

Tartu Ülikool  
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond  
Keemia instituut

Piia Ereth Kasatkin

**KATALÜSAATORI KATVUSTIHEDUSE MÕJU HAPNIKU  
REDUTSEERUMISREAKTSIOONILE MODIFITSEERIMATA JA PLAATINAGA  
MODIFITSEERITUD KARBIIDSET PÄRITOLU SÜSINIKMATERJALIL  
LEELISELISES KESKKONNAS**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: Eneli Härk, PhD  
Rutha Jäger, PhD

Tartu 2015

# SISUKORD

SISSEJUHATUS .....	3
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	4
1.1. Prootonvahetusmembraaniga kütuseelement.....	4
1.2. Hapniku redutseerumisreaktsioon vesilahustes .....	5
1.2.1. Hapniku redutseerumine süsinikelektroodidel leeliselistes vesilahustes.....	6
1.2.2. Hapniku redutseerumine plaatinaelektroodidel leeliselistes vesilahustes .....	7
1.3. Pöörleva ketaselektroodi meetod .....	8
1.3.1. Difusioonikineetika seaduspärasused .....	9
1.3.2. Laenguülekanne protsessi kineetika seaduspärasused.....	11
1.4. Tsükliline voltamperomeetria .....	12
2. EKSPERIMENDI METOODIKA.....	15
2.1. C(Mo <sub>2</sub> C)750°C süntees.....	15
2.2. 20%Pt-C(Mo <sub>2</sub> C)750°C süntees.....	15
2.3. Katalüsaatori tindi ja elektroodi valmistamine .....	16
2.4. Elektrokeemiliste mõõtmiste meetodika .....	18
3. TULEMUSED JA ARUTELU .....	20
3.1. Hapniku redutseerumine modifitseerimata süsinikmaterjalidel .....	20
3.2. Hapniku redutseerumine platinaga modifitseeritud süsinikmaterjalidel.....	24
KOKKUVÕTE .....	29
TÄNUAVALDUSED.....	31
KASUTATUD KIRJANDUS .....	32
SUMMARY .....	38
LISAD .....	40

## SISSEJUHATUS

Üha enam otsitakse energia muundamise seadmeid, mis oleksid keskkonnale ohutud ja kasutaksid võimalikult vähe taastumatuid loodusvarasid. Üheks selliseks keemilise energia muundamise seadmeks on prootonvahetusmembraaniga kütuseelement (PEMFC), mille töö käigus ei teki keskkonnale ohtlikke gaase ning mille lähteaineteks on hapnik ja vesinik. PEMFC on paljulubav energiaallikas, mida iseloomustab kõrge energiatihedus ja kasutegur ning mis on seega kasutatav erinevates statsionaarsetes ja portatiivsetes seadmetes. [1-5]

Hapniku redutseerumisreaktsioon (ORR) on PEMFC-i katoodil toimuv reaktsioon, mille aeglus vähendab oluliselt PEMFC-i efektiivsust. Seetõttu kasutatakse PEMFC-des katalüsaatoreid, mis kiirendavad hapniku redutseerumisreaktsiooni ehk vähendavad ORR-i ülepinget. Praeguse tehnoloogia juures on kõige efektiivsemaks osutunud plaatinal ja plaatina sulamitel põhinevad katalüsaatorid [1,3,6-17]. Plaatina leidub looduses vähe ja on seetõttu väga kallis metall. Plaatina asendamiseks oleks küll võimalik kasutada mõnda plaatina grupi metalli, näiteks pallaadiumi [18-22], ruteeniumi [18,23-25], iriidiumi [18,23,26,27] või osmiumi [18,28,29], kuid ka need on looduses vähelevinud. Katalüsaatori puhul on samuti väga olulised kasutatava alusmaterjali omadused [1,30-33], millele plaatina osakesed on sadestatud. Hea alusmaterjal parandab katalüsaatori katalüütilist aktiivsust ja stabiilsust ning tõstab üleüldist kütuseelemendi efektiivsust [1,30-33]. Seetõttu on väga oluline leida sobiv alusmaterjal, mis võimaldaks viia PEMFC-des kasutatavate katalüsaatorite kogused minimaalseks, et ühtlasi väheneks ka vajamineva plaatina kogus. [1,30,34-36]

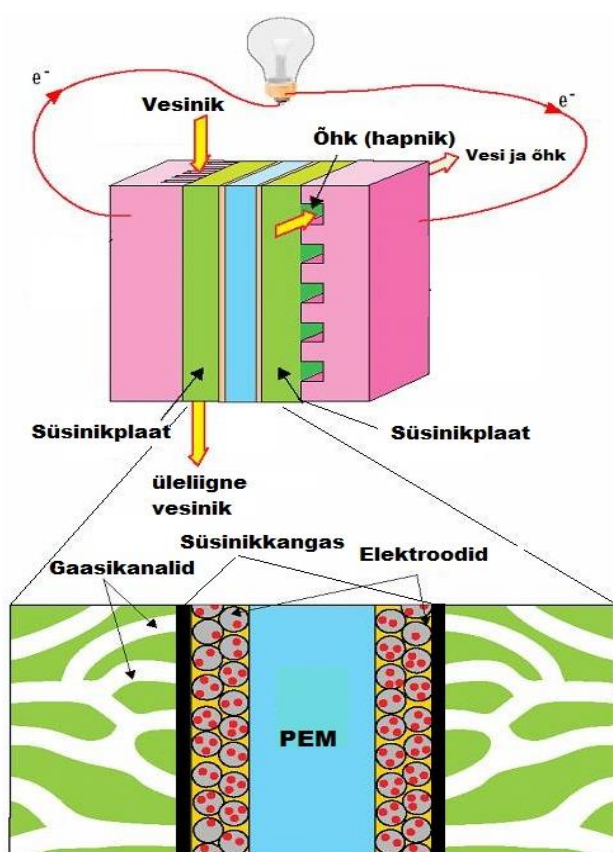
Antud bakalaureusetöös uuriti katalüsaatori katvustiheduse (katalüsaatori mass ühe  $\text{cm}^2$  kohta) mõju hapniku redutseerumise protsessile kasutades plaatinaga modifitseeritud 20%Pt-C( $\text{Mo}_2\text{C}$ )750°C süsinikmaterjali ning võrdluseks kommertsiaalset 20%Pt-VulcanXC72<sup>®</sup> (Fuel Cell Earth) katalüsaatorit (edaspidi vastavalt Pt-C ja Pt-V). Lisaks uuriti hapniku redutseerumist alusmaterjalidena kasutatud modifitseerimata C( $\text{Mo}_2\text{C}$ )750°C ja kommertsiaalsel VulcanXC72<sup>®</sup> (Fuel Cell Earth) (edaspidi C ja Vulcan) süsinikmaterjalil, et hinnata süsinikkandja mõju katalüsaatori katalüütilisele aktiivsusele.

# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1. Prootonvahetusmembraaniga kütuseelement

Kütuselement on vooluallikas, mis muundab keemilise energia elektrienergiaks. Kütuseelemendid jaotatakse kolme suuremasse klassi: madal-, kesk- ja kõrgtemperatuursed kütuseelemendid. Madaltemperatuursete kütuseelementide hulka kuulub prootonvahetusmembraaniga kütuseelement kasutab kütusena vesinikku ja hapnikku [1-6,34].

PEMFC-i keskseks komponendiks on membraanelektroodsüsteem, mis koosneb prootonvahetusmembraanist (PEM), mille kummalegi poole on kantud katalüsaatori kiht, ning gaasikanalitega varustatud süsinikplaatidest (joonis 1 [37]). PEM-i lahutab süsinikplaatidest



Joonis 1. Membraanelektroodsüsteemi skeem [37].

süsinikkangas, mida kasutatakse ühtlase gaasidifusiooni ja tekkiva vee ühtlase jaotuse ning transpordi saavutamiseks katalüsaatori pinnal. Läbi gaasikanalitega varustatud süsinikplaatide juhitakse anoodile vesinik, mis oksüdeeritakse prootoniteks ja vabanevad elektronid, mis liiguvad läbi välise vooluahela katoodile. Prootonid liiguvad katoodile läbi PEM-i, reageerides seal redutseerunud hapnikuga ja moodustades vee. Lisaks elektrienergiale ja veele tekib PEMFC-i töötamisel ka soojus. Kirjeldatud membraanelektroodsüsteemi nimetatakse ka PEMFC-i ühikrakuks. [2-6]

PEMFC-i ühikraku, ühtlasi vesiniku ja hapniku vahelise elektrokeemilise reaktsiooni, maksimaalne teoreetiline

potentsiaal on 1,229 V [38-40]. Reaalsete töötavate PEMFC-de potentsiaal jääb tüüpiliselt 0,5 V ja 1,0 V vahele, mis on tingitud vesiniku oksüdeerumise ja hapniku redutseerumise reaktsioonide ülepingetest, raku esinevast oomilisest pingelangusest ning massitranspordi

protsesside aeglusest. PEMFC-i kasutegur sõltub oluliselt kasutatavast katalüsaatorist ja jääb enamasti vahemikku 45-60%. [2,35]

PEMFC leiab kasutust nii statsionaarsetes kui ka kaasaskantavates seadmetes [1-6,35,36,39]. Võrreldes teiste vooluallikatega on PEMFC-i eelisteks kõrge efektiivsus, vabalt liikuvate osade puudumine (vähene kulumine) ning madal müratase. Kõige tähtsamaks eeliseks on aga emissiooni puudumine – PEMFC-i töö käigus ei teki keskkonnale ohtlikke gaase nagu  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$  või  $\text{CO}$ . [1,2,5,6,35,36]

Peamiseks PEMFC-i puuduseks on kõrge hind, mistõttu ei ole PEMFC veel väga massilises kasutuses. PEMFC-de tootmisel on suurimaks kuluallikaks katalüsaator, mis moodustab tootmiskuludest ligi 46% [41]. Katalüsaatori kõrge hinna põhjuseks on eelkõige suur väärismetalli (tüüpiliselt plaatina) sisaldus [1-6,34-36,39,41]. Katalüsaatori hinna alandamiseks on kolm võimalust: väärismetallil (näiteks plaatinal) põhineva katalüsaatori aktiivsuse tõstmine, näiteks kasutades väärismetalli asemel sulamit; odavama, näiteks mitteväärismetallil põhineva, katalüsaatori väljaarendamine ja kaudsemad meetodid, näiteks oomiliste või massiülekanne takistuste poolt limiteeritud protsesside optimeerimine [1-6,34-36,39].

## **1.2. Hapniku redutseerumisreaktsioon vesilahustes**

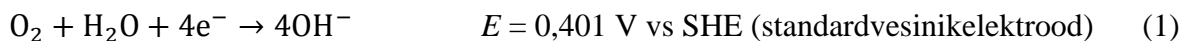
Hapniku redutseerumine on prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendi katoodil toimuv reaktsioon. Võrreldes vesiniku oksüdeerumisreaktsiooniga PEMFC-i anoodil, on hapniku redutseerumisreaktsioon oluliselt kõrgema ülepingega (~25 mV vs ~300 mV) [12]. Ülepinget on võimalik katalüsaatori abil alandada. Kõige levinumateks katalüsaatoriteks on tänapäeval plaatinal põhinevad katalüsaatorid, kuid uuritakse ka mitmesuguseid alternatiivseid katalüsaatoreid: mitteväärismetallid, väärismetallid ja nende sulamid, süsinikmaterjalid, kinoonid ja nende derivaadid, siirdemetallide kalkogeenid ning karbiidid [13,15-18,22-33, 35,36,40,42-49].

Olenevalt kasutatavast katalüsaatorist, toimub vesilahustes hapniku redutseerumine nelja- või kaheelektroonse protsessina. Neljaelektroonse protsessi puhul, mis võib toimuda ka kahes järjestikuses etapis (2+2-elektroonne protsess), redutseerub hapnik veeks (leeliselises keskkonnas hüdroksiidiooniks). Kaheelektroonse protsessi korral redutseerub hapnik vesinikperoksiidiks (vesinikperoksiidiooniks), mis võib edasi redutseeruda veeks, laguneda

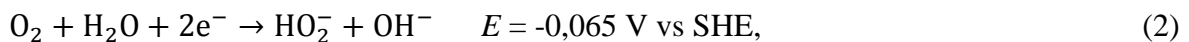
elektroodi pinnal või desorbeeruda elektrolüüdi lahusesse. Aprotoonsetes mittevesilahustes on võimalik ka üheelektroonne protsess, mille käigus hapnik redutseerub superoksiidiooniks. [30,40]

Käesolevas töös uuriti hapniku redutseerumist leeliselises vesilahuses ja seetõttu on järgnevad reaktsioonid esitatud leeliselise keskkonna jaoks.

