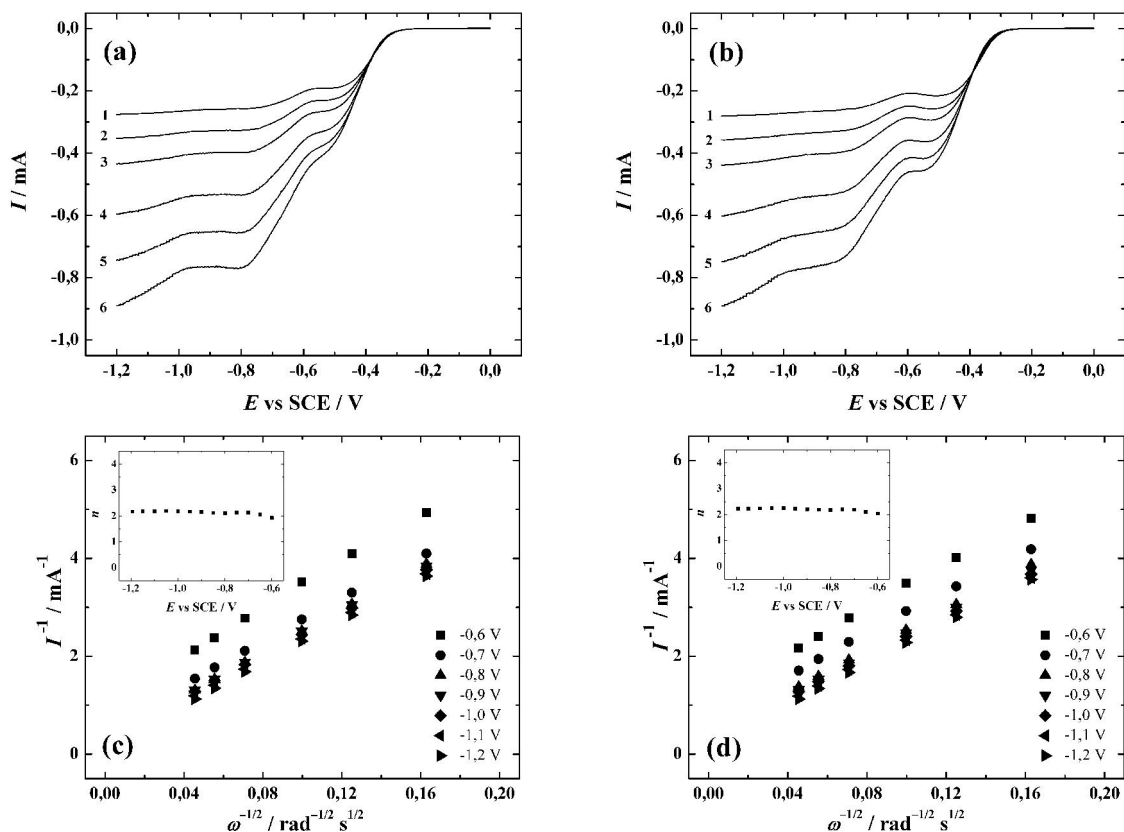


**Joonis 15.** LSV meetodil registreeritud (a-b) GC/(Br-)MAQ ja (c-d) GC/(Cl-)MAQ ning poleeritud GC elektrodide hapniku redutseerumise  $I$ - $E$  kõverate võrdlus  $O_2$ -küllastatud 0,1 M KOH lahuses ( $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ). Elektrodide modifitseerimise protseduurid on toodud tabelis 1.

### 3.2.3.2 Pöörleva ketaselektroodi ja pöörleva rõngas-ketaselektroodi eksperimendid

RDE eksperimendid ja K-L analüüs GC/(Br-)MAQ ja GC/(Cl-)MAQ elektrodidega viidi läbi samadel tingimustel nagu GC/AQ elektrodidega (vt ptk 3.1.4.2). Kuna saadud tulemused olid mõlema halogeeni derivaatidega modifitseeritud elektrodidel omavahel suhteliselt sarnased, siis on toodud joonisel 16 ainult GC/(Br-)MAQ<sup>5</sup> ja GC/(Br-)MAQ<sup>10</sup> elektrodide, mis olid suurima  $\Gamma_{\text{MAQ}}$  erinevusega,  $O_2$  redutseerumise polarisatsioonikõverad ja K-L analüüsi tulemused. Samalaadsed tulemused on GC/(Cl-)MAQ elektrodide kohta toodud lisas (vt joonis L3). Elektrodide polarisatsioonikõverad (vt joonised 16a,b ja L3a,b) on väga sarnased meie töörühma poolt varem antrakinooni karboksüülderivaadi anoodse oksüdeerimise meetodil modifitseeritud GC elektrodidel mõõdetud polarisatsioonikõveratega [30]. Üldine käitumine on sarnane ka GC/AQ omadega (vt joonis 4), kõikidel juhtudel elektroodi pöörlemiskiiruse tõusuga kaasneb  $O_2$  redutseerumisvoolu tõus. K-L analüüsil saadud sõltuvused (vt joonised 16c,d ja L3c,d) olid lineaarsed ja paralleelsed, mis kinnitab, et hapniku redutseerumine toimub eellaine alas segakineetika režiimis sarnaselt

GC/AQ elektroodidele (vt joonis 9). Samas on K-L sõltuvuste võrdlusel märgata, et GC/AQ elektroodide korral saavutati piiriline difusioonivool üldjuhul juba märgatavalt positiivsemal potentsiaalil võrreldes GC/MAQ elektroodidega. Sissepaigutatud joonistelt (vt joonis 16c,d ja L3c,d) on näha, et üleminevate elektronide arv on samuti 2 nagu GC/AQ elektroodidel.



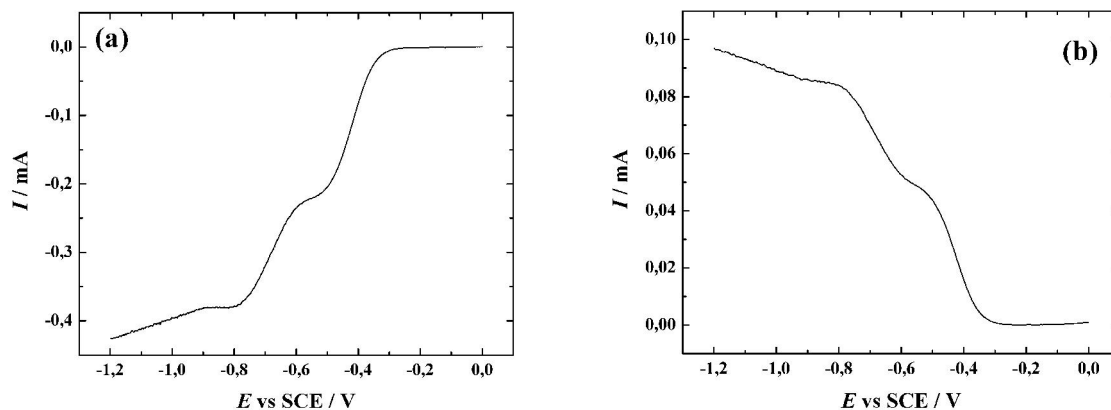
**Joonis 16.** RDE meetodil registreeritud (a) GC/(Br-)MAQ<sup>5</sup> ja (b) GC/(Br-)MAQ<sup>10</sup> elektroodide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad O<sub>2</sub>-küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevatel pöörlemiskiirustel: (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100 ja (6) 4600 p min<sup>-1</sup> ( $\nu = 20$  mV s<sup>-1</sup>). Joonised (c) ja (d) on vastavalt jooniste (a) ja (b) polarisatsioonikõverate analüüsil saadud K-L sõltuvused ning sissepaigutatud joonistel on toodud üleminevate elektronide arvu ( $n$ ) sõltuvus potentsiaalilt.