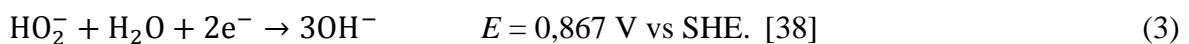
Neljaelektroonsel hapniku redutseerumisel tekib hüdroksiidioon:



Kaheelektroonse hapniku redutseerumise mehhanismi korral tekib vesinikperoksiidioon:



mis võib edasi redutseeruda hüdroksiidiooniks:



Kui reaktsioonile 2 järgneb reaktsioon 3, on tegu 2+2-elektroonse protsessiga, mis summaarselt on võrdne reaktsiooniga 1, kuid toimub kahes kaheelektroonses etapis. [30,38,40,42,44]

### 1.2.1. Hapniku redutseerumine süsinikelektroodidel leeliselistes vesilahustes

Süsinikmaterjalid omavad vesikeskkonnas katalüütilist aktiivsust ORR-i suhtes. Olenevalt süsiniku tüübist (grafiit, klaassüsinik, aktiveeritud süsinik, süsiniknanotorud) ja vesilahuse pH-st on konkreetne reaktsioonimehhanism ning süsiniku aktiivsus katalüsaatorina väga erinev. [13,30,32,38,40,42,44,50-52]

Klaassüsinikul toimub hapniku redutseerumine summaarselt kaheelektroonse protsessina, mille mehhanism on esitatav järgmiste võrranditega [40]:

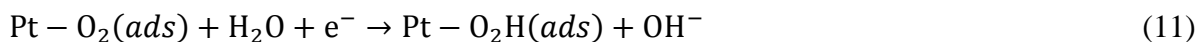




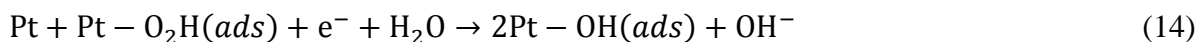
Kiirust limiteeriv etapp oleneb vesilahuse pH-st. Kui  $\text{pH} > 10$ , on kiirust limiteerivaks reaktsiooniks reaktsioon 6, kui  $\text{pH} < 10$ , siis reaktsioon 5. [40]

### 1.2.2. Hapniku redutseerumine plaatinaelektroodidel leeliselistes vesilahustes

Hapniku redutseerumisreaktsiooni on enim uuritud plaatina monokristalli tahkudel [9,14, 53-58]. ORR toimub plaatal peamiselt neljalektroonse protsessina (reaktsioon 1) järgneva skeemi alusel [30]:



või järgnevad reaktsioonile 11 järgnevad etapid:

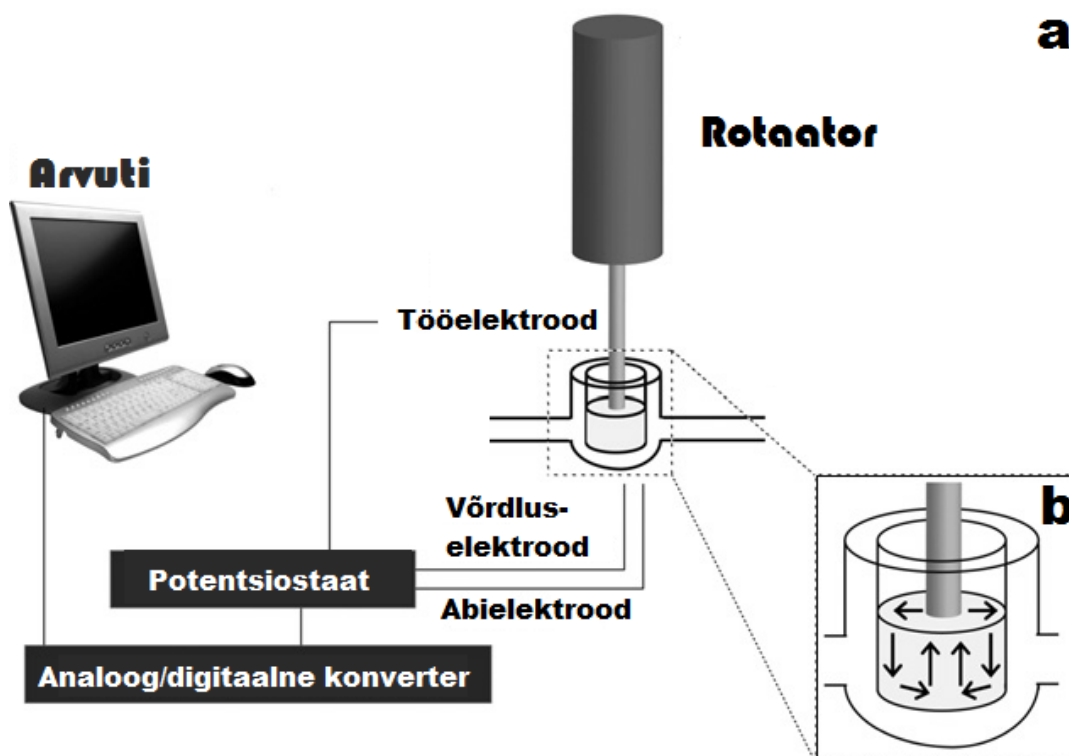


Hapniku redutseerumise mehhanism plaatal on küllaltki keeruline. Kirjanduses on toodud, et tüüpiliselt on esimeseks etapiks hapniku adsorptsioon plaatina osakese pinnal (reaktsioon 10). Seejärel toimub leeliselistes vesilahustes hapniku redutseerumine kas neljalektroonse protsessina hüdrosiidiooniks (reaktsioonid 11 ja 14-15) või kaheetapilise 2+2-elektroonse protsessina, kus esimeses etapis redutseerub hapnik vesinikperoksiidiooniks (reaktsioonid

11-13), millele järgneb selle redutseerumine hüdroksiidiooniks. Enamasti on plaatal neljaelektroonne hapniku redutseerumine domineeriv, kaheelektroonset protsessi (reaktsioonid 11-13) toimub väga vähe ning ka sellest läheb enamuse üle 2+2-elektroonseks protsessiks, mille tulemiks on vesi. Esimese elektroni ülekannet (reaktsioon 11), mille käigus tekib vaheühend  $\text{Pt-O}_2\text{H(ads)}$ , loetakse ORR-i kiirust limiteerivaks etapiks. [30,56-58]

### 1.3. Pöörleva ketaselektroodi meetod

Pöörleva ketaselektroodi meetod [30,40,59] on elektrokeemiliste reaktsioonide, sealhulgas ORR-i, mehhanismi ja kineetika uurimisel väga laialt levinud [7-12,17,21,22,25,30,32,35,42,47,53]. Ketaselektrood on polütetrafluoroetüleen (tefloni) või mõne muu isolaatormaterjaliga ümbritsetud silindrikujuline elektrood, mille ots on elektroodi töötavaks pinnaks. Elektrood on ühenduses rotaatoriga, mille abil on võimalik elektrood ümber oma telje pöörlema panna. Elektroodina kasutatakse klaassüsinikku, grafiiti või väärismetalle nagu plaatina või kuld. Pöörleva ketaselektroodi mõõtesüsteemi skeem on toodud joonisel 2a. [30,60]



Joonis 2. a) pöörleva ketaselektroodi mõõtesüsteem; b) elektroodi pöörlemist ja lahuse liikumist illustreeriv skeem [59].



Elektroodi pind on kontaktis elektrolüüdi lahusega. Elektroodi pöörlemisel liigub elektrolüüdi lahus paralleelselt elektroodi pinnaga pöörlemisteljest eemale, samal ajal liigub uus kogus lahust elektroodi alt tema pöörlemistelje sihis elektroodi pinna suunas (joonis 2b). [30,60,59]

Lahuse voolamiskiirus muutub koos kaugusega elektroodi pinnast. Kehtib seaduspärasus: mida kaugemal elektroodi pinnast, seda suurem on lahuse voolamiskiirus elektroodi suhtes. Mingil kaugusel  $\delta_o$  elektroodi pinnast saavutab lahuse voolamiskiirus konstantse väärtuse, st edasisel elektroodist kaugenemisel lahuse voolamiskiirus enam ei muutu. Suurust  $\delta_o$  nimetatakse difusioonikihi paksuseks. [30,60]

### 1.3.1. Difusioonikineetika seaduspärasused

Elektroodi pinna lähedases kihis toimub samaaegselt kolm protsessi: difusioon, konvektsioon ja migratsioon. Hapniku redutseerumise uurimisel osutuvad oluliseks vaid difusioon ja konvektsioon, sest migratsiooni, mis iseloomustab laetud osakese liikumist elektriväljas, võib lahustunud hapniku kui neutraalse molekuli korral arvestamata jätta ja seetõttu järgnevas tuletuskäigus seda ei käsitleta. [30]

Mida lähemal elektroodi pinnale, seda suurem on difusiooni osakaal massiülekanedes ning seda väiksem on reagenti (näiteks hapniku) kontsentratsioon. Lähtuvalt Faraday seadusest saab difusioonivoolutiheduse avaldada järgnevalt:

$$j = nFD_o \frac{c_o^o - c_o^s}{\delta_o}, \quad (16)$$

kus  $n$  on üleminevate elektronide arv,  $F$  Faraday konstant,  $D_o$  hapniku difusioonikoefitsent,  $C_o^o$  hapniku kontsentratsioon elektrolüüdi lahuses,  $C_o^s$  hapniku kontsentratsioon elektroodi pinnal ning  $\delta_o$  difusioonikihi paksus. [30,60,61]

Kui hapniku kontsentratsioon elektroodi pinnal läheneb nullile, saavutab difusioonivoolutihedus maksimaalse väärtuse. Seda nimetatakse piiriliseks difusioonivoolutiheduseks  $j_d$  ning see avaldub:

$$j_d = nFD_o \frac{c_o^o}{\delta_o}. \quad [30,60,61] \quad (17)$$

Lahuse liikumist elektroodi pinna lähedal kirjeldavad hüdrodünaamika võrrandid, millest lahuse voolamiskiirus on avaldatav võrrandiga:

$$v_x = -0,51\omega^{3/2}\vartheta^{-1/2}x^2, \quad (18)$$

kus  $v_x$  on lahuse voolamiskiirus  $x$  suunas (elektroodi pinnaga risti),  $\omega$  on elektroodi pöörlemiskiirus,  $\vartheta$  lahuse kinemaatiline viskoossus ning  $x$  kaugus elektroodi pinnast. Elektroodi geomeetrisest sümmeetriast tuleneb, et hapniku kontsentratsioon elektroodi pinna lähedases kihis sõltub ainult  $x$  koordinaadist. Difusioonist tingitud hapniku kontsentratsiooni ( $C_O$ ) muutus ajas avaldub Fick'i II seaduse kohaselt sel juhul järgnevalt:

$$\left(\frac{\partial C_O}{\partial t}\right)_{\text{difusioon}} = D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} \quad (19)$$

ning konvektsioonist tingitud hapniku kontsentratsiooni muutus elektroodi pinnal:

$$\left(\frac{\partial C_O}{\partial t}\right)_{\text{konvektsioon}} = v_x \frac{\partial C_O}{\partial x}. \quad (20)$$

Statsionaarses olekus, kui hapniku kontsentratsioon elektroodi pinnal on ligilähedane nulliga ja tema kontsentratsioonijaotus elektroodi pinna lähedases kihis enam ajas ei muutu, saavad difusiooni ja konvektsiooni protsesside kiirused võrdseks:

$$\left(\frac{\partial C_O}{\partial t}\right)_{\text{difusioon}} - \left(\frac{\partial C_O}{\partial t}\right)_{\text{konvektsioon}} = 0, \quad (21)$$

ehk

$$D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} = v_x \frac{\partial C_O}{\partial x}. \quad [30,60,61] \quad (22)$$

Asendades võrrandi 18 võrrandisse 22 saame:

$$\frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} = -\frac{0,51x^2}{D_O\omega^{-3/2}\vartheta^{1/2}} \left(\frac{\partial C_O}{\partial x}\right). \quad (23)$$

Lahendades võrrandi 23 tingimusel  $x = 0$ , saame:

$$\left(\frac{\partial C_O}{\partial x}\right)_{x=0} = 1,1193 C_O^0 \left(\frac{3D_O \omega^{-3/2} \vartheta^{1/2}}{0,51}\right)^{-1/3}. \quad (24)$$

Asendades võrrandi 24 võrrandisse 17, saadakse piirilise difusioonivoolutiheduse võrrand:

$$j_d = 0,62nFD_O^{2/3} \omega^{1/2} \vartheta^{-1/6} C_O^0. \quad (25)$$

Antud võrrandit tuntakse Levichi võrrandina. [30,60,61]

Kui massiülekanne on reaktsiooni kiirust limiteeriv staadium, kehtib Levichi võrrand (võrrand 25) ehk  $j_d$ ,  $\omega^{1/2}$  sõltuvus on lineaarne.  $j_d$ ,  $\omega^{1/2}$  sõltuvuse tõusust ( $0,62nFD_O^{2/3} \vartheta^{-1/6} C_O^0$ ) on võimalik arvutada erinevad parameetreid, näiteks  $n$ ,  $D_O$ ,  $\vartheta$  ja  $C_O^0$ . [30,60,61]

Hapniku redutseerumise korral kasutatakse katalüsaatori katalüütilise aktiivsuse hindamiseks tihti poollainepotentsiaali ( $E_{1/2}$ ) ehk elektroodi potentsiaali, mille korral voolutiheduse väärtus saab võrdseks poolega piirilise difusioonivoolutiheduse väärtusest. Mida positiivsem on  $E_{1/2}$ , seda katalüütiliselt aktiivsem on katalüsaator. [30]

### 1.3.2. Laenguülekanne protsessi kineetika seaduspärasused

Juhul kui hapniku redutseerumisel on massiülekanne kiire, saab limiteerivaks laenguülekanne protsessi kiirus. Mõõdetud voolutihedus on avaldatav Koutecky-Levichi võrrandiga [30,60]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0,62nFD_O^{2/3} \omega^{1/2} \vartheta^{-1/6} C_O^0}, \quad (26)$$

kus  $j$  on mõõdetud voolust arvatud voolutihedus ning  $j_k$  on laenguülekandest tingitud voolutiheduse kineetiline komponent, mis avaldub katoodsuunalise protsessi korral Butler-Volmeri võrrandiga:

$$j_k = j_0 e^{\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right)}, \quad (27)$$

kus  $j_0$  on vahetusvoolutihedus, mis vastab reaktsiooni tasakaaluolekule (päri- ja vastassuunalise reaktsiooni kiirused on võrdsed),  $\alpha$  on elektronide ülekandekoeffitsent,  $n$  üleminevate elektronide arv ja  $\eta$  reaktsiooni ülepinge. [30,60]

$j^{-1}$ ,  $\omega^{-1/2}$  lineaarse sõltuvuse vabaliikmest saab leida  $j_k$  väärtuse. Samuti saab antud sirge tõusust  $\frac{1}{0,62nFD_0^{2/3}\vartheta^{-1/6}C_0^0}$  arvutada erinevaid elektrokeemilisi parameetreid. Leides  $j_k$  väärtused erinevatel elektroodipotentsiaalidel, saab koostada  $E$ ,  $\ln j_k$  sõltuvuse, mille tõusust on võimalik arvutada üleminevate elektronide arvu  $n$  ja elektronide ülekandekoefitsendi  $\alpha$  väärtust. Antud sõltuvuse vabaliikmest on võimalik leida vahetusvoolutiheduse  $j_0$  väärtus. [30,60]

Reaktsiooni ülepingsiks  $\eta$  nimetatakse voolu all oleva elektroodi potentsiaali nihet sama elektroodi tasakaalupotentsiaali suhtes, mis on tingitud elektrokeemilise reaktsiooni aeglusest ehk ülepingest, mis avaldub:

$$\eta = E - E_t, \quad (28)$$

kus  $E$  on elektroodi potentsiaal ning  $E_t$  elektroodi tasakaalupotentsiaal. Ülepinge sõltub eelkõige elektroodiprotsessi iseloomust. Pöörduvate protsesside korral on ülepinge väga väike. [61,62]

Julius Tafel tuletas 1905. aastal ülepinge  $\eta$  ja voolutiheduse  $j$  vahelise empiirilise võrrandi:

$$\eta = a + b \log j, \quad (29)$$

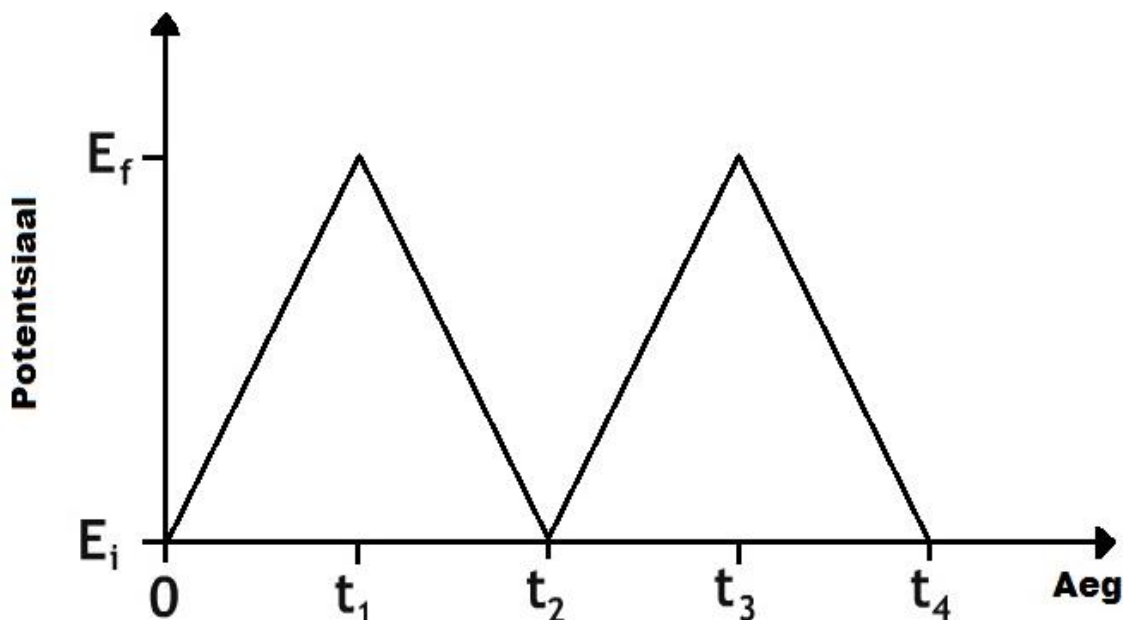
kus  $a$  ja  $b$  on katseliselt määratud konstandid. Piirkonnas, kus  $\eta$ ,  $\log j$  sõltuvus on lineaarne, on võimalik selle sirge tõusust leida erinevaid kineetilisi parameetreid. [61,62]

#### 1.4. Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria (CV) on laialtkasutatav meetod elektrokeemiliste reaktsioonide kvalitatiivseks ja poolkvantitatiivseks uurimiseks. Tsüklilise voltamperomeetria abil saab informatsiooni redoksreaktsioonide termodünaamika, heterogeensete reaktsioonide kineetika ja adsorptsiooniprotsesside kohta. [61,63-65]

Tsüklilise voltamperomeetria meetodi rakendamisel polariseeritakse tööelektroodi, st muudetakse potentsiaali töö- ja võrdluselektroodi vahel ning mõõdetakse voolutugevust töö- ja abielektroodi vahel. Tööelektroodi potentsiaali muudetakse kasutades kolmnurkset

potentsiaaliprogrammi, kus potentsiaal kasvab algväärtuselt  $E_i$  lineaarselt maksimaalse väärtuseni  $E_f$  ning seejärel langeb lineaarselt tagasi algväärtuseni konstantsel laotuskiirusel (joonis 3). Lõpptulemusena saadakse mõõdetud voolutiheduse ja rakendatud potentsiaali sõltuvused, mida nimetatakse tsüklilisteks voltamperogrammideks. Tsüklilisel voltamperogrammil esinevad voolutiheduse maksimumid, mida nimetatakse voolutiheduse piikideks ja mis kirjeldavad toimuvaid elektrokeemilisi reaktsioone. Piikide kõrgus ja laius oleneb uuritava reaktsiooni pöörduvusest, elektroodi potentsiaali laotuskiirusest, elektrolüüdi kontsentratsioonist ja elektroodi materjalist, seega sobib CV meetod ka protsesside poolkvantitatiivseks iseloomustamiseks. [61,63]



Joonis 3. Potentsiaali sõltuvus ajast kolmnurkse potentsiaaliprogrammi korral.

Juhul kui redoksreaktsiooni käigus ei esine lähteainete või produktide adsorptsiooni elektroodi pinnale, kirjeldavad reaktsiooni Faraday seadused. See tähendab, et mõõdetud laenguhulk on proportsionaalne reageerinud reagenti moolide arvuga. Juhul kui laenguülekande protsessi kiirused päri- ja vastassuunas on võrdsed, on tegemist pöörduva reaktsiooniga, mille korral anood- ja katoosunaal esinevad piigid on üksteisest eraldatud potentsiaalide vahe võrra ( $E_p^{ox} - E_p^{red}$ ), mis on avaldatav võrrandiga:

$$|E_p^{ox} - E_p^{red}| = 2,218 \frac{RT}{nF} = \frac{59}{n}, \quad (30)$$

kus  $E_p^{ox}$  ja  $E_p^{red}$  on vastavalt uuritava oksüdeerumis- ja redutseerumisreaktsiooni piigi potentsiaalid,  $R$  universaalne gaasikonstant ning  $T$  temperatuur. Voolutiheduse väärtus piigi potentsiaalil avaldub Randles-Sevciki võrrandiga:

$$j_p = 2,69 * 10^5 n^{3/2} D_o^{1/2} C_o^0 \nu^{1/2}, \quad (31)$$

kus  $\nu$  on elektroodi potentsiaali laotuskiirus. Voolutiheduse väärtus piigi potentsiaalil (piigi kõrgus) suureneb laotuskiiruse kasvades. Kui konkreetse süsteemi korral on  $n$ ,  $D_o$  ja  $C_o^0$  konstantsed, siis difusioonlimiteeritud protsessi korral sõltub  $j_p$  lineaarselt laotuskiiruse ruutjuurest. [61,63]

## 2. EKSPERIMENDI METOODIKA

### 2.1. C(Mo<sub>2</sub>C)750°C süntees

Katalüsaatori valmistamisel kasutati süsinikkandjana molübdeenkarbiidist kloreerimise teel sünteesitud mikromesopoorset süsinikku (C(Mo<sub>2</sub>C)750°C) [7-10,12,42,50]. Molübdeenkarbiid (Mo<sub>2</sub>C,  $\rho = 9,12 \text{ g cm}^{-3}$ , -325 mesh, Sigma-Aldrich) asetati toruahjus olevasse kvartstorus asuvasse kvartsist kandjasse. Õhujääkide eemaldamiseks reaktsioonikeskkonnast küllastati seda eelnevalt argooniga voolukiirusel 500 ml min<sup>-1</sup>. Reaktsioonitemperatuuril (750 °C) juhiti läbi kvartstoru 4,5 h jooksul kloori (Linde AGA, 99,9999%) voolukiirusel 50 ml min<sup>-1</sup>. Reaktsiooni kirjeldab lihtsustatult võrrand:



Reaktsiooni käigus moodustunud MoCl<sub>5</sub> juhiti reaktsioonikeskkonnast välja reageerimata kloori voolus. Reaktsiooni lõppedes juhiti reaktsioonikeskkonnast aeglasel voolukiirusel läbi argooni, et eemaldada üleliigse kloori ning võimalike gaasiliste kõrvalproduktide jäägid. Saadud süsinikku töödeldi täiendavalt H<sub>2</sub>/He (1:4) seguga 800 °C juures poolteist tundi, et saada võimalikult puhas süsinik, mis ei sisaldaks kloori, kloriide ega ka hapnikku sisaldavaid funktsionaalseid rühmi süsiniku pinnal. [7-10,12,42,50-53]

### 2.2. 20%Pt-C(Mo<sub>2</sub>C)750°C süntees

20%Pt-C(Mo<sub>2</sub>C)750°C [7,8,10,12,17,42] (edaspidi Pt-C) sünteesiks modifitseeriti punktis 2.1 kirjeldatud meetodil saadud süsinikku platinaga, kasutades naatriumboorhüdriidiga redutseerimise meetodit [43]. Lõpp-produktis oli plaatina sisaldus 20% kogu katalüsaatori massist. Pt sadestamiseks lahustati vajalik kogus H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>×6H<sub>2</sub>O (Alfa Aesar, 99,9%) 400 ml-s Milli-Q<sup>+</sup> (18,2 MΩ cm) vees. Saadi helekollase värvusega vesilahus, milles metalli ionide kontsentratsioon oli ~2,0 mM. Lahust segati magnetsegajal temperatuuril 22±1 °C ühe tunni jooksul. Vajalik kogus süsinikku segati mõne ml-i Milli-Q<sup>+</sup> veega ja saadud suspensioon lisati eelnevalt valmistatud ~2,0 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> vesilahusele. Seejärel viidi eelnevalt valmistatud segu ~0,5 ml-i 20% NaOH vesilahuse lisamisega aluseliseks (pH ~ 8). NaBH<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich) lahus valmistati sobiliku hulga NaBH<sub>4</sub> lahustamisel 10 ml Milli-Q<sup>+</sup> vees ning seejärel lisati tilkhaaval H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ja süsiniku segule. Reaktsioonisegu segati magnetsegajal kaks tundi ja jäeti üleöö

settima. Järgmisel päeval katalüsaator filtreeriti kasutades vaakumpumpa, loputati põhjalikult Milli-Q<sup>+</sup> veega ja kuivatati seejärel kuivatusahjus 80 °C juures. [7,8,10,12,17,42,43]

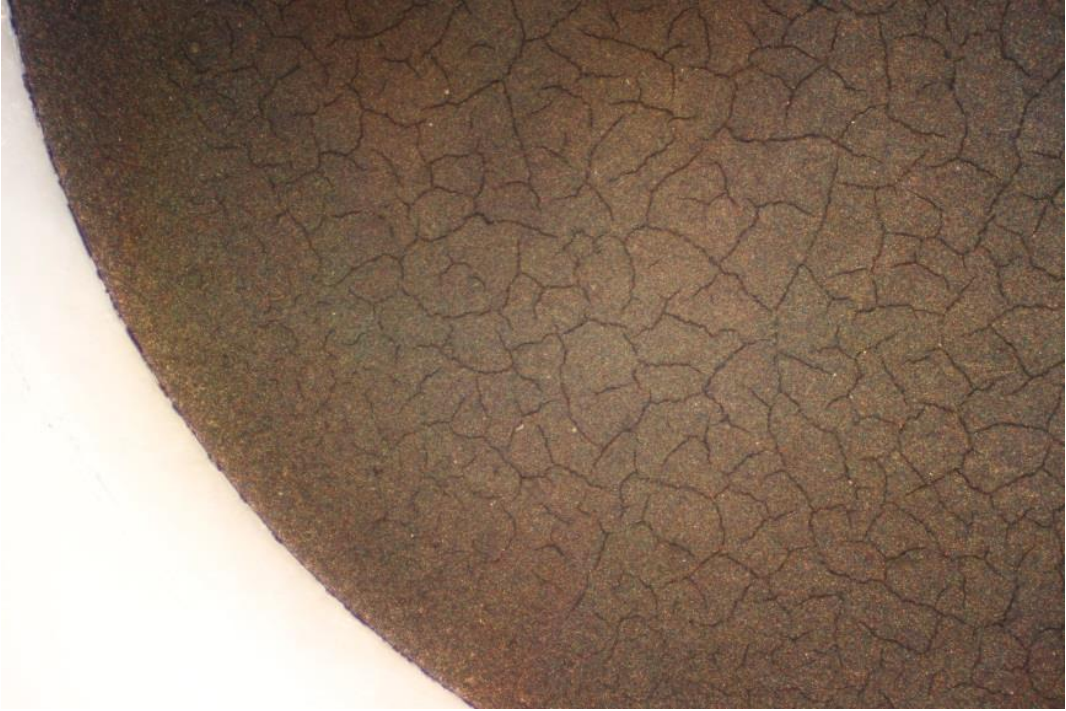
### **2.3. Katalüsaatori tindi ja elektroodi valmistamine**

Katalüsaatori suspensioon (nn tint) valmistati platinaga modifitseeritud või modifitseerimata süsiniku pulbrist, isopropanoolist (Sigma-Aldrich, >99%), Milli-Q<sup>+</sup> veest ja Nafion<sup>®</sup> 117 lahusest (Sigma-Aldrich, Aldrich Chemistry, ~5%). Vajalikule kogusele uuritava katalüsaatori pulbrile lisati isopropanooli ja Milli-Q<sup>+</sup> vett. Saadud suspensioonile lisati Nafion<sup>®</sup> 117 lahust 5% katalüsaatori massist. Saadud segu töödeldi 1 tunni jooksul ultrahelivannis ühtlase suspensiooni saamiseni. [7,8,10,12,42]

Vastavalt soovitud katalüsaatori katvustihedusele (0,1, 0,2, 0,4 või 1,0 mg cm<sup>-2</sup>) varieeriti katalüsaatori tindi valmistamisel Milli-Q<sup>+</sup> vee ja isopropanooli koguseid. Saavutamaks katalüsaatori katvustihedust 1,0 mg cm<sup>-2</sup>, lisati tindi valmistamisel võrdse katalüsaatori koguse kohta 10 korda vähem Milli-Q<sup>+</sup> vett ja isopropanooli, võrreldes 0,1 mg cm<sup>-2</sup> katvustiheduse saamiseks valmistatud tindiga. Katalüsaatori katvustiheduse viga oli kuni 20%. [10]

Uuritavate katalüsaatorite aluspinnana kasutatav klaassüsinikelektrood (Pine Instrumental Company) poleeriti dispergeeritud alumiiniumoksiidi pulbriga (osakese suurus ~0,05 µm, Buehler) ja loputati Milli-Q<sup>+</sup> veega. Alumiiniumoksiidi jääkide eemaldamiseks töödeldi elektroodi ultrahelivanni asetatud Milli-Q<sup>+</sup> veega täidetud klaasanumas. Elektroodil lasti õhu käes kuivada. Seejärel kaeti elektrood katalüsaatorist valmistatud tindiga ning jäeti kuivama. Elektroodi katmiseks vajaliku katalüsaatori tindi ruumala hoiti konstantsena (9 µl). Optilise mikroskoobiga elektroodidest tehtud piltidelt veenduti, et elektroodid olid kõikide katvustiheduste juures katalüsaatoriga korralikult kaetud (joonised 4 ja 5). [7,8,10,12,42]





Joonis 4. Optilise mikroskoobiga tehtud pilt Pt-V katalüsaatorist katvustihedusel  $1,0 \text{ mg cm}^{-2}$  klaassüsinikelektroodil.