Hapniku redutseerumise käigus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-tekke kindlakstegemiseks MAQ-rühmadega modifitseeritud GC elektroodil kasutati RRDE meetodit. Joonisel 17 on toodud RRDE tulemused GC/(Br-)MAQ<sup>5</sup> elektroodi korral ühel pöörlemiskiirusel ( $\omega = 960$  p min<sup>-1</sup>) ning tekkinud H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> protsent ( $\Phi$ ) arvutati välja järgmise valemi järgi [58]:

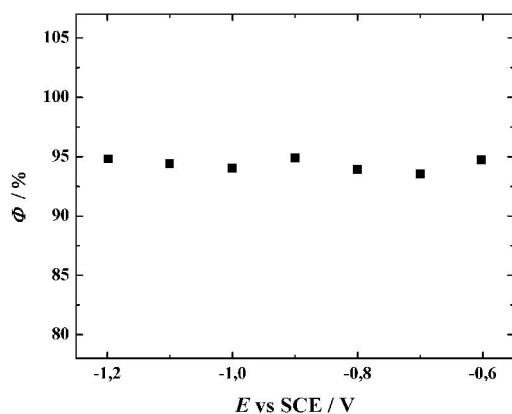
$$\Phi = \frac{200I_R}{I_D + I_R / N}, \quad (8)$$

milles  $I_R$  ja  $I_D$  on vastavalt rõnga ja ketta voolud ning  $N$  on kogumise efektiivsus ( $N = 0,25$ ). Kui toimub ainult hapniku 2-elektroniline redutseerumine, siis peaks  $\Phi$  teoreetiline väärtus

olema 100%. Antud eksperimendis saadi tulemuseks 95% (vt joonis 18). Teoreetilisest väärtusest (100%) madalamad tulemused (95%) võivad olla tingitud mittekvantitatiivsest  $H_2O_2$  detekteerimisest Pt rõngaselektroodil.



**Joonis 17.** (a) Hapniku redutseerumise ja (b) vesinikperoksiidi oksüdeerumise polarisatsioonikõverad GC/(Br-)MAQ<sup>5</sup> elektroodil O<sub>2</sub>-küllastatud 0,1 M KOH lahuses ( $\omega = 960 \text{ p min}^{-1}$ ,  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).



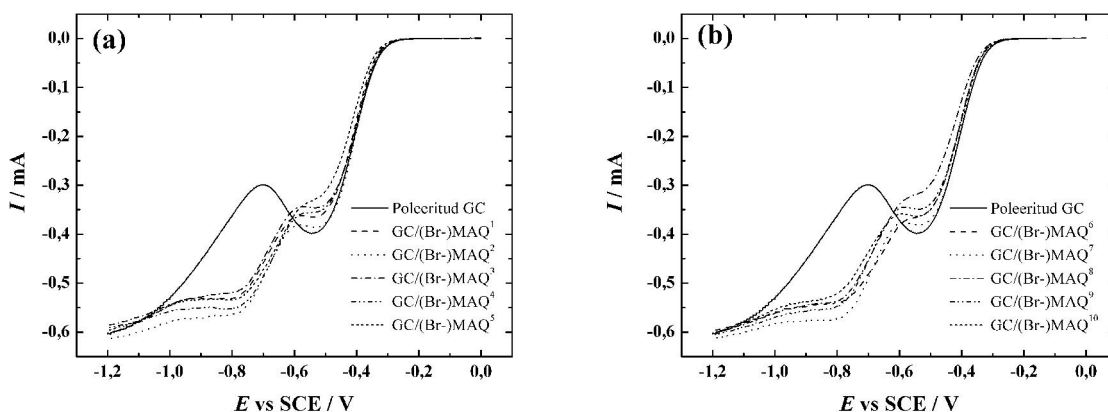
**Joonis 18.** Vesinikperoksiidi tekkeprotsendi ( $\Phi$ ) sõltuvus potentsiaalset GC/(Br-)MAQ<sup>5</sup> elektroodil O<sub>2</sub>-küllastatud 0,1 M KOH lahuses ( $\omega = 960 \text{ p min}^{-1}$ ,  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Võrdleval joonisel 19 on toodud erinevate GC/(Br-)MAQ elektroodide O<sub>2</sub> redutseerumise polarisatsioonikõverad pöörlemiskiirusel  $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$  ja sarnane joonis GC/(Cl-)MAQ elektroodide kohta on toodud lisas (vt joonis L4). Kõigi MAQ-modifitseeritud GC elektroodide korral hakkab O<sub>2</sub> redutseerumise laine ca  $-0,3 \text{ V}$  juures nagu ka poleeritud GC elektroodil. Sarnaselt GC/AQ elektroodidega (vt joonis 8) on puhtale GC materjalile omane O<sub>2</sub> redutseerumise eellaine (ca  $-0,5 \text{ V}$ ) kergelt maha surutud, mis näitab GC pinnal olevate tsentrite osalist blokeerimist MAQ rühmade poolt. Negatiivsematel potentsiaalidel ( $E < -0,55 \text{ V}$ ) on näha MAQ rühmade poolt põhjustatud elektrokatalüütilist efekti, mis on sarnane



GC/AQ elektrodidega (vt joonis 8) ja kirjanduses avaldatud andmetega [3, 17-19, 24-26, 29-32, 49]. Erinevustena võib märgata, et GC/MAQ elektrodide korral (vt joonis 19) on redutseerumise eellaine vähem inhibeeritud kui GC/AQ (vt joonis 8) korral. Samas difusiooniliselt limiteeritud voolud on GC/AQ elektrodide korral suuremad kui MAQ-modifitseeritud GC elektrodide puhul. Esimest nähtust võib seletada asjaoluga, et GC/MAQ elektroodidel katab arüülkile GC elektroodi vaid osaliselt ( $\Gamma_{\text{MAQ}} < 3,45 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ , [57]) ning seega on hapniku redutseerumine võimalik GC tsentritel, mis pole arüülkilega kaetud. Kinoonsete rühmade elektrokatalüütiline efekt algab ca  $-0,55 \text{ V}$  juures ning kuna GC/AQ elektroodidel on kinoonseid rühmi pinnal palju rohkem ( $\Gamma_{\text{MAQ}} \ll \Gamma_{\text{AQ}}$ ), siis sellest tulenevalt võib summaarne efekt olla suurem ning piiriline difusioonivool välja kujuneda kiiremini, millega on kooskõlas ka K-L analüüs (vt joonis 9).

GC/(Br-)MAQ (vt joonis 19 ja GC/(Br-)MAQ (vt joonis L4) elektrodide võrdlevatel joonistel võib märgata väikest erinevust  $\text{O}_2$  redutseerumise eellaine (ca  $-0,5 \text{ V}$ ) inhibeerimise intensiivsuses.



**Joonis 19.** RDE meetodil registreeritud poleeritud GC ja erinevate GC/(Br-)MAQ elektrodide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate võrdlus  $\text{O}_2$ -küllastatud  $0,1 \text{ M KOH}$  lahuses ( $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$ ,  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid GC/(Br-)MAQ ja GC/(Cl-)MAQ elektrodide korral arvutati polarisatsioonikõverate järgi välja sama valemiga (7), mida kasutati taaskord GC/AQ elektrodide korral. Saadud keskmised tulemused on toodud lisas GC/(Br-)MAQ korral tabelis L2 ning GC/(Cl-)MAQ puhul tabelis L3. Saadud tulemuste põhjal (tabelid L2 ja L3) on näha, et kõigi MAQ-modifitseeritud elektrodide korral on arvutatud kineetiliste parameetrite väärtused lähedased ning selge sõltuvus modifitseerimisel kasutatud protseduurist puudub. Sarnaselt GC/AQ elektrodidega (vt tabel L1) võib suuremat väärtuste muutust märgata GC materjaliga seotud parameetrite ( $E_{(1)}^0$ ,  $k^0$ ,  $\alpha$ ,  $\Delta E_{(1)}$ ) korral.

Näiteks võrreldes poleeritud GC elektrodiga ( $k^0 = 7,2 \pm 1,9 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$  ja  $k_1 \Gamma_1 = 0,025 \pm 0,001 \text{ cm s}^{-1}$  [19]) on  $k^0$  ja  $k_1 \Gamma_1$  väärtused GC/AQ ja MAQ-modifitseeritud elektroodidel ootuspärasena väiksemad (vt tabelid L1-3). Antud parameetrite muutust põhjustab AQ ja MAQ kilede inhibeeriv efekt redutseerumisprotsessile GC tsentritel [19, 25, 30]. Ka MAQ-modifitseeritud elektroodide korral ei ole arusaadavat sõltuvust parameetrite (v.a  $k_2 \Gamma_2$ ) ja  $\Gamma_{\text{MAQ}}$  väärtuse vahel, mis on kooskõlas tööühma varasema artikliga [19]. Parameetrite  $k_2 \Gamma_2$  ja  $\Gamma_{\text{MAQ}}$  suuruse vahelist sõltuvust käesolevas töös ei ole märgata (vt tabelid L2-3). Tööühma varasemas töös [19] leiti ilmne sõltuvus mõlema proportsionaalsest suurenemisest, mis on kooskõlas kinoonidega modifitseeritud GC elektroodide redoks-katalüütilise mudeliga [18]. Sõltuvus ei pruugi olla välja kujunenud suhteliselt lähedaste  $\Gamma_{\text{MAQ}}$  väärtuste tõttu võrreldes GC/AQ elektroodidega ja varasema tööga [19], kus mõlema korral saavutati suurema varieeruvusega  $\Gamma_{\text{AQ}}$  väärtused.

## KOKKUVÕTE

Käesolevas magistritöös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist paksude antrakinooni kiledega ja metüülantrakinooniga modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel 0,1 M KOH lahuses. Elektroodide modifitseerimisel rakendati kahte meetodit. Esimesel juhul kasutati elektrokeemilist diasooniumikatiooni redutseerumise meetodit Fast Red AL soola lahuses, kus modifitseerimisel kasutati traditsioonilisest laiemas potentsiaalivahemikus tsükleerimist, erinevat tsükli arvu ning erinevat diasooniumisoola kontsentratsiooni. Modifitseeritud elektroode testiti Ar-küllastatud 0,1 M KOH lahuses ning saadud voltamperogrammidele määrati pindkontsentratsioonid vahemikus  $\Gamma_{AQ} = 1,0-6,2 \times 10^{-9}$  mol cm<sup>-2</sup>. Teisel juhul kasutati antrakinooni elektrokeemilist seondamist läbi metüleenrühma kasutades 2-bromo- ja 2-klorometüülantrakinooni ühendeid. Viimase meetodi puhul kasutati erinevaid tsükleerimise potentsiaalivahemikke ning elektroodide hoidmist eri potentsiaali väärtustel. Pärast modifitseerimist määrati pindkontsentratsioonid vahemikus  $\Gamma_{MAQ} = 0,5-2,4 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup>, mis olid väiksemad võrreldes diasooniumisoola redutseerumisel modifitseeritud elektroodidega.

Paksude antrakinooni kiledega modifitseeritud elektroodidega viidi läbi ka röntgenfotoelektron-spektroskoopiline analüüs, mis kinnitas aso-rühmade olemasolu ning mis omakorda viitas modifikaatori polükihi tekkele elektroodi pinnal.

Nii lineaarlaotusega voltamperomeetria kui ka pöörleva ketaslektroodi eksperimentidest selgus, et metüülantrakinooniga modifitseeritud elektroodidel algas hapniku redutseerumine positiivsemal potentsiaalil kui paksude antrakinooni kiledega modifitseeritud elektroodidel, mis näitab seda, et klaassüsiniku pinna tsentrid on vähem blokeeritud. Samas paksude antrakinooni kiledega modifitseeritud elektroodidel oli negatiivsematel potentsiaalidel  $E < -0,75$  V suurem elektrokatalüütiline efekt hapniku redutseerumisel. Koutecky-Levichi analüüs näitas, et kõigi modifitseeritud elektroodide korral toimus analüüsitud potentsiaalivahemikus hapniku kahe-elektroniline redutseerumine.

Mittelineaarse regressioonanalüüsi tulemustest selgus, et hapniku redutseerumine klaassüsiniku pinna tsentritel on inhibeeritud kõikide modifitseeritud elektroodide korral. Samas paksude antrakinooni kiledega ( $\Gamma_{AQ} = 1,0-6,2 \times 10^{-9}$  mol cm<sup>-2</sup>) modifitseeritud elektroodide korral parameeter  $k_2\Gamma_2$  ei sõltunud pindkontsentratsioonist, mida võib seletada asjaoluga, et O<sub>2</sub> redutseerumisreaktsioonist võtavad osa ainult AQ kilelahus piirpinnal

paiknevad AQ rühmad. Metüülantrakinooniga modifitseeritud elektrodidel ei olnud samuti märgata eeldatavat sõltuvust parameetri  $k_2\Gamma_2$  ja  $\Gamma_{\text{MAQ}}$  vahel.