Joonis 5. Optilise mikroskoobiga tehtud pilt Pt-V katalüsaatorist katvustihedusel  $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$  klaassüsinikelektroodil.

## 2.4. Elektrokeemiliste mõõtmiste metoodika

Elektrokeemilised mõõtmised teostati 150 cm<sup>3</sup> viiekaelalises klaasist mõõterakus [5,7-10, 12,14,17,31,42,44,66], kasutades kolmeelektroodset süsteemi, mis koosnes töö-, abi- ja



Joonis 6. Elektrokeemiliste mõõtmiste mõõtesüsteem.

võrdluselektroodist. Tööelektroodiks oli teflonisse pressitud klaassüsiniksilinder (diameeter 5 mm, ristlõike pindala 0,196 cm<sup>2</sup>, Pine Instrumental Company), mis kaeti katalüsaatori kihiga (ptk 2.3). Võrdluselektroodina kasutati Hg|HgO elektroodi 0,1 M KOH lahuses (0,171 V vs SHE) ning kõik käesolevas töös toodud potentsiaalide väärtused on esitatud antud võrdluselektroodi suhtes.

Võrdluselektrood oli rakuga ühendatud Luggini kapillaari kaudu, mille ots asus tööelektroodile võimalikult lähedal. Abielektroodina kasutati suure pindalaga (~60 cm<sup>2</sup>) platinavõrku. [7,8,10,12,17,42,44]

Kõigi katses kasutatavate klaasnõude, sealhulgas mõõteraku, pesemiseks kasutati 80 °C-ni kuumutatud kontsentreeritud väävelhapet (Sigma-Aldrich, 95,0-97,0%), millele lisati mõni milliliiter vesinikperoksiidi (Sigma-Aldrich, puriss. p.a., ACS reagent, 30%). Klaasnõud täideti eelnevalt kuumutatud happe ja peroksiidi seguga ning lasti jahtuda ligikaudu labori temperatuurini. Nõud, mõõterakk ja kõik selle osad loputati esmalt demineraliseeritud veega ning seejärel Milli-Q<sup>+</sup> veega. Nõud kuivatati kuivatuskapis, mõõterakk täideti Milli-Q<sup>+</sup> veega ning jäeti korgiga kaetult mõõtmiste alguseni seisma. [7,8,10,12,17,42,44]

Elektrokeemiliste mõõtmiste läbiviimiseks eemaldati mõõterakust Milli-Q<sup>+</sup> vesi ning loputati väikese koguse 0,1 M foonelektrolüüdi lahusega, mis valmistati tahke kaaliumhüdrosiidi (KOH, Sigma-Aldrich, 99,99%) lahustamisel Milli-Q<sup>+</sup> vees. Seejärel täideti Luggini kapillaar ja mõõterakk foonelektrolüüdi vesilahusega. Enne elektrokeemiliste mõõtmiste alustamist küllastati rakus olevat foonelektrolüüdi vesilahust argooniga (Linde AGA, 99,9999%) ja mõõdeti tsüklilised voltamperogrammide elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s<sup>-1</sup> ning pöörlemiskiirusel 800 p min<sup>-1</sup> kuni voolutiheduse väärtuste stabiliseerumiseni. Seejärel korrati

sama protseduuri hapnikuga küllastatud foonelektrolüüdi vesilahuses (Linde AGA, puhtus 5.0), argooniga küllastatud foonelektrolüüdi vesilahuses ning uuesti hapnikuga küllastatud lahuses. Elektrokeemilised mõõtmised teostati esmalt hapnikuga küllastatud süsteemis ning seejärel argooniga küllastatud süsteemis. [7,8,10,12,17,42,44]

Pöörleva ketaselektroodi meetodil mõõdeti voolutiheduse ja elektroodi potentsiaali sõltuvused potentsiaalide vahemikus  $-0,55 \text{ V} < E < 0,31 \text{ V}$  (vs  $\text{Hg|HgO|0,1M KOH}$ ) elektroodi potentsiaali laotuskiirusel  $10 \text{ mV s}^{-1}$  erinevatel tööelektroodi pöörlemiskiirustel (0, 500, 800, 1000, 1500, 2000, 2500 ja  $3000 \text{ p min}^{-1}$ ) ning küllastavat gaasi läbi lahuse juhtides. Mõõtmisi alustati ja mõõtmised lõpetati registreerides polarisatsioonikõver pöörlemiskiirusel  $3000 \text{ p min}^{-1}$ , et kontrollida katalüsaatori stabiilsust ajas. [7,8,10,12,17,42,44]

Tsüklilise voltamperomeetria meetodil mõõdeti voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaali laotuskiirusest potentsiaalide vahemikus  $-0,55 \text{ V} < E < 0,31 \text{ V}$  (vs  $\text{Hg|HgO|0,1M KOH}$ ) laotuskiirusel 5, 10, 20, 30, 50, 70, 100, 150 ja  $200 \text{ mV s}^{-1}$  seisval elektroodil, juhtides küllastavat gaasi üle lahuse pinna. Iga kord enne uue laotuskiiruse rakendamist küllastati lahus gaasi läbi lahuse juhtides, et taastada gaasi küllastuskontsentratsioon. Mõõtmiste alguses ja lõpus registreeriti voltamperogramm elektroodi potentsiaali laotuskiirusel  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , et kontrollida katalüsaatori stabiilsust ajas. [7,8,10,12,42]

Kõikide uuritud süsteemide korral (katalüsaator x katvustihedusel y) teostati elektrokeemilised mõõtmised vähemalt nelja elektroodiga. Metoodika ja mõõtettingimused olid kõikide elektroodide puhul identsed. Katsed olid reprodutseeritavad, katsevigajäi vahemikku 2-6%. Kõik töös läbi viidud mõõtmised teostati temperatuuril  $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . [10]

Mõõtmised teostati Pine rotaatori (Pine Instrumental Company) ja Gamry Reference 600™ (Gamry Instruments) potentsiostaadi abil. Eksperimente juhiti Gamry Instruments Framework tarkvaraga.

### 3. TULEMUSED JA ARUTELU

#### 3.1. Hapniku redutseerumine modifitseerimata süsinikmaterjalidel

Esmalt uuriti hapniku redutseerumise kineetikat ja selle sõltuvust katalüsaatori katvustihedusest modifitseerimata C(Mo<sub>2</sub>C)750°C ja kommertsiaalsel VulcanXC72<sup>®</sup> (Fuel Cell Earth) süsinikmaterjalil (edaspidi C ja Vulcan) [42]. Mõlema katalüsaatori korral valmistati elektrodid katvustihedusega 0,1, 0,2, 0,4 ja 1,0 mg cm<sup>-2</sup> ning elektrokeemilisi mõõtmisi korral igal katvustihedusel vähemalt neli korda. Esitatud voolutiheduse elektroodi potentsiaalset ( $j_c$ ,  $E$ ) sõltuvused on parandatud argooniga (Ar) küllastatud foonelektrolüüdi keskkonnas mõõdetud voolutiheduste ja oomilise pingelanguse suhtes ( $R_{el} = 37 \Omega$ , mõõdetud impedantspektroskoopilisel meetodil [7,8,10,12]).

Joonisel 7 on esitatud pöörleva ketaselektroodi meetodil katoodsuunalisel elektroodi laotuskiirusel 10 mV s<sup>-1</sup> ja konstantsel elektroodi pöörlemiskiirusel mõõdetud  $j_c$ ,  $E$  sõltuvused C ja Vulcan materjalidele erinevatel katvustihedustel. Kõikide uuritud süsteemide korral eristuvad voolutiheduse ja elektroodi potentsiaali sõltuvustel selgelt kolm piirkonda [30,42,61,62]: laenguülekande, segakineetika ja difusiooni protsesside poolt limiteeritud alad. Laenguülekande protsessi kineetika poolt limiteeritud alas voolutiheduse väärtused elektroodi pöörlemiskiirusest ei sõltu. Katvustihedusel 1,0 mg cm<sup>-2</sup> võib seda täheldada potentsiaalivahemikus  $-0,09 < E < 0,29$  V C korral ning  $-0,17 < E < 0,29$  V (vs Hg|HgO|0,1M KOH) Vulcani korral. C korral nihkub laenguülekande protsessi poolt limiteeritud ala lõpp ja segakineetika protsesside poolt limiteeritud ala algus katvustiheduse vähenedes negatiivsemate elektroodi potentsiaalide suunas, Vulcani korral see katalüsaatori katvustihedusest oluliselt ei sõltu. Järeldub, et C katalüütiline aktiivsus kasvab katalüsaatori katvustiheduse tõusuga rohkem kui Vulcani korral. Selle põhjuseks on C materjalile iseloomulikud grafiitsed piirkonnad [7,10,12,42,50], mistõttu esinevad materjali pinnal nn süsiniku kõrvaltasandid. Vastavalt kirjanduses toodud mudelile [38], ongi süsiniku kõrvaltasandid põhilised aktiivsed reaktsioonitsentrid ORR-i toimumiseks ja seetõttu on C pinnal aktiivseid reaktsioonitsentreid rohkem võrreldes amorfse Vulcan süsinikmaterjaliga. Katvustiheduse kasvades suureneb aktiivsete reaktsioonitsentrite arv C oluliselt suurema eripinna [7,10,12,42] tõttu rohkem kui Vulcan materjali korral.

Segakineetika protsesside poolt limiteeritud ala, kus elektroodi potentsiaali katoosunaalisel laotusel voolutiheduse väärtused kasvavad, jääb uuritud katalüsaatorite C ja Vulcani korral katalüsaatori katvustihedusel  $1,0 \text{ mg cm}^{-2}$  vastavalt potentsiaalide vahemikesse  $-0,35 < E < -0,09 \text{ V}$  ja  $-0,39 < E < -0,17 \text{ V}$  (vs  $\text{Hg|HgO|0,1M KOH}$ ). Selles alas on elektrokeemiline protsess limiteeritud nii laenguülekanne kui ka difusiooni protsesside kineetika aegluse poolt [10]. Tabelis 1 on toodud elektroodi potentsiaali väärtused konstantsel voolutiheduse väärtusel ( $j_c = -20 \text{ A m}^{-2}$ ), millest nähtub, et segakineetika protsesside poolt limiteeritud ala nihkub katalüsaatori katvustiheduse vähenedes negatiivsemate potentsiaalide suunas mõlema süsinikmaterjali korral. Sellest järeldub, et katalüsaatori katvustiheduse kasvades ORR-i ülepinge väheneb. Materjal C on katalüütiliselt märgatavalt aktiivsem ORR-i suhtes kui seda on Vulcan, omades madalamaid ülepinge väärtusi kõikidel vaadeldud katvustihedustel. Samuti on C aktiivsem ka teistest varasemalt uuritud amorfsetest süsinikmaterjalidest [10,38,44,67], mis on seletatav talle iseloomulike grafiitsete piirkondade ja suurema eripinnaga [7,8,10,12,42,50].

Tabel 1. Konstantsele voolutihedusele vastavad elektroodi potentsiaalid ja voolutiheduse väärtused difusioonivooluplatoo piirkonnas konstantsel elektroodi pöörlemiskiirusel ( $\omega = 3000 \text{ p min}^{-1}$ ) ning arvatud üleminevate elektronide arv C ja Vulcan süsinikmaterjalide korral.

Katvustihedus ( $\text{mg cm}^{-2}$ )	Vulcan			C		
	$E$ (mV) $j_c = -20 \text{ A m}^{-2}$	$j_c$ ( $\text{A m}^{-2}$ ) $E = -450 \text{ mV}$	$n$	$E$ (mV) $j_c = -20 \text{ A m}^{-2}$	$j_c$ ( $\text{A m}^{-2}$ ) $E = -450 \text{ mV}$	$n$
0,1	-294±14	32,6±1,6	1,7±0,1	-253±8	35,9±1,8	2,0±0,1
0,2	-300±16	35,2±1,8	1,9±0,1	-219±5	42,4±1,3	2,3±0,1
0,4	-277±6	37,8±1,1	2,1±0,1	-186±4	47,4±1,4	2,6±0,1
1,0 [7]	-260±3	42,9±0,9	2,4±0,1	-183±2	47,8±1,0	2,6±0,1

Negatiivsematel elektroodi potentsiaalidel, so  $E < -0,35 \text{ V}$  ja  $E < -0,39 \text{ V}$  (vs  $\text{Hg|HgO|0,1M KOH}$ ) vastavalt C ja Vulcani korral sõltumata katalüsaatori katvustihedusest, ei sõltu mõõdetud voolutiheduse väärtused enam elektroodi potentsiaalist ja moodustub nn difusioonivooluplatoo. Difusioonivooluplatoo alas elektroodi potentsiaalil  $E = -0,45 \text{ V}$  (vs  $\text{Hg|HgO|0,1M KOH}$ ) konstrueeritud Levichi sõltuvused (joonis 8) osutusid kõikidel katalüsaatori katvustihedustel lineaarseteks läbides koordinaatide alguspunkti. Sellest järeldub, et ORR-i protsessi limiteerib selles elektroodi potentsiaalide vahemikus massiülekanne ehk difusioon (so reagentide ja produktide transport lahuse sisemusest elektroodi pinnale ja vastupidi).