Lisaks määrati metüülantrakinooniga modifitseeritud elektrodidel vesinikperoksiidi tekkeprotsent, kasutades pöörleva rõngas-ketaselektroodi seadet. Tulemused näitasid, et  $\text{H}_2\text{O}_2$  tekkeprotsent oli ca 95%, mis on teoreetilisest väärtusest (100%) mõnevõrra madalam. Viimast tulemust on täheldatud ka varasemates uurimistöodes ning seda võib põhjustada mõningane peroksiidi mittekvantitatiivne detekteerimine rõngaselektroodil.

Lõppkokkuvõtteks võib järeldada, et kasutades diasooniumisoola redutseerumise meetodit saab tekitada elektroodi pinnale suurema antrakinooni koguse ( $\Gamma_{\text{AQ}} = 1,0\text{--}6,2 \times 10^{-9}$  mol  $\text{cm}^{-2}$ ), kui kasutada antrakinooni seondamist läbi metüleenrühma ( $\Gamma_{\text{MAQ}} = 0,5\text{--}2,4 \times 10^{-10}$  mol  $\text{cm}^{-2}$ ). Samas mõlema meetodi korral toimub modifitseeritud elektrodidel kahe-elektroniline hapniku redutseerumine, mille lõppsaaduseks on vesinikperoksiid. Kuid vaadates eksperimentaalseid tulemusi, võib järeldada, et hapniku redutseerumisel ei ole paksude antrakinooni kiledega kaetud elektrodidel eeliseid ning head elektrokatalüütilist efekti võib näha ka juba madalamate antrakinooni pindkontsentratsioonide korral ( $\Gamma_{\text{AQ}} < 10^{-9}$  mol  $\text{cm}^{-2}$ ).

## SUMMARY

Oxygen reduction on thick anthraquinone films and methylantraquinone modified glassy carbon electrodes

by Marek Mooste

The electrochemical reduction of oxygen was studied on thick anthraquinone films and methylantraquinone modified glassy carbon (GC) electrodes in 0.1 M KOH solution. Anthraquinone groups were electrochemically grafted onto GC electrodes using two different methods. Firstly, GC electrodes were electrografted by diazonium reduction method using Fast Red AL salt. During the electrografting of anthraquinone a wider potential range, different number of cycles and different Fast Red AL salt concentrations were used. The AQ-modified electrodes were characterized in Ar-saturated 0.1M KOH and surface concentrations were determined ( $\Gamma_{AQ} = 1.0\text{--}6.2 \times 10^{-9}$  mol cm<sup>-2</sup>). On the other hand, anthraquinone was electrografted onto GC electrodes via methylene linker using 2-bromomethylantraquinone or 2-chloromethylantraquinone. In order to vary the surface concentration of methylantraquinone groups ( $\Gamma_{MAQ}$ ), different potential ranges and various potentials of potentiostatic treatment were used.  $\Gamma_{MAQ}$  values obtained were between  $0.5\text{--}2.4 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup>.

X-ray photoelectron spectroscopy study of thick anthraquinone modified glassy carbon electrodes revealed the presence of azo-linkages in the thick multilayer films.

Both, linear sweep voltammetry and rotating disk electrode experiments revealed that the oxygen reduction wave on methylantraquinone-modified electrodes commenced at more positive potential than anthraquinone modified ones. In contrast, anthraquinone-modified electrodes showed better electrocatalytic effect on oxygen reduction at more negative potential ( $E < -0.75$  V). The Koutecky-Levich analysis confirmed the 2-electron reduction of oxygen to hydrogen peroxide on all the modified electrodes.

Non-linear regression analysis showed the decrease of parameter values inherent to GC surface sites in case of all modified electrodes. The data analysis of anthraquinone-modified electrodes showed no dependence between the chemical rate parameter ( $k_2\Gamma_2$ ) and surface concentration ( $\Gamma_{AQ}$ ) in case of thick films ( $\Gamma_{AQ} = 1.0\text{--}6.2 \times 10^{-9}$  mol cm<sup>-2</sup>). This can be explained by the occurrence of oxygen reduction only on the film|solution interface and therefore only a certain amount of quinone groups is needed for the catalytic effect to take place. From the data of methylantraquinone-modified electrodes the expected dependence between chemical rate parameter ( $k_2\Gamma_2$ ) and surface concentration ( $\Gamma_{MAQ}$ ) was not observed.

In addition, the  $\text{H}_2\text{O}_2$  formation on methylanthraquinone-modified GC electrodes was detected by the rotating ring-disk electrode method. The results showed that  $\text{H}_2\text{O}_2$  formation was 95%. Lower values of the peroxide percentage yield (95%) than the theoretical value (100%) might be due to the non-quantitative peroxide detection on the Pt-ring electrode.

Although, higher surface concentrations of anthraquinone groups were obtained by diazonium reduction method, one can conclude that a thick film of AQ (up to  $6.2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ ) is not advantageous for the electrocatalysis of  $\text{O}_2$  reduction and good electrocatalytic properties can be observed for  $\Gamma_{\text{AQ}}$  values of  $10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$  or even lower.

## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

1. J.M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J.L.G. Fierro, Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process. *Angew. Chem., Int. Edit.* 45 (2006) 6962.
2. M. Mooste, Hapniku elektrokeemiline redutseerumine antrakinooniga ja ionomeeriga modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel, Bakalaureusetöö, Tartu Ülikooli Keemia instituut, Tartu, 2012, p. 33.
3. M. Kullapere, J.-M. Seinberg, U. Mäeorg, G. Maia, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on glassy carbon electrodes modified with *in situ* generated anthraquinone diazonium cations. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1961.
4. [http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB5420557.htm](http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5420557.htm)  
viimati alla laetud 28.05.2014.
5. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C84651&Units=SI>  
viimati alla laetud 28.05.2014.
6. R. Singh, Geetanjali, S.M.S. Chauhan, 9,10-anthraquinones and other biologically active compounds from the genus *Rubia*. *Chem. Biodivers.* 1 (2004) 1241.
7. P.M. Loadman, C.R. Calabrese, Separation methods for anthraquinone related anti-cancer drugs. *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed Life Sci.* 764 (2001) 193.
8. G.C. Yen, P.D. Duh, D.Y. Chuang, Antioxidant activity of anthraquinones and anthrone. *Food Chem.* 70 (2000) 437.
9. B. Pongnaravane, M. Goto, M. Sasaki, T. Anekpankul, P. Pavasant, A. Shotipruk, Extraction of anthraquinones from roots of *Morinda citrifolia* by pressurized hot water: Antioxidant activity of extracts. *J. Supercrit. Fluids* 37 (2006) 390.
10. Q. Huang, G. Lu, H.M. Sben, M.C.M. Cbung, C.N. Ong, Anti-cancer properties of anthraquinones from rhubarb. *Med. Res. Rev.* 27 (2007) 609.
11. H.-S. Bien, J. Stawitz, K. Wunderlich, Anthraquinone Dyes and Intermediates in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2000, pp. 514-573.
12. R. Edward, Use of DNA-specific anthraquinone dyes to directly reveal cytoplasmic and nuclear boundaries in live and fixed cells. *Mol. Cells* 27 (2009) 391.
13. H. Iwanaga, Development of highly soluble anthraquinone dichroic dyes and their application to three-layer guest-host liquid crystal displays. *Materials* 2 (2009) 1636.
14. T. Ramakrishna, M. Pandurangappa, D.H. Nagaraju, Anthraquinone functionalized carbon composite electrode: Application to ammonia sensing. *Sens. Act. B* 155 (2011) 626.
15. <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/hydrogen-peroxide.html>  
viimati uuendatud 19.01.2014.
16. P.C. Foller, R.T. Bombard, Processes for the production of mixtures of caustic soda and hydrogen-peroxide via the reduction of oxygen. *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 613.

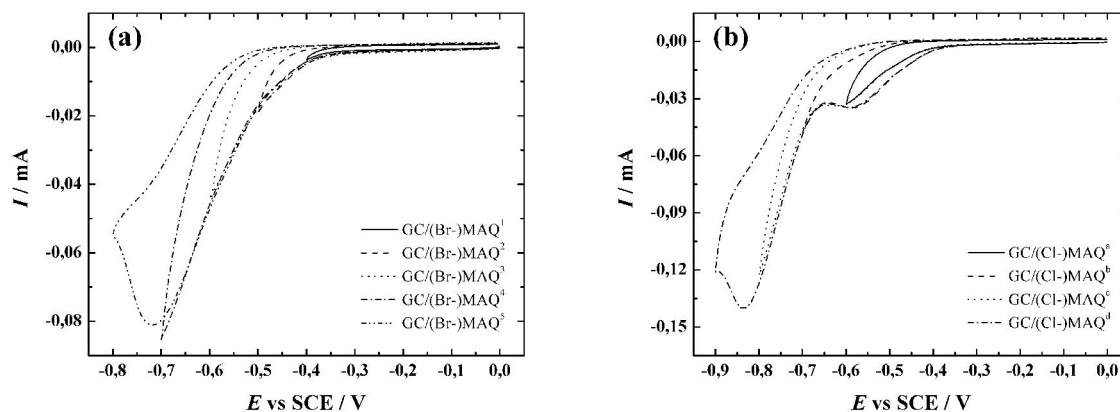
17. K. Vaik, A. Sarapuu, K. Tammeveski, F. Mirkhalaf, D.J. Schiffrin, Oxygen reduction on phenanthrenequinone-modified glassy carbon electrodes in 0.1 M KOH. *J. Electroanal. Chem.* 564 (2004) 159.
18. K. Tammeveski, K. Kontturi, R.J. Nichols, R.J. Potter, D.J. Schiffrin, Surface redox catalysis for O<sub>2</sub> reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 515 (2001) 101.
19. A. Sarapuu, K. Vaik, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution. *J. Electroanal. Chem.* 541 (2003) 23.
20. O.R. Adzic, in: J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.), *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York, 1998, pp. 197-241.
21. T. Rapecki, A.M. Nowicka, M. Donten, F. Scholz, Z. Stojek, Activity changes of glassy carbon electrodes caused by their exposure to OH<sup>•</sup> radicals. *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1531.
22. M.S. Hossain, D. Tryk, E. Yeager, The electrochemistry of graphite and modified graphite surfaces: the reduction of O<sub>2</sub>. *Electrochim. Acta* 34 (1989) 1733.
23. E. Yeager, Electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction. *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1527.
24. A. Sarapuu, K. Helstein, K. Vaik, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction by quinones adsorbed on highly oriented pyrolytic graphite electrodes. *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6376.
25. J.-M. Seinberg, M. Kullapere, U. Mäeorg, F.C. Maschion, G. Maia, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, Spontaneous modification of glassy carbon surface with anthraquinone from the solutions of its diazonium derivative: An oxygen reduction study. *J. Electroanal. Chem.* 624 (2008) 151.
26. G. Maia, F.C. Maschion, S.T. Tanimoto, K. Vaik, U. Mäeorg, K. Tammeveski, Attachment of anthraquinone derivatives to glassy carbon and the electrocatalytic behavior of the modified electrodes toward oxygen reduction. *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 1411.
27. E. Lobyntseva, T. Kallio, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, K. Kontturi, Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide: Rotating disk electrode and fuel cell studies. *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7262.
28. M. Kullapere, K. Tammeveski, Oxygen electroreduction on anthraquinone-modified nickel electrodes in alkaline solution. *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1196.
29. M. Kullapere, G. Jürmann, T.T. Tenno, J.J. Paprotny, F. Mirkhalaf, K. Tammeveski, Oxygen electroreduction on chemically modified glassy carbon electrodes in alkaline solution. *J. Electroanal. Chem.* 599 (2007) 183.
30. K. Vaik, U. Mäeorg, F.C. Maschion, G. Maia, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, Electrocatalytic oxygen reduction on glassy carbon grafted with anthraquinone by anodic oxidation of a carboxylate substituent. *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5126.