Kasutades Levichi võrrandit (võrrand 25) ja järgnevaid arvvaartusi:  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$  [68],  $D_O = 1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [62],  $\nu = 0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [68],  $C_O^0 = 1,13 \text{ mol m}^{-3}$  [62],  $\omega = 3000 \text{ p min}^{-1}$ ,  $n = 2$ , arvatati teoreetiline piirilise difusioonivoolutiheduse  $j_d$  väärtus  $|j_d| = 35,5 \text{ A m}^{-2}$ , mis on lisatud joonisele 1. Tabelis 1 on toodud difusioonivooluplatoo alas elektroodi potentsiaalil  $E = -0,45 \text{ V}$  (vs  $\text{Hg|HgO|0,1M KOH}$ ) eksperimentaalselt mõõdetud maksimaalsete voolutiheduste väärtused elektroodi pöörlemiskiirusel  $\omega = 3000 \text{ p min}^{-1}$ . Need sõltuvad olulisel määral uuritud katalüsaatorist ja katvustihedusest, viimase suurenedes maksimaalse voolutiheduse absoluutväärtus kasvab. Vulcani korral on maksimaalsete mõõdetud voolutiheduste absoluutväärtused katalüsaatori katvustihedustel 0,1, 0,2 ja 0,4  $\text{mg cm}^{-2}$  lähedased Levichi võrrandist (võrrand 25) arvatatud teoreetilisele piirilise difusioonivoolutiheduse absoluutväärtusele  $|j_d| = 35,5 \text{ A m}^{-2}$ , mis vastab kaheelektroonse hapniku redutseerumisele  $\omega = 3000 \text{ p min}^{-1}$ . Katvustihedusel 1,0  $\text{mg cm}^{-2}$  on maksimaalse voolutiheduse absoluutväärtus  $42,9 \pm 0,9 \text{ A m}^{-2}$ , mis on teoreetilisest  $|j_d|$  väärtusest mõnevõrra kõrgem. C korral on difusioonivooluplatoo alas mõõdetud voolutiheduse absoluutväärtus katalüsaatori katvustihedusel 0,1  $\text{mg cm}^{-2}$  lähedane teoreetilisele  $|j_d|$  väärtusele kaheelektroonse hapniku redutseerumise korral, kuid teistel katvustihedustel on eksperimentaalsete voolutiheduste absoluutväärtused oluliselt kõrgemad, mis viitab asjaolule, et tegu pole puhtalt kaheelektroonse protsessiga ja C materjalil toimub teatud reaktsioonitsentrites ka järgmise kahe elektroni liitumine, mis viib hüdroksiidiooni tekkimisele (võrrand 3). Seega kulgeb hapniku redutseerumine osaliselt ka 2+2-elektroonse protsessina.

Võttes aluseks eksperimentaalsed maksimaalse voolutiheduse absoluutväärtused ( $E = -0,45 \text{ V}$  vs  $\text{Hg|HgO|0,1M KOH}$ ), arvatati Levichi võrrandi abil (võrrand 25) hapniku redutseerumisel üleminevate elektronide arv (tabel 1). Vulcani korral läheneb üleminevate elektronide arv madalatel katvustihedusel kahele ja on suurematel katvustihedustel pisut üle kahe. Saadud tulemustest järeldub, et hapniku redutseerumine Vulcani süsinikmaterjalil on peamiselt kaheelektroonne protsess. Arvatatud  $n$  väärtused on C korral oluliselt suuremad ning seega toimub C materjalil osaliselt ka neljalektroonne (või 2+2-elektroonne) protsess. Saadud tulemused on kooskõlas kirjanduses toodud andmetega [10,13,38,42,69].

Konstrueeritud Levich-Koutecky ( $j_c^{-1}$ ,  $\omega^{-0,5}$ ) sõltuvused osutusid C ja Vulcan materjalide korral lineaarseteks ja paralleelseteks sirgeteks, mis kinnitab asjaolu, et antud elektroodi



potentsiaalidel limiteerib hapniku redutseerumise reaktsiooni kiirust nii laengu- kui ka massiülekanne ehk tegu on segakineetilise protsessiga.  $j_c^{-1}$ ,  $\omega^{-0,5}$  sõltuvustest võrrandi 26 abil leitud kineetilised voolutiheduse absoluutväärtused ( $|j_k|$ ) vähenevad katalüsaatori katvustiheduse vähenedes. C katalüsaatori korral on  $j_k$  absoluutväärtused kõikidel katvustihedustel oluliselt suuremad kui Vulcani korral.

Konstrueeritud Tafeli ( $E$ ,  $\log|j_k|$ ) sõltuvused mõlema süsinikmaterjali jaoks erinevatel katvustihedustel on esitatud joonisel 9 ning vastavad Tafeli tõusu väärtused on toodud tabelis 2. Sõltumata katvustihedusest esineb Tafeli sõltuvustel üks lineaarne ala, mille tõusu väärtusteks on ligikaudu  $-60 \text{ mV dec}^{-1}$ . See on sama mõlema uuritud süsinikmaterjali jaoks, viidates sellele, et reaktsiooni kiirust limiteerib adsorbeerunud hapniku iooni migratsioon (võrrand 6) [30,40].

Tabel 2. Tafeli sõltuvuse tõusu, piigi potentsiaalile vastava voolutiheduse ( $j_p$ ) ja piigi potentsiaali ( $E_p$ ) väärtused piigi potentsiaalil ( $j_p$ ) erinevatel katalüsaatori katvustihedustel C ja Vulcan materjalide korral.

Katvustihedus ( $\text{mg cm}^{-2}$ )	Vulcan			C		
	Tafeli tõus ( $\text{mV dec}^{-1}$ )	$j_p$ ( $\text{A m}^{-2}$ ) $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	$E_p$ (V)	Tafeli tõus ( $\text{mV dec}^{-1}$ )	$j_p$ ( $\text{A m}^{-2}$ ) $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	$E_p$ (V)
0,1	-61±3	-2,2±0,1	-0,29±0,02	-59±3	-2,7±0,1	-0,19±0,02
0,2	-61±3	-2,7±0,1	-0,27±0,02	-58±3	-5,5±0,2	-0,19±0,02
0,4	-60±3	-3,8±0,1	-0,25±0,02	-60±3	-6,7±0,2	-0,17±0,02
1,0 [7]	-58±2	-4,6±0,1	-0,23±0,02	-60±2	-10,6±0,2	-0,19±0,02

Tsüklilise voltamperomeetria meetodil mõõdetud  $j_c$ ,  $E$  sõltuvused C jaoks elektroodi potentsiaali laotuskiirusel  $5 \text{ mV s}^{-1}$  erinevatel katalüsaatori katvustihedustel on esitatud joonisel 10. Katoodsuunaliste elektroodi potentsiaalide suunas liikudes moodustub iseloomulik hapniku redutseerumise piik, mille voolutiheduse absoluutväärtused ( $|j_p|$ ) kasvavad katalüsaatori katvustiheduse kasvades (tabel 2). Joonisel 11 on toodud  $j_c$ ,  $E$  sõltuvused katalüsaatori katvustihedustel 0,1 ja 1,0  $\text{mg cm}^{-2}$  mõlema uuritud süsinikmaterjali jaoks. C korral esineb olenemata katvustihedusest hapniku redutseerumise piik positiivsematel elektroodi potentsiaalidel kui Vulcani korral. Seejuures Vulcani korral nihkub piigi potentsiaal ( $E_p$ ) katvustiheduse kasvades positiivsemate elektroodi potentsiaalide suunas, kuid C korral  $E_p$  väärtus katvustihedusest ei sõltu. C korral on voolutiheduse absoluutväärtuse kasv piigi

potentsiaalil kümnekordse katalüsaatori katvustiheduse kasvu korral ligi neljakordne, seevastu Vulcani korral veidi enam kui kahekordne. See näitab, et C omab kõrgemat katalüütilist aktiivsust ORR-i suhtes, mis on tõenäoliselt tingitud asjaolust, et katvustiheduse kasvades suureneb aktiivsete reaktsioonitsentrite arv C oluliselt suurema eripinna tõttu rohkem kui Vulcani korral [7,10,12,42,50].

Kõik eelnev öeldu näitab ühtselt, et molübdeenkarbiidist sünteesitud C süsinikmaterjal on PEMFC-s kasutatava katalüsaatori alusmaterjaliks sobivam kui komertsiaalne Vulcan süsinikmaterjal [30]. C on hapniku redutseerumisreaktsiooni suhtes katalüütiliselt märgatavalt aktiivsem, sest iseloomulike grafiitsete piirkondade ja suurema eripinna tõttu [7,10,12,42,50] on materjali pinnal rohkem aktiivseid reaktsioonitsentreid. Samuti on C süsinikkandjana elektrokeemiliselt stabiilsem ( $E_p$  ei sõltu katvustihedusest ega laotuskiirusest) ning ORR-il mõõdetud voolutiheduste absoluutväärtused on suuremad võrreldes Vulcan materjaliga [10,42].

### 3.2. Hapniku redutseerumine platinaga modifitseeritud süsinikmaterjalidel

Hapniku redutseerumise kineetikat uuriti ka platinaga modifitseeritud karbiidset päritolu süsinikmaterjalil (20%Pt-C(Mo<sub>2</sub>C))750°C [7,10,12] ja komertsiaalsel 20%Pt-VulcanXC72<sup>®</sup> (Fuel Cell Earth) [7,10,12] katalüsaatoril katvustihedustel 0,1, 0,2, 0,4 ja 1,0 mg cm<sup>-2</sup> [10].

Tabel 3. Poollainepotentsiaalide ( $E_{1/2}$ ) ja voolutiheduste väärtused ( $j_c$ ) konstantsel pöörlemiskiirusel  $\omega = 3000$  p min<sup>-1</sup> ning arvatud üleminevate elektronide arv ( $n$ ) Pt-V ja Pt-C katalüsaatoritel erinevate katvustiheduste korral.

Katvustihedus (mg cm <sup>-2</sup> )	Pt-V			Pt-C		
	$E_{1/2}$ (mV)	$j_c$ (A m <sup>-2</sup> ) $E = -450$ mV	$n$	$E_{1/2}$ (mV)	$j_c$ (A m <sup>-2</sup> ) $E = -450$ mV	$n$
0,1 [10]	-119±5	-68,8±4,1	3,6±0,2	-104±3	-70,2±3,5	3,7±0,2
0,2 [10]	-107±2	-70,5±2,8	3,7±0,1	-100±2	-69,9±2,8	3,8±0,1
0,4 [10]	-104±2	-71,4±2,9	3,8±0,1	-76±2	-74,2±3,0	3,9±0,1
1,0 [7,10]	-90±1	-69,8±1,4	3,8±0,1	-46±1	-71,7±1,4	3,9±0,1

Mõõdetud  $j_c$ ,  $E$  sõltuvused erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel Pt-C korral 0,1 mg cm<sup>-2</sup> katvustihedusel on toodud joonisel 12. Sõltuvustelt on eristatavad laenguülekande, segakineetika ja difusiooni protsessi poolt limiteeritud alad. Hapniku redutseerumise poollainepotentsiaal ( $E_{1/2}$ ) on seda positiivsem, mida suurem on katalüsaatori katvustihedus



(tabel 3, joonis 13). Katalüsaatori katvustiheduse kümnekordne kasv nihutab Pt-C katalüsaatori korral poollainepotentsiaali väärtust 58 mV võrra positiivsemate elektroodi potentsiaalide suunas, seevastu Pt-V korral nihkub poollainepotentsiaal vaid 29 mV võrra. Joonisel 13 toodud andmetest ilmneb, et Pt-C on nii 0,4 kui 1,0 mg cm<sup>-2</sup> katvustiheduse juures katalüütiliselt aktiivsem kui Pt-V. Kuna Pt-C korral alusmaterjalina kasutatav C osutus ORR-i suhtes katalüütiliselt aktiivsemaks kui Pt-V alusmaterjal Vulcan (peatükk 3.1, [7,42]), on Pt-C ja Pt-V katalüütilise aktiivsuse erinevus tõenäoliselt põhjustatud alusmaterjalide (C ja Vulcan) struktuursetest erinevustest [7,10,12,42,50]. Grafiitsed piirkonnad C materjalil juhivad paremini elektrit, mistõttu nende kokkupuutel plaatinaosakesega tekivad väga aktiivsed reaktsioonitsentrid [7,10,12]. Amorfset Vulcan süsinikmaterjalil on aktiivseid reaktsioonitsentreid vähem. Katalüsaatori katvustiheduse kasvades tõuseb Pt-C aktiivsus rohkem kui Pt-V korral, sest Pt-C suurema eripinna tõttu suureneb aktiivsete reaktsioonitsentrite arv katvustiheduse suurenedes rohkem kui oluliselt väiksema eripinnaga Pt-V korral [7,10,12].

Pt-C ja Pt-V katalüsaatorite korral ilmneb kõikide uuritud katvustiheduste korral elektroodi potentsiaalidel  $E < -0,35$  V (vs Hg|HgO|0,1M KOH) voolutiheduste platoo, mis viitab difusiooni poolt limiteeritud hapniku redutseerumisele selles alas. Niinimetatud difusioonivooluplatoo alas mõõdetud maksimaalse voolutiheduse väärtused elektroodi pöörlemiskiirusel 3000 p min<sup>-1</sup> on esitatud tabelis 3. Nii Pt-C kui Pt-V korral lähenevad maksimaalse voolutiheduse absoluutväärtused sõltumata katalüsaatori katvustihedusest Levichi võrrandist (võrrand 25) arvutatud piirilise difusioonivoolutiheduse teoreetilisele absoluutväärtusele,  $|j_d| = 70,9$  A m<sup>-2</sup>, mis vastab neljalelektroonsele hapniku redutseerumisele (võrrand 1). Arvutustes kasutatud konstandid on toodud eelnevas peatükis (peatükk 3.1). Samasugune tendents esines ka teistel uuritud elektroodi pöörlemiskiirustel (joonis 12).

Konstrueeritud Levichi sõltuvused Pt-C katalüsaatori erinevatel katvustihedustel on toodud joonisel 14. Järeldub, et Pt-C korral läheneb üleminevate elektronide arv neljale (tabel 3), sõltumata katalüsaatori katvustihedusest. Tulemus on kooskõlas kirjanduses toodud andmetega, kus on leitud, et ORR toimub platinaga modifitseeritud katalüsaatoritel neljalelektroonse protsessina [7-11,14,42,70].

Pt-C ja Pt-V katalüsaatoritele konstrueeritud Levich-Koutecky sõltuvused katvustihedustel 0,1 ja 1,0 mg cm<sup>-2</sup> on toodud joonisel 15. Kõik konstrueeritud Levich-Koutecky sõltuvused on paralleelsed sirged, millest järeldub, et uuritud elektroodi potentsiaalil on tegu segakineetilise protsessiga, kusjuures sõltuvuste vabaliikmete absoluutväärtused kasvavad järjekorras 0,1 < 0,2 < 0,4 < 1,0 mg cm<sup>-2</sup>. Levich-Koutecky võrrandist (võrrand 26) järeldub, et mida suurem  $j_c^{-1}$ ,  $\omega^{-0,5}$  sõltuvuse vabaliikme absoluutväärtus, seda väiksem on voolutiheduse kineetiline komponent  $j_k$ . See tähendab, et katalüsaatori katvustiheduse kasvades voolutiheduse kineetiline komponent ehk kineetilise voolutiheduse  $j_k$  väärtus kasvab. Pt-C korral on kineetiline voolutiheduse väärtus kõikidel uuritud katalüsaatori katvustihedustel oluliselt suurem kui Pt-V korral. Samasugune tendents esines ka modifitseerimata süsinikmaterjalide C ja Vulcani võrdlemisel (peatükk 3.1). Järeldub, et Pt-C on ORR-i suhtes katalüütiliselt aktiivsem senini kasutatavast kommertsiaalsest Pt-V katalüsaatorist, mis ilmselt tuleneb alusmaterjalide struktuursetest erinevustest.