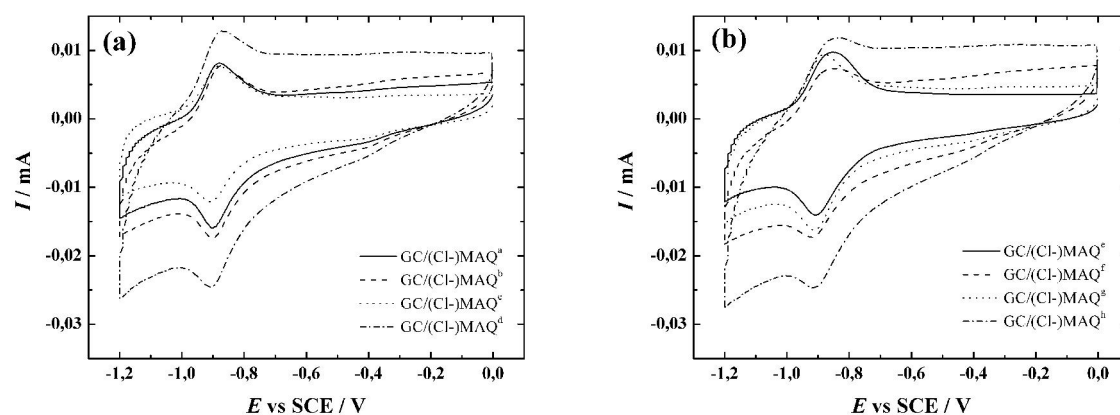
31. A. Sarapuu, K. Helstein, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, Kinetics of oxygen reduction on quinone-modified HOPG and BDD electrodes in alkaline solution. *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) E30.
32. K. Vaik, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, Electrochemical reduction of oxygen on anodically pre-treated and chemically grafted glassy carbon electrodes in alkaline solutions. *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 1.
33. F. Mirkhalaf, K. Tammeveski, D.J. Schiffrin, Substituent effects on the electrocatalytic reduction of oxygen on quinone-modified glassy carbon electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 1321.
34. I. Kocak, M.A. Ghanem, A. Al-Mayouf, M. Alhoshan, P.N. Bartlett, A study of the modification of glassy carbon and edge and basal plane highly oriented pyrolytic graphite electrodes modified with anthraquinone using diazonium coupling and solid phase synthesis and their use for oxygen reduction. *J. Electroanal. Chem.* 706 (2013) 25.
35. R.B. Valim, R.M. Reis, P.S. Castro, A.S. Lima, R.S. Rocha, M. Bertotti, M.R.V. Lanza, Electrogeneration of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes modified with tert-butyl-anthraquinone on carbon black support. *Carbon* 61 (2013) 236.
36. P. Manisankar, S. Valarselvan, Electrocatalytic properties of glassy carbon electrodes modified with hydroxy derivatives of 9,10-anthraquinone for oxygen reduction reaction. *Ionics* 18 (2012) 679.
37. Z. Gong, G.Q. Zhang, S. Wang, Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone/carbon nanotubes nanohybrid modified glassy carbon electrode in neutral medium. *J. Chem.* (2013) 9.
38. Y.F. Zhou, G.Q. Zhang, J. Chen, G.E. Yuan, L. Xu, L.F. Liu, F.L. Yang, A facile two-step electroreductive synthesis of anthraquinone/graphene nanocomposites as efficient electrocatalyst for O<sub>2</sub> reduction in neutral medium. *Electrochem. Commun.* 22 (2012) 69.
39. M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Saveant, Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5883.
40. V. Jouikov, J. Simonet, Efficient immobilization of 9,10-anthraquinonyl moiety at solid interfaces through 2-(bromomethyl)anthraquinone one-electron cleavage. *Electrochem. Commun.* 27 (2013) 180.
41. A.J. Downard, Electrochemically assisted covalent modification of carbon electrodes. *Electroanalysis* 12 (2000) 1085.
42. P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Saveant, Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 201.
43. M. Ceccato, A. Bousquet, M. Hinge, S.U. Pedersen, K. Daasbjerg, Using a mediating effect in the electroreduction of aryldiazonium salts to prepare conducting organic films of high thickness. *Chem. Mat.* 23 (2011) 1551.

44. A. Bousquet, M. Ceccato, M. Hinge, S.U. Pedersen, K. Daasbjerg, Redox grafting of diazotated anthraquinone as a means of forming thick conducting organic films. *Langmuir* 28 (2012) 1267.
45. S. Chernyy, J. Iruthayaraj, M. Ceccato, M. Hinge, S.U. Pedersen, K. Daasbjerg, Elucidation of the mechanism of surface-initiated atom transfer radical polymerization from a diazonium-based initiator layer. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 50 (2012) 4465.
46. W.J. Albery, M.L. Hitchman, Ring-disc electrodes, Clarendon Press, Oxford, 1971, p. 175.
47. D. Ajloo, B. Yoonesi, A. Soleymanpour, Solvent effect on the reduction potential of anthraquinones derivatives. The experimental and computational studies. *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 459.
48. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001, p. 864.
49. G. Jürmann, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, The pH-dependence of oxygen reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes. *Electrochim. Acta* 53 (2007) 390.
50. Z. Salmi, S. Gam-Derouich, S. Mahouche-Chergui, M. Turmine, M.M. Chehimi, On the interfacial chemistry of aryl diazonium compounds in polymer science. *Chem. Pap.* 66 (2012) 369.
51. H.H. Yang, R.L. McCreery, Elucidation of the mechanism of dioxygen reduction on metal-free carbon electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3420.
52. R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions. *Electrochim. Acta* 12 (1967) 287.
53. D.R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2001, p. 2664.
54. M.C.E. Bandeira, G. Maia, Electrocarboxylation of 2-methylhalogen-9,10-anthraquinones. *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4512.
55. M.W. Lehmann, D.H. Evans, Anomalous behavior in the two-step reduction of quinones in acetonitrile. *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 12.
56. F.C. de Abreu, A.C.O. Lopes, M.O.F. Goulart, Influence of the leaving group and of the annelation in the electroreduction of 2-methyl-substituted quinones. *J. Electroanal. Chem.* 562 (2004) 53.
57. S. Ernst, L. Aldous, R.G. Compton, The voltammetry of surface bound 2-anthraquinonyl groups in room temperature ionic liquids: Cation size effects. *Chem. Phys. Lett.* 511 (2011) 461.
58. U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. *J. Electroanal. Chem.* 495 (2001) 134.

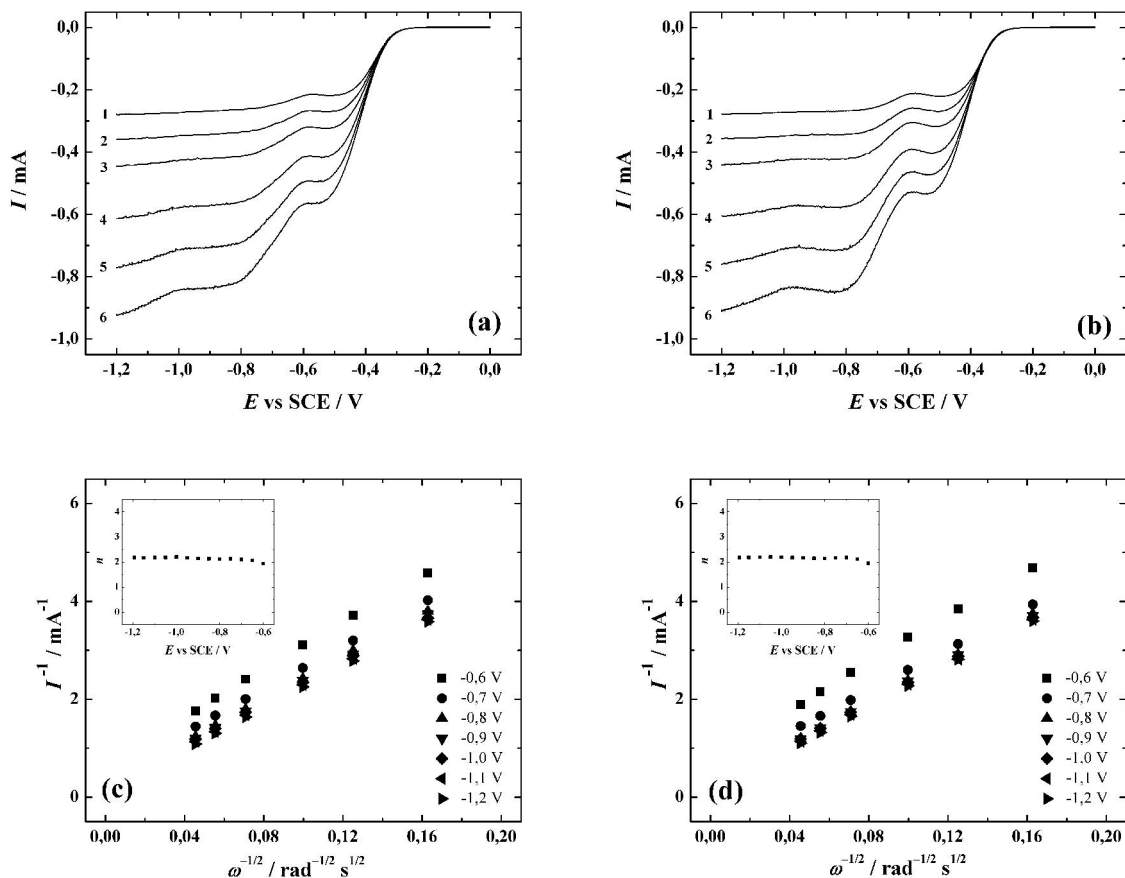
## LISAD



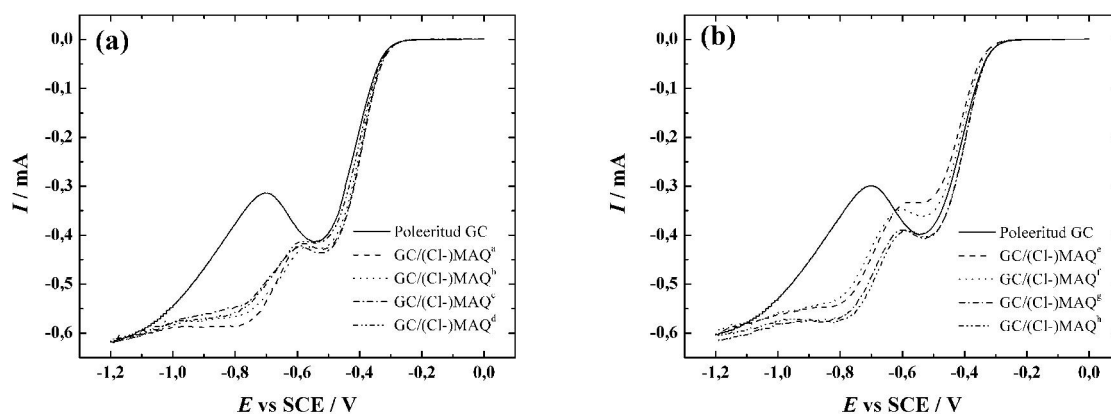
**Joonis L1.** Esimesed modifitseerimise tsüklilised voltamperogrammid GC elektroodidel, mis on registreeritud Ar-küllastatud propüleenkrabonaadi ja etüleenkarbonaadi lahuses, sisaldades elektrolüüdina 0,1 M TBAI ning (a) 5 mM 2-bromometüulantrakinooni või (b) 2-klorometüulantrakinooni ( $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ). Nimetused legendis näitavad millise elektroodi esimese modifitseerimistsükliga on tegu (vt tabel 1).



**Joonis L2.** GC/(Cl-)MAQ elektroodidel registreeritud tsüklilised voltamperogrammid Ar-küllastatud 0,1 M KOH lahuses ( $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ). GC elektroodide modifitseerimisel kasutati (a) potsiiodünaamilist või (b) potentsiostaatilist meetodit.



**Joonis L3.** RDE meetodil registreeritud (a) GC/(Cl-)MAQ<sup>5</sup> ja (b) GC/(Cl-)MAQ<sup>10</sup> elektroodide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad O<sub>2</sub>-küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevatel pöörlemiskiirustel: (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100 ja (6) 4600  $\text{p min}^{-1}$  ( $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ). Joonised (c) ja (d) on vastavalt jooniste (a) ja (b) polarisatsioonikõverate analüüsil saadud K-L sõltuvused ning sissepaigutatud joonistel on üleminevate elektronide arv ( $n$ ).



**Joonis L4.** RDE meetodil registreeritud poleeritud GC ja erinevate GC/(Cl-)MAQ elektroodide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate võrdlus O<sub>2</sub>-küllastatud 0,1 M KOH lahuses ( $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$ ,  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

**Tabel L1.** Hapniku redutseerumise parameetrite keskmised väärtused erineva AQ pindkontsentratsiooniga GC/AQ elektroodidel 0,1 M KOH lahuses.

$\Gamma_{AQ} \times 10^9$ (mol cm <sup>-2</sup> )	$E^\circ_{(1)}$ (V)	$E^\circ_{(2)}$ (V)	$10^4 k^0$ (cm s <sup>-1</sup> )	$\alpha$	$\Delta E_{(1)}$ (V)	$\Delta E_{(2)}$ (V)	$k_1 \Gamma_1$ (cm s <sup>-1</sup> )	$k_2 \Gamma_2$ (cm s <sup>-1</sup> )
1,0	-0,58 ± 0,03	-0,89 ± 0,01	(3,8 ± 2,2)	0,22 ± 0,02	-0,26 ± 0,02	-0,32 ± 0,04	0,011 ± 0,001	0,20 ± 0,01
1,7	-0,58 ± 0,03	-0,90 ± 0,01	(3,1 ± 1,9)	0,21 ± 0,02	-0,24 ± 0,02	-0,37 ± 0,03	0,010 ± 0,002	0,18 ± 0,01
3,0	-0,58 ± 0,02	-0,85 ± 0,04	(3,9 ± 2,0)	0,22 ± 0,03	-0,24 ± 0,01	-0,30 ± 0,05	0,012 ± 0,002	0,13 ± 0,02
4,0	-0,60 ± 0,02	-0,87 ± 0,03	(4,6 ± 2,5)	0,22 ± 0,03	-0,23 ± 0,01	-0,26 ± 0,03	0,018 ± 0,003	0,16 ± 0,01
5,0	-0,58 ± 0,03	-0,87 ± 0,05	(3,9 ± 2,2)	0,21 ± 0,03	-0,23 ± 0,02	-0,33 ± 0,08	0,014 ± 0,002	0,12 ± 0,02
6,2	-0,59 ± 0,02	-0,85 ± 0,04	(3,9 ± 2,2)	0,24 ± 0,02	-0,22 ± 0,01	-0,27 ± 0,06	0,017 ± 0,002	0,17 ± 0,01

**Tabel L2.** Hapniku redutseerumise parameetrite keskmised väärtused erineva MAQ pindkontsentratsiooniga GC/(Br-)MAQ elektroodidel 0,1 M KOH lahuses.