Tabel 4. Tafeli sõltuvuse tõusu piigi potentsiaalile vastava voolutiheduse ( $j_p$ ) ja piigi potentsiaali ( $E_p$ ) väärtused Pt-C ja Pt-V katalüsaatoritel erinevatel katvustihedustel.

Katvustihedus (mg cm <sup>-2</sup> )	Pt-V			Pt-C		
	Tafeli tõus (mV dec <sup>-1</sup> )	$j_p$ (A m <sup>-2</sup> ) $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$	$E_p$ (V)	Tafeli tõus (mV dec <sup>-1</sup> )	$j_p$ (A m <sup>-2</sup> ) $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$	$E_p$ (V)
0,1 [10]	-63±4	-4,9±0,3	-0,11±0,02	-64±3	-5,4±0,3	-0,09±0,02
0,2 [10]	-72±3	-4,9±0,2	-0,09±0,02	-69±3	-5,6±0,2	-0,07±0,02
0,4 [10]	-75±3	-5,1±0,2	-0,07±0,02	-76±3	-6,9±0,3	-0,05±0,02
1,0 [7,10]	-79±2	-6,1±0,1	-0,05±0,02	-89±2	-11,4±0,2	-0,01±0,02

Pt-C ja Pt-V jaoks konstrueeritud  $E$ ,  $\log|j_k|$  ehk Tafeli sõltuvused katalüsaatori katvustihedustel 0,1 ja 1,0 mg cm<sup>-2</sup> on esitatud joonisel 16. Kõigil esitatud sõltuvustel ilmneb kaks ligilähedaselt lineaarset ala, mis on kooskõlas kirjanduses toodud tulemustega [9,42, 54-59]. Positiivsematel elektroodi potentsiaalidel esineva lineaarse ala tõusu absoluutväärtused kasvavad mõlema katalüsaatori korral katvustiheduse kasvades (tabel 4). Katvustihedusel 0,1 mg cm<sup>-2</sup> lähenevad Tafeli tõusu väärtused positiivsematel elektroodi potentsiaalidel väärtusele -60 mV dec<sup>-1</sup>, mis vastab kirjanduses toodud Tafeli tõusu väärtusele positiivsemate potentsiaalide piirkonnas plaatina katalüsaatoritel [9-11,30]. Kineetilise voolutiheduse väärtused on Pt-C korral suuremad, kui Pt-V katalüsaatori korral. Järeldub, et Pt-C katalüsaator on katalüütiliselt aktiivsem Pt-V katalüsaatorist kõikidel uuritud katvustihedustel.

Tsüklilise voltamperomeetria meetodil mõõdetud  $j_c$ ,  $E$  sõltuvused Pt-C jaoks erinevatel elektroodi potentsiaali laotuskiirustel on toodud joonisel 17 ning konstantsel elektroodi potentsiaali laotuskiirusel ( $5 \text{ mV s}^{-1}$ ) Pt-C ja Pt-V jaoks erinevatel katalüsaatori katvustihedustel joonisel 18. Kõikide esitatud sõltuvuste katoodsuunalistel kõveratel ilmneb selge hapniku redutseerumise piik. Voolutiheduse ( $j_p$ ) absoluutväärtus piigi potentsiaalil kasvab elektroodi potentsiaali laotuskiiruse suurenedes (joonis 17), seejuures sõltub maksimaalse voolutiheduse väärtus lineaarselt elektroodi potentsiaali laotuskiiruse ruutjuurest (joonis 17a), mis tähendab, et tegu on difusiooni poolt limiteeritud reaktsiooniga [62]. Piigi potentsiaal nihkub elektroodi potentsiaali laotuskiiruse tõustes negatiivsemate potentsiaalide suunas (joonis 17) ja sõltub lineaarselt elektroodi potentsiaali laotuskiiruse naturaallogaritmist (joonis 17b), mis näitab, et tegu on mittepöörduva reaktsiooniga [62]. Katalüsaatori katvustiheduse kasvades voolutiheduse absoluutväärtus piigi potentsiaalil kasvab ning voolutiheduste piigi potentsiaali väärtused nihkuvad katvustiheduse kasvades positiivsemate elektroodi potentsiaalide suunas (tabel 4, joonis 18). Pt-V puhul jäävad maksimaalsed voolutiheduse absoluutväärtused kõikidel katalüsaatori katvustihedustel väiksemaks kui Pt-C korral. Kümnekordse katalüsaatori katvustiheduse kasvu korral kasvab voolutiheduse absoluutväärtus piigi potentsiaalil Pt-C puhul oluliselt rohkem kui Pt-V korral. Samuti on hapniku redutseerumise ülepinge Pt-C katalüsaatoril madalam kui Pt-V katalüsaatoril, seega Pt-C on ORR-i suhtes katalüütiliselt aktiivsem kui Pt-V, mis on ilmselt põhjustatud aktiivsema alusmaterjali omadustest (peatükk 3.1).

Võrreldes omavahel platinaga modifitseeritud ja modifitseerimata süsinikmaterjale, selgub, et hapniku redutseerumise piik asub platinaga modifitseeritud süsinikmaterjalide korral väga palju positiivsematel elektroodi potentsiaalidel kui modifitseerimata süsinikmaterjalide korral (tabel 2 ja 4) ning ORR-i ülepinge on platinaga modifitseeritud materjalide korral oluliselt madalam. Voolutiheduse absoluutväärtused piigi potentsiaalil on samuti platinaga modifitseeritud materjalide korral kõrgemad kui modifitseerimata materjalide korral (tabel 2 ja 4). Järeldub, et süsinikmaterjali platinaga modifitseerimine tõstab märgatavalt materjali katalüütilist aktiivsust ORR-i suhtes, kusjuures Vulcani materjali aktiivsus kasvab platinaga modifitseerides umbes kaks korda rohkem kui C korral.

Joonisel 19 on esitatud piigi potentsiaalil mõõdetud voolutiheduse ( $j_p$ ) väärtuse sõltuvus katalüsaatori katvustihedusest elektroodi potentsiaali laotuskiirusel  $5 \text{ mV s}^{-1}$  Pt-C ja Pt-V korral. Mõlema katalüsaatori puhul ilmneb voolutiheduse ja katalüsaatori katvustiheduse vahel lineaarne sõltuvus. Madalal katalüsaatori katvustihedusel, so  $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$ , mõõdetud  $j_p$  väärtused Pt-C ja Pt-V jaoks on ligilähedased. Katalüsaatori katvustiheduse suurenedes  $j_p$  absoluutväärtus kasvab mõlema katalüsaatori korral, kuid Pt-C puhul on kasv märgatavalt suurem kui Pt-V korral. Ilmneb, et Pt-V katalüsaatori katvustihedusel  $1,0 \text{ mg cm}^{-2}$  mõõdetud voolutiheduse väärtus piigi potentsiaalil on Pt-C korral saavutatav juba ligikaudu  $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$  katvustihedusel [10]. Järeldub, et Pt-C katalüsaatorit on sama aktiivsuse saavutamiseks vaja ligi 3,3 korda vähem kui kommertsiaalset Pt-V katalüsaatorit, mis on tõenäoliselt põhjustatud alusmaterjalide C ja Vulcani omaduste erinevusest [7,42,50] ning sellest tingitud erinevast katalüütilisest aktiivsusest (peatükk 3.1).

Kirjanduse andmetel on PEMFC-ga transpordivahendites vajalik võimsustihedus ( $\sim 1 \text{ W cm}^{-2}$ ) saavutatav plaatina katvustihedusega  $\sim 0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$  membraanelektroodsüsteemi katalüsaatori kihtides [71]. See tähendaks Pt-V korral katalüsaatori katvustihedust  $2,5 \text{ mg cm}^{-2}$  (plaatina sisaldus katalüsaatoris 20% massiprotsendina). Kui Pt-C korral on samasugune võimsustihedus saavutatav 3,3 korda väiksema materjalikuluga, tähendaks see vajalikku katalüsaatori katvustihedust ligikaudu  $0,76 \text{ mg cm}^{-2}$ . Plaatina katvustihedus oleks seega vaid  $0,15 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ , mis tähendab, et Pt-C katalüsaatori korral oleks plaatina kulu 70% väiksem kui kommertsiaalse Pt-V katalüsaatori kasutamisel.

## KOKKUVÕTE

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti katalüsaatori katvustiheduse (katalüsaatori mass  $\text{cm}^2$  kohta) mõju hapniku redutseerumisele karbiidset päritolu mikromesopoorisel  $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})750^\circ\text{C}$  ja kommertsiaalsel VulcanXC72<sup>®</sup> süsinikkandjal ning platinaga modifitseeritud 20%Pt- $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})750^\circ\text{C}$  ja kommertsiaalsel 20%Pt-VulcanXC72<sup>®</sup> katalüsaatoril. Töös kasutatud mikromesopoorne süsinikmaterjal  $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})750^\circ\text{C}$  valmistati molübdeenkarbiidist kloreerimise teel  $750^\circ\text{C}$  juures. Antud süsinikmaterjali modifitseeriti platinaga kasutades naatriumboorhüdriidiga redutseerimise meetodit. Hapniku redutseerumist uuriti pöörleva ketaselektroodi ja tsüklilise voltamperomeetria meetoditega katalüsaatorite katvustihedustel: 0,1, 0,2, 0,4 ja  $1,0 \text{ mg cm}^{-2}$ .

Läbiviidud eksperimentidest selgus, et  $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})750^\circ\text{C}$  on hapniku redutseerumisreaktsiooni suhtes katalüütiliselt aktiivsem kommertsiaalsest süsinikkandjast VulcanXC72<sup>®</sup>. See on tõenäoliselt tingitud  $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})750^\circ\text{C}$  materjalile iseloomulikest grafiitsetest piirkondadest, mistõttu esinevad materjali pinnal nn süsiniku kõrvaltandid, mis on põhilisteks aktiivseteks tsentriteks hapniku redutseerumise toimumiseks. Seetõttu on  $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})750^\circ\text{C}$  pinnal rohkem aktiivseid reaktsioonitsentreid võrreldes amorfse VulcanXC72<sup>®</sup> süsinikmaterjaliga. Mõlema süsinikmaterjali katalüütiline aktiivsus kasvab katvustiheduse tõustes, kuid  $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})750^\circ\text{C}$  korral on aktiivsuse kasv märgatavalt suurem. See on põhjustatud tema oluliselt suuremast eripinnast, mistõttu aktiivsete reaktsioonitsentrite arv kasvab katvustiheduse suurenedes oluliselt suuremal määral kui VulcanXC72<sup>®</sup> süsinikmaterjali korral. Suurema katalüütilise aktiivsuse ja elektrokeemilise stabiilsuse tõttu on  $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})750^\circ\text{C}$  prootonvahetusmembraaniga kütuselemendis katalüsaatori alusmaterjaliks sobivam kui kommertsiaalne VulcanXC72<sup>®</sup> süsinikmaterjal.

Platinaga modifitseerimine tõstab mõlema süsinikmaterjali katalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisreaktsiooni suhtes, seejuures 20%Pt- $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})750^\circ\text{C}$  on katalüütiliselt aktiivsem kui kommertsiaalne 20%Pt-VulcanXC72<sup>®</sup> katalüsaator. See on tõenäoliselt põhjustatud alusmaterjalidena kasutatud süsinikmaterjalide  $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})750^\circ\text{C}$  ja VulcanXC72<sup>®</sup> katalüütilise aktiivsuse erinevusest. 20%Pt- $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})750^\circ\text{C}$  katalüütiline aktiivsus kasvab katalüsaatori katvustiheduse suurenedes oluliselt rohkem kui 20%Pt-VulcanXC72<sup>®</sup> aktiivsus, kusjuures

20%Pt-VulcanXC72<sup>®</sup> korral katvustihedusel 1,0 mg cm<sup>-2</sup> mõõdetud maksimaalse voolutiheduse väärtus vastab 20%Pt-C(Mo<sub>2</sub>C)750°C korral maksimaalse voolutiheduse väärtusele ligikaudu 0,3 mg cm<sup>-2</sup> katvustihedusel. See näitab, et 20%Pt-C(Mo<sub>2</sub>C)750°C katalüsaatorit on sama aktiivsuse saavutamiseks vaja ligi 3,3 korda vähem kui kommertsiaalset 20%Pt-VulcanXC72<sup>®</sup> katalüsaatorit. Kasutades 20%Pt-C(Mo<sub>2</sub>C)750°C materjali protonvahetusmembraaniga kütuseelemendis katalüsaatorina oleks võimalik kasutatava plaatina hulka vähendada ligikaudu 70% võrreldes kommertsiaalse 20%Pt-VulcanXC72<sup>®</sup> katalüsaatori kasutamisel kuluva plaatina hulgaga.

## TÄNUAVALDUSED

Töö autor tänab enda juhendajaid doktor Eneli Härki ja doktor Rutha Jägerit, kes olid alati abiks kogu oma nõu ja jõuga. Samuti avaldab autor tänu töö teostamiseks vajaliku karbiidset päritolu süsinikmaterjali sünteesinud doktorant Indrek Tallole ja magistrant Ester Teele, lisaks kõiksugu viisidel abiks ja nõuandjaks olnud magistrant Vahur Steinbergile. Täname ka tööd toetanud finantsallikaid: Teadus- ja Haridusministeeriumi poolt sihtfinantseeritav teema SF0180002s08, Teaduse tippkeskus TK117T „Kõrgtehnoloogilised materjalid jätkusuutlikuks arenguks“, Euroopa Regionaalarengu Fondi meetme „Energiatehnoloogia teadus- ja arendustegevuse toetamine“ projekt SLOKT 10209T, meetme „Materjalitehnoloogia teadus- ja arendustegevuse toetamine“ projekt SLOKT 12180T ja Grant ETF8267.