Elektroodi nimetus	$\Gamma_{\text{MAQ}} \times 10^{10}$ (mol cm <sup>-2</sup> )	$E^\circ_{(1)}$ (V)	$E^\circ_{(2)}$ (V)	$10^4 k^0$ (cm s <sup>-1</sup> )	$\alpha$	$\Delta E_{(1)}$ (V)	$\Delta E_{(2)}$ (V)	$k_1 \Gamma_1$ (cm s <sup>-1</sup> )	$k_2 \Gamma_2$ (cm s <sup>-1</sup> )
GC/(Br-)MAQ <sup>1</sup>	0,5	-0,55 ± 0,02	-0,95 ± 0,03	(2,4 ± 1,0)	0,18 ± 0,02	-0,25 ± 0,01	-0,52 ± 0,04	0,016 ± 0,001	0,041 ± 0,001
GC/(Br-)MAQ <sup>2</sup>	1,4	-0,55 ± 0,03	-0,94 ± 0,05	(2,7 ± 1,5)	0,18 ± 0,03	-0,25 ± 0,03	-0,47 ± 0,05	0,018 ± 0,001	0,063 ± 0,004
GC/(Br-)MAQ <sup>3</sup>	1,1	-0,54 ± 0,02	-0,92 ± 0,04	(2,7 ± 1,4)	0,19 ± 0,03	-0,24 ± 0,03	-0,47 ± 0,04	0,020 ± 0,001	0,058 ± 0,003
GC/(Br-)MAQ <sup>4</sup>	1,4	-0,55 ± 0,02	-0,94 ± 0,03	(2,8 ± 1,5)	0,17 ± 0,03	-0,26 ± 0,01	-0,50 ± 0,04	0,015 ± 0,001	0,061 ± 0,005
GC/(Br-)MAQ <sup>5</sup>	1,2	-0,55 ± 0,01	-0,92 ± 0,03	(2,8 ± 1,2)	0,18 ± 0,02	-0,25 ± 0,01	-0,48 ± 0,05	0,013 ± 0,001	0,047 ± 0,003
GC/(Br-)MAQ <sup>6</sup>	1,4	-0,55 ± 0,01	-0,89 ± 0,02	(2,8 ± 1,7)	0,19 ± 0,02	-0,25 ± 0,01	-0,41 ± 0,03	0,016 ± 0,001	0,050 ± 0,001
GC/(Br-)MAQ <sup>7</sup>	1,9	-0,57 ± 0,02	-0,95 ± 0,03	(2,8 ± 1,7)	0,18 ± 0,03	-0,28 ± 0,02	-0,47 ± 0,03	0,014 ± 0,001	0,069 ± 0,003
GC/(Br-)MAQ <sup>8</sup>	1,6	-0,56 ± 0,02	-0,92 ± 0,03	(3,4 ± 1,8)	0,18 ± 0,02	-0,27 ± 0,02	-0,42 ± 0,02	0,015 ± 0,001	0,051 ± 0,002
GC/(Br-)MAQ <sup>9</sup>	1,9	-0,56 ± 0,02	-0,94 ± 0,03	(2,6 ± 1,6)	0,18 ± 0,02	-0,28 ± 0,01	-0,46 ± 0,03	0,013 ± 0,001	0,050 ± 0,004
GC/(Br-)MAQ <sup>10</sup>	2,0	-0,56 ± 0,02	-0,94 ± 0,03	(3,1 ± 1,5)	0,17 ± 0,02	-0,27 ± 0,02	-0,45 ± 0,03	0,016 ± 0,001	0,042 ± 0,001

**Tabel L3.** Hapniku redutseerumise parameetrite keskmised väärtused erineva MAQ pindkontsentratsiooniga GC/(Cl-)MAQ elektroodidel 0,1 M KOH lahuses.

Elektroodi nimetus	$\Gamma_{\text{MAQ}} \times 10^{10}$ (mol cm <sup>-2</sup> )	$E^\circ_{(1)}$ (V)	$E^\circ_{(2)}$ (V)	$10^4 k^0$ (cm s <sup>-1</sup> )	$\alpha$	$\Delta E_{(1)}$ (V)	$\Delta E_{(2)}$ (V)	$k_1 \Gamma_1$ (cm s <sup>-1</sup> )	$k_2 \Gamma_2$ (cm s <sup>-1</sup> )
GC/(Cl-)MAQ <sup>a</sup>	2,2	-0,54 ± 0,02	-0,94 ± 0,05	(2,5 ± 1,7)	0,18 ± 0,04	-0,24 ± 0,03	-0,51 ± 0,06	0,024 ± 0,002	0,091 ± 0,011
GC/(Cl-)MAQ <sup>b</sup>	2,2	-0,55 ± 0,01	-0,91 ± 0,03	(3,1 ± 1,8)	0,19 ± 0,03	-0,25 ± 0,01	-0,47 ± 0,04	0,023 ± 0,003	0,064 ± 0,009
GC/(Cl-)MAQ <sup>c</sup>	1,8	-0,54 ± 0,01	-0,92 ± 0,03	(2,9 ± 1,6)	0,19 ± 0,02	-0,25 ± 0,01	-0,47 ± 0,04	0,024 ± 0,003	0,051 ± 0,006
GC/(Cl-)MAQ <sup>d</sup>	2,4	-0,56 ± 0,01	-0,88 ± 0,01	(4,2 ± 2,5)	0,19 ± 0,02	-0,27 ± 0,01	-0,36 ± 0,04	0,021 ± 0,001	0,059 ± 0,002
GC/(Cl-)MAQ <sup>e</sup>	2,0	-0,56 ± 0,01	-0,87 ± 0,01	(2,7 ± 2,1)	0,19 ± 0,02	-0,26 ± 0,01	-0,36 ± 0,03	0,012 ± 0,001	0,063 ± 0,002
GC/(Cl-)MAQ <sup>f</sup>	2,0	-0,59 ± 0,03	-0,94 ± 0,02	(1,7 ± 1,4)	0,21 ± 0,04	-0,33 ± 0,07	-0,40 ± 0,01	0,015 ± 0,001	0,055 ± 0,002
GC/(Cl-)MAQ <sup>g</sup>	2,1	-0,55 ± 0,02	-0,94 ± 0,05	(2,3 ± 1,3)	0,18 ± 0,03	-0,26 ± 0,03	-0,47 ± 0,05	0,019 ± 0,001	0,064 ± 0,008
GC/(Cl-)MAQ <sup>h</sup>	2,4	-0,54 ± 0,02	-0,95 ± 0,05	(2,3 ± 1,4)	0,18 ± 0,03	-0,25 ± 0,02	-0,50 ± 0,05	0,020 ± 0,001	0,080 ± 0,006

Käesolevas töös ilmunud andmete põhjal on avaldatud kaks artiklit:

1. M. Mooste, E. Kibena, A. Sarapuu, L. Matisen, K. Tammeveski, Oxygen reduction on thick anthraquinone films electrografted to glassy carbon. *J. Electroanal. Chem.*, 702 (2013) 8.
2. M. Mooste, E. Kibena, A. Sarapuu, U. Mäeorg, G. Maia, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on glassy carbon electrodes modified with anthraquinone moieties. *J. Solid State Electrochem.*, 18 (2014) 1725.



## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Marek Mooste (sünnikuupäev: 24. juuli 1990.a)

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

Hapniku redutseerumine paksude antrakinooni kiledega ja metüülantrakinooniga  
modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel,

mille juhendajad on Kaido Tammeveski ja Elo Kibena,

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 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, **29.05.2014**