## KASUTATUD KIRJANDUS

1. Sharma, S.; Pollet, B. G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts – A review. *J. Power Sources*. **2012**, *208*, 96-119.
2. Peighambardoust, S.J.; Rowshanzamir, S.; Amjadi, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2010**, *35*, 9349-9384.
3. Litster, S.; McLean, G. PEM fuel cell electrodes. *J. Power Sources*. **2004**, *130*, 61-76.
4. Lee, J. S.; Quan, N. D. Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. *J. Ind. Eng. Chem.* **2006**, *12*, 175-183.
5. Liu, C.-Y.; Sung, C.-C. A review of the performance and analysis of proton exchange membrane fuel cell membrane electrode assemblies. *J. Power Sources*. **2012**, *220*, 348-353.
6. Sattar, A.; Khan, A.; Ahmed, R.; Mirza, M. L. Performance evaluation of platinum-based catalysts for the development of proton exchange membrane fuel cells. *Turk. J. Chem.* **2010**, *34*, 193-206.
7. Jäger, R.; Härk, E.; Kasatkin, P. E.; Lust, E. Investigation of a Carbon-Supported Pt Electrode for Oxygen Reduction Reaction in 0.1M KOH Aqueous Solution. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, F861-F867.
8. Härk, E.; Jäger, R.; Lust, E. Oxygen Electrocatalysis on the Pt-Modified Carbon: Influence of KOH Concentration. *ECS Trans.* **2014**, *59*, 137-144.
9. Grozovski, V.; Kasuk, H.; Nerut, J.; Härk, E.; Jäger, R.; Tallo, I.; Lust, E. Oxygen reduction at shape controlled platinum nanoparticles and composite catalysts based on (100)Pt nanocubes deposited onto microporous-mesoporous carbon supports. *ChemElectroChem*. Avaldamiseks vastu võetud, alates 11.03.2015 saadaval veebist, <http://dx.doi.org/10.1002/celec.201500021>.
10. Kasatkin, P. E.; Härk, E.; Jäger, R.; Lust, E. Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution: Influence of Catalyst Loading and Carbon Support Characteristics. *ECS Trans.* **2015**, *64*, 115-123.
11. Genies, L.; Bultel, Y.; Faure, R.; Durand, R. Impedance study of the oxygen reduction reaction on platinum nanoparticles in alkaline media. *Electrochim. Acta.* **2003**, *48*, 3879-3890.



12. Härk, E.; Jäger, R.; Lust, E. Effect of Platinum Nanoparticle Loading on Oxygen Reduction at a Pt Nanocluster-Activated Microporous–Mesoporous Carbon Support. *Electrocatalysis*. **2014**, *6*, 242-254.
13. Sljukic, B.; Banks, C. E.; Compton, R. G. An overview of the electrochemical reduction of oxygen at carbon-based modified electrodes. *J. Iranian Chem. Soc.* **2005**, *2*, 1-25.
14. Perez, J.; Conzalez, E. R.; Ticianelli, E. A. Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes. *Electrochim. Acta.* **1998**, *44*, 1329-1339.
15. Baglio, V.; Aricò, A.S.; Stassi, A.; D'Urso, C.; Di Blasi, A.; Luna, A. M. C.; Antonucci, V. Investigation of Pt–Fe catalysts for oxygen reduction in low temperature direct methanol fuel cells. *J. Power Sources.* **2006**, *159*, 900-904.
16. Antolini, E.; Salgado, Jose R. C.; Gonzalez, E. R. The stability of Pt–M (M=first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells. *J. Power Sources.* **2006**, *160*, 957-968.
17. Lust, E.; Härk, E.; Nerut, J.; Vaarmets, K. Pt and Pt–Ru catalysts for polymer electrolyte fuel cells deposited onto carbide derived carbon supports. *Electrochim. Acta.* **2013**, *101*, 130-141.
18. Herron, J. A.; Ferrin, P.; Mavrikakis, M. Electrocatalytic Oxidation of Ammonia on Transition-Metal Surfaces: A First-Principles Study. *J. Phys. Chem. C.* Avaldamiseks vastu võetud, alates 20.02.2015 saadaval veebist, <http://dx.doi.org/10.1021/jp512981f>.
19. Fujii, K.; Ito, M.; Sato, Y.; Takenaka, S.; Kishida, M. Performance and durability of carbon black-supported Pd catalyst covered with silica layers in membrane-electrode assemblies of proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources.* **2015**, *279*, 100-106.
20. Yin, Z.; Lin, L.; Ma, D. Construction of Pd-based nanocatalysts for fuel cells: opportunities and challenges. *Catal. Sci. Tech.* **2014**, *4*, 4116-4128.
21. Erikson, H.; Liik, M.; Sarapuu, A.; Kozlova, J.; Sammelselg, V.; Tammeveski, K. Oxygen reduction on electrodeposited Pd coatings on glassy carbon. *Electrochim. Acta.* **2013**, *88*, 513-518.
22. Jukk, K.; Alexeyeva, N.; Sarapuu, A.; Ritslaid, P.; Kozlova, J.; Sammelselg, V.; Tammeveski, K. Electroreduction of oxygen on sputter-deposited Pd nanolayers on multi-walled carbon nanotubes. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2013**, *38*, 3614-3620.

23. Danilovic, N.; Subbaraman, R.; Strmcnik, D.; Paulikas, A. P.; Myers, D.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M. The Effect of Noncovalent Interactions on the HOR, ORR, and HER on Ru, Ir, and Ru<sub>0.50</sub>Ir<sub>0.50</sub> Metal Surfaces in Alkaline Environments. *Electrocatalysis*. **2012**, *3*, 221-229.
24. Gonzalez-Huerta, R. G.; Chavez-Carvayar, J. A.; Solorza-Feria, O. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported Ru-based catalysts in a polymer electrolyte fuel cell. *J. Power Sources*. **2006**, *153*, 11-17.
25. Bron, M.; Bogdanoff, P.; Fiechter, S.; Dorbandt, I.; Hilgendorff, M.; Schulenburg, H.; Tributsch, H. Influence of selenium on the catalytic properties of ruthenium-based cluster catalysts for oxygen reduction. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*, 510-517.
26. Danilovic, N.; Subbaraman, R.; Strmcnik, D.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M. Electrocatalysis of the HER in acid and alkaline media. *J. Serb. Chem. Soc.* **2013**, *78*, 2007-2015.
27. Antolini, E. Iridium As Catalyst and Cocatalyst for Oxygen Evolution/Reduction in Acidic Polymer Electrolyte Membrane Electrolyzers and Fuel Cells. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1426-1440.
28. Lam, V. W. S.; Gyenge, E. L. High-Performance Osmium Nanoparticle Electrocatalyst for Direct Borohydride PEM Fuel Cell Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, B1155-B1160.
29. Moore, J. T.; Chu, D.; Jiang, R.; Deluga, G. A.; Lukehart, C. M. Synthesis and Characterization of Os and Pt-Os/Carbon Nanocomposites and their Relative Performance as Methanol Electrooxidation Catalysts. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1119-1124.
30. Xing, W.; Yin, G.; Zhang, J. *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*; Elsevier: Oxford, **2014**, pp 1-322.
31. Jaouen, F.; Dodelet, J. P. O<sub>2</sub> Reduction Mechanism on Non-Noble Metal Catalysts for PEM Fuel Cells. Part II: A Porous-Electrode Model To Predict the Quantity of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Detected by Rotating Ring-Disk Electrode. *J. Phys. Chem. C.* **2009**, *113*, 15433-15443.
32. Antolini, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl. Catal., B.* **2009**, *88*, 1-24.
33. Shao, Y.; Liu, J.; Wang, Y.; Lin, Y. Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 46-59.

34. Song, C.; Tang, Y.; Zhang, J. L.; Zhang, J.; Wang, H.; Shen, J.; McDermid, S.; Li, J.; Kozak, P. PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23-120 °C. *Electrochim. Acta.* **2007**, *52*, 2552-2561.
35. Wang, B. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. *J. Power Sources.* **2005**, *152*, 1-15.
36. Zhang, L.; Zhang, J.; Wilkinson, D. P.; Wang, H. Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions. *J. Power Sources.* **2006**, *156*, 171-182.
37. Thompson, E. L. *Electron Microscope Analysis of Low Temperature Damage in PEM Fuel Cells*; [http://www.optics.rochester.edu/workgroups/cml/opt307/spr05/eric/viimati\\_alla\\_laetud\\_03.12.2014](http://www.optics.rochester.edu/workgroups/cml/opt307/spr05/eric/viimati_alla_laetud_03.12.2014).
38. Gara, M.; Compton, R. G. Activity of carbon electrodes towards oxygen reduction in acid: A comparative study. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2647-2652.
39. Ramani, V. Fuel cells. *The Electrochemical Society Interface.* **2006**, *15*, 41-44.
40. Zhang, J. *PEM Fuel Cell Electrocatalyst and Catalyst Layers. Fundamentals and Applications*; Springer: London, **2008**, pp 89-134.
41. Satyapal, S. *Fuel Cell Cost Reduction and R&D Progress through the U.S. Department of Energy's Hydrogen Program*; [http://www.iphe.net/events/meetings/ILC\\_08.html](http://www.iphe.net/events/meetings/ILC_08.html) viimati alla laetud 03.12.2014.
42. Jäger, R.; Kasatkin, P. E.; Härk, E.; Lust, E. Oxygen reduction on molybdenum carbide derived micromesoporous carbon electrode in alkaline solution. *Electrochem. Comm.* **2013**, *35*, 97-99.
43. Chai, G. S.; Yoon, S. B.; Yu, J.-S.; Choi, J.-H.; Sung, Y.-E. Ordered Porous Carbons with Tunable Pore Size as Catalyst Supports in Direct Methanol Fuel Cell. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 7074-7079.
44. Härk, E.; Nerut, J.; Vaarmets, K.; Tallo, I.; Kurig, H.; Eskusson, J.; Kontturi, K.; Lust, E. Electrochemical impedance characteristics and electroreduction of oxygen at tungsten carbide derived micromesoporous carbon electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *689*, 176-184.
45. Serov, A.; Andersen, N. I.; Roy, A. J.; Matanovic, I.; Artyushkova, K.; Atanassov, P. CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ORR/OER Bi-Functional Catalyst: Influence of Synthetic Approach on Performance. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, F449-F454.

46. Pylypenko, S.; Mukherjee, S.; Olson, T. S.; Atanassov, P. Non-platinum oxygen reduction electrocatalysts based on pyrolyzed transition metal macrocycles. *Electrochim. Acta.* **2008**, *53*, 7875-7883.
47. Serov, A.; Tylus, U.; Artyushkova, K.; Mukerjee, S.; Atanassov, P. Mechanistic studies of oxygen reduction on Fe-PEI derived non-PGM electrocatalysts. *Appl. Catal., B.* **2014**, *150-151*, 179-186.
48. Tammeveski, K.; Kontturi, K.; Nichols, R. J.; Potter, R. J.; Schiffrin, D. J. Surface redox catalysis for O<sub>2</sub> reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *515*, 101-112.
49. Sarapuu, A.; Vaik, K.; Schiffrin, D. J.; Tammeveski, K. Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *541*, 23-39.
50. Jänes, A.; Thomberg, T.; Kurig, H.; Lust, E. Nanoscale fine-tuning of porosity of carbide-derived carbon prepared from molybdenum carbide. *Carbon.* **2009**, *47*, 23-29.
51. Jänes, A.; Permann, L.; Arulepp, M.; Lust, E. Electrochemical characteristics of nanoporous carbide-derived carbon materials in non-aqueous electrolyte solutions. *Electrochem. Commun.* **2004**, *9*, 313-318.
52. Gogotsi, Y.; Nikitin, A.; Ye, H.; Zhou, W.; Fischer, J. E.; Yi, B. Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size. *Nature Mater.* **2003**, *2*, 591-594.
53. Kuzume, A.; Herrero, E.; Feliu, J. M. Oxygen reduction on stepped platinum surfaces in acidic media. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *599*, 333-343.
54. Maciá, M.D.; Campiña, J.M.; Herrero, E.; Feliu, J. M. On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *564*, 141-150.
55. Solla-Gullón, J.; Rodríguez, P.; Herrero, E.; Aldaz A.; Feliu, J. M. Shape-dependent electrocatalysis: methanol and formic acid electrooxidation on preferentially oriented Pt nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1359-1373.
56. Damjanovic, A.; Brusic, V. Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes. *Electrochim. Acta.* **1967**, *12*, 615-628.
57. Sepa, D. B.; Vojnovic, M. V.; Damjanovic, A. Reaction intermediates as a controlling factor in the kinetics and mechanism of oxygen reduction at platinum electrodes. *Electrochim. Acta.* **1981**, *26*, 781-793.

58. Antoine, O.; Bultel, Y.; Durand, R. Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *499*, 85-94.
59. Hagan, C. E.; Neumaier, J. F.; Schenk, J. O. Rotating disk electrode voltammetric measurements of serotonin transporter kinetics in synaptosomes. *J. Neurosci. Meth.* **2010**, *193*, 29–38.
60. Damaskin, B. B.; Petrii, O. A. *Vvedenje v elektrokhimicheskuyu kinetiku*; Vysshaya shkola: Moskow, **1983**, pp 1-400.
61. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; Wiley: New York, **2001**, pp 1-850.
62. Palm, U.; Past, V. *Füüsikaline keemia*; Valgus: Tallinn, **1974**, pp 264-388.
63. Wang, J. *Analytical Electrochemistry*, 2nd ed.; Wiley: New York, **2001**, pp 1-205.
64. Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 702-706.
65. Nicholson, R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Anal. Chem.* **1965**, *21*, 1351-1355.
66. Yeager, E. Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure. *J. Mol. Cat.* **1986**, *38*, 5-25.
67. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd ed.; Lide, D. R., Ed.; CRC Press: Boca Raton, **2001**, pp 1-2661.
68. Trogadas, P.; Fuller, T. F.; Strasser, P. Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion. *Carbon.* **2014**, *75*, 5-42.
69. Gara, M.; Laborda, E.; Holdway, P.; Crossley, A.; Jones, C. J. V.; Compton, R. G. Oxygen reduction at sparse arrays of platinum nanoparticles in aqueous acid: hydrogen peroxide as a liberated two electron intermediate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 19487-19495.
70. *Nanomaterials Handbook*, vol. 3; Gogotsi, Y., Ed.; Boca Raton: CRC Press, **2006**, pp 239-282.
71. *Hydrogen and Fuel Cells: Fundamentals, Technologies and Applications*; Stolten, D., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2010, pp 3-16.

## **The influence of catalyst loading on the oxygen reduction reaction on unmodified and platinum nanoparticles modified carbide derived carbon in alkaline solution**

Piia Ereth Kasatkin

### **SUMMARY**

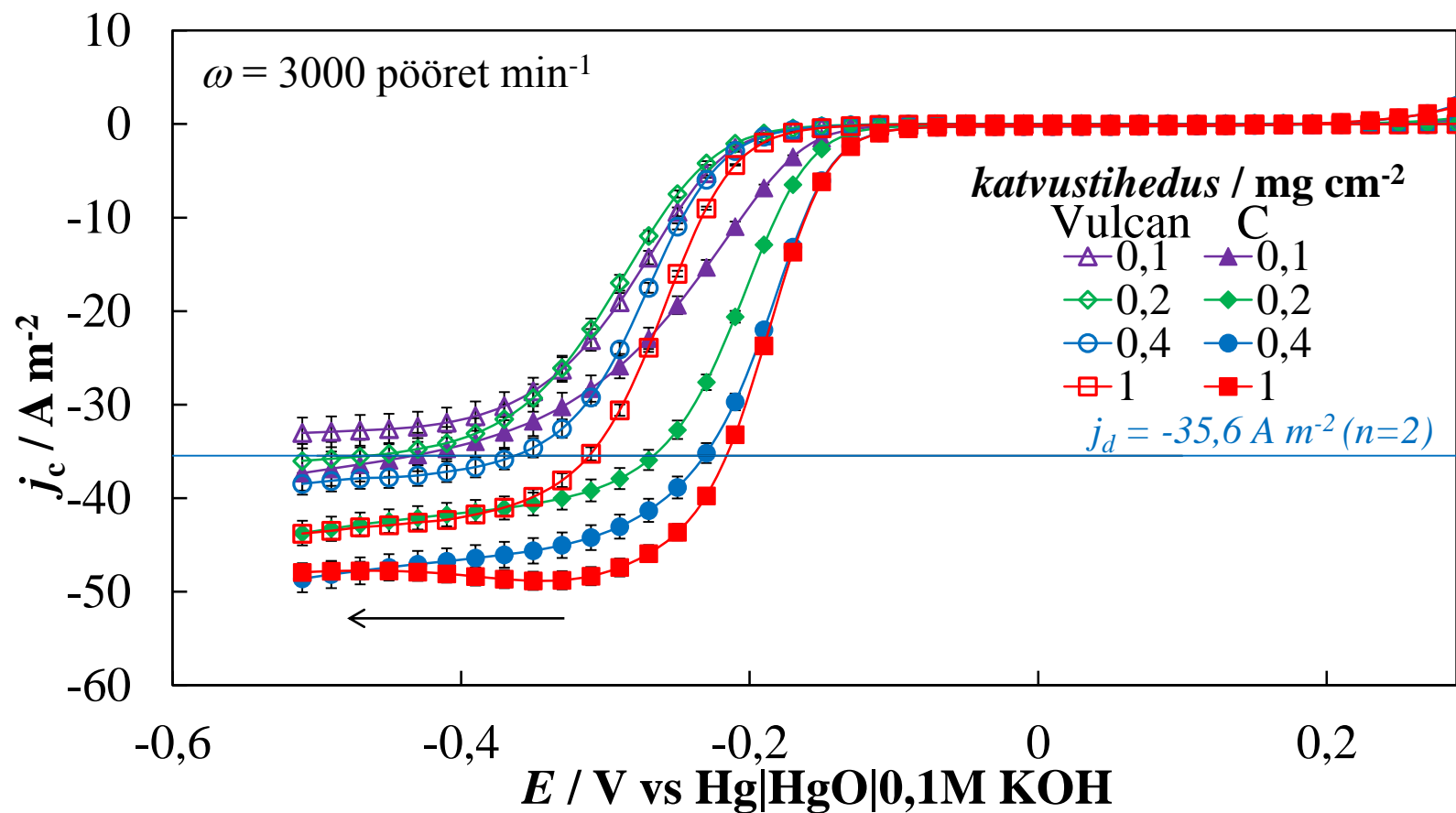
The aim of this work was to determine the influence of catalyst loading on the oxygen reduction reaction on carbide derived micromesoporous C(Mo<sub>2</sub>C)750°C and commercial VulcanXC72<sup>®</sup> carbon supports, as well as on platinum modified 20%Pt-C(Mo<sub>2</sub>C)750°C and commercial 20%Pt-VulcanXC72<sup>®</sup> catalysts. The C(Mo<sub>2</sub>C)750°C carbon support was synthesized from molybdenum carbide (Mo<sub>2</sub>C) at 750°C, using the high-temperature chlorination method. The platinum nanoparticles were deposited onto the carbon support by the sodium borohydride reduction method. Oxygen reduction reaction on carbon supports and platinum modified catalysts with loadings 0.1, 0.2, 0.4 and 1.0 mg cm<sup>-2</sup> was studied using rotating disk electrode and cyclic voltammetry methods.

Based on the analysis of the conducted experiments it was shown that the C(Mo<sub>2</sub>C)750°C carbon support is noticeably more active towards oxygen reduction reaction compared to the commercial VulcanXC72<sup>®</sup>, which is probably due to the highly conductive graphitic areas of the micromesoporous C(Mo<sub>2</sub>C)750°C, creating more active sites on the surface of the material. It was found that the catalytic activity increases with increasing catalyst loading for both carbon supports. However, the increase is much higher for C(Mo<sub>2</sub>C)750°C, probably due to the remarkably higher specific surface area, hence the increase in the number of active sites is much greater compared to the commercial VulcanXC72<sup>®</sup> material. Being more catalytically active and electrochemically stable, C(Mo<sub>2</sub>C)750°C is more suitable catalyst support used in proton exchange membrane fuel cells than commercial VulcanXC72<sup>®</sup>.

It was demonstrated that both platinum nanoparticles modified catalysts are more active towards O<sub>2</sub> electroreduction compared to unmodified carbon supports. However, 20%Pt-C(Mo<sub>2</sub>C)750°C is catalytically more active compared to the commercial 20%Pt-VulcanXC72<sup>®</sup> catalyst, probably due to the structural differences of the carbon supports. Besides, with increasing the catalyst loading, the increase in 20%Pt-C(Mo<sub>2</sub>C)750°C catalytic activity is much

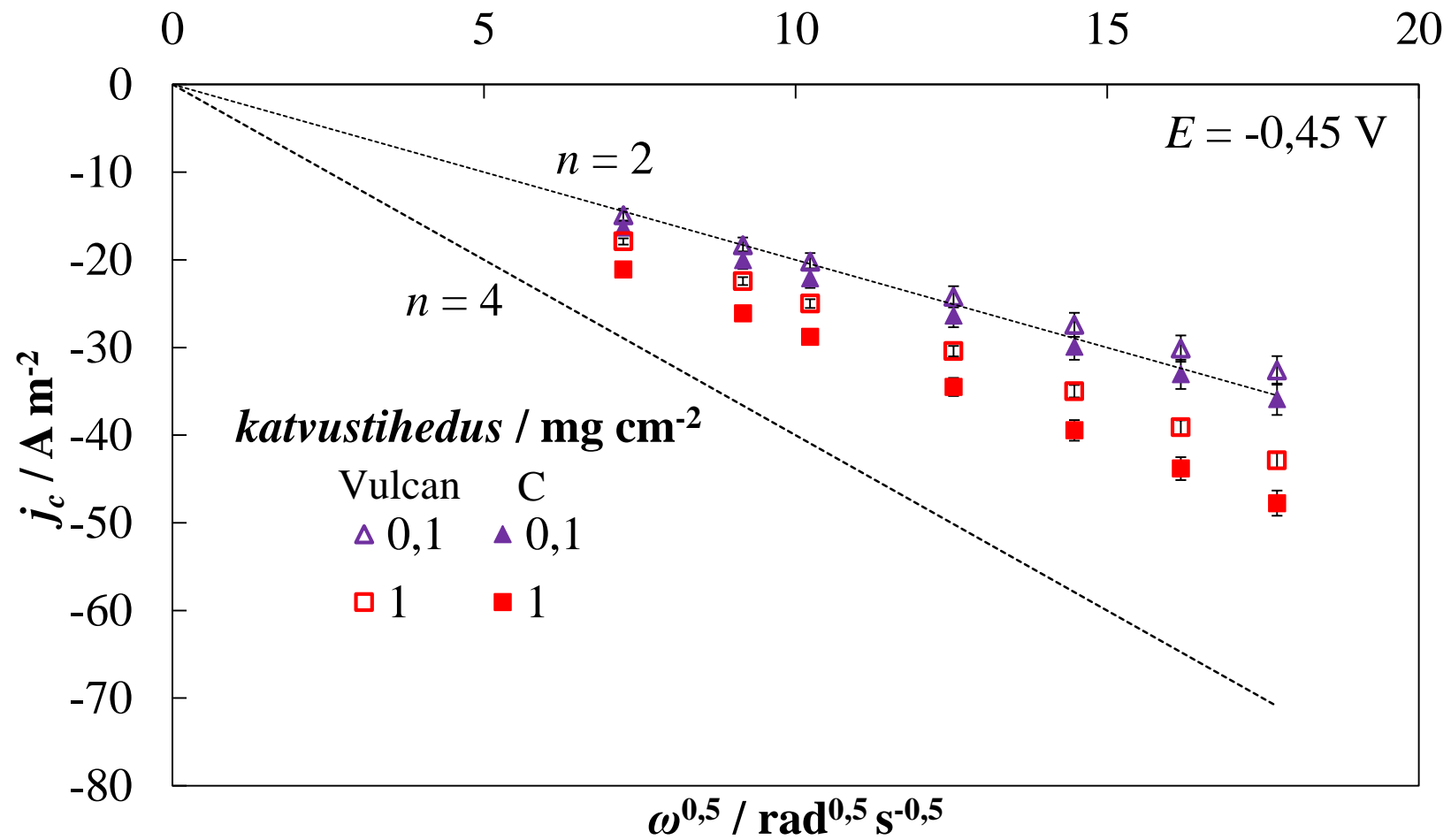
higher compared to 20%Pt-VulcanXC72<sup>®</sup>. Comparable reduction peak current density values obtained for 1.0 mg cm<sup>-2</sup> 20%Pt-VulcanXC72<sup>®</sup> electrode could be achieved for 20%Pt-C(Mo<sub>2</sub>C)750°C electrode with approximate loading of 0.3 mg cm<sup>-2</sup>. Thus, three time less 20%Pt-C(Mo<sub>2</sub>C)750°C is required for achieving the same catalytic activity compared to that for the commercial 20%Pt-VulcanXC72<sup>®</sup> catalyst. Therefore, using 20%Pt-C(Mo<sub>2</sub>C)750°C as a catalyst in proton exchange membrane fuel cell, it is possible to reduce the platinum amount by approximately 70%, compared with that in commercial 20%Pt-VulcanXC72<sup>®</sup> catalyst based proton exchange membrane fuel cell.

LISAD

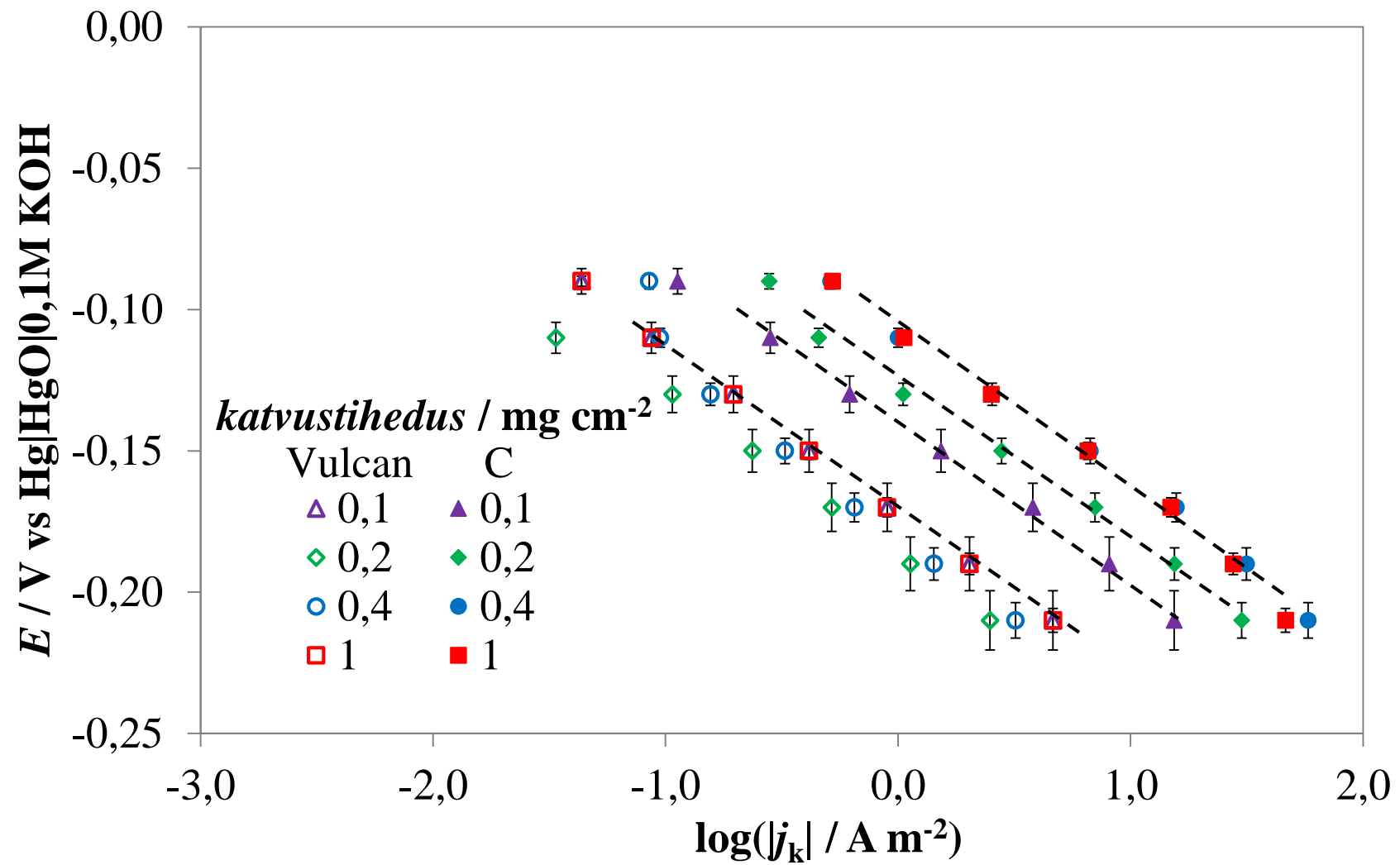


Joonis 7. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalst süsinikmaterjalide Vulcani ja C korral erinevatel katvustihedustel konstantsel elektroodi pöörlemiskiirusel 3000 p min<sup>-1</sup> ja elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s<sup>-1</sup>.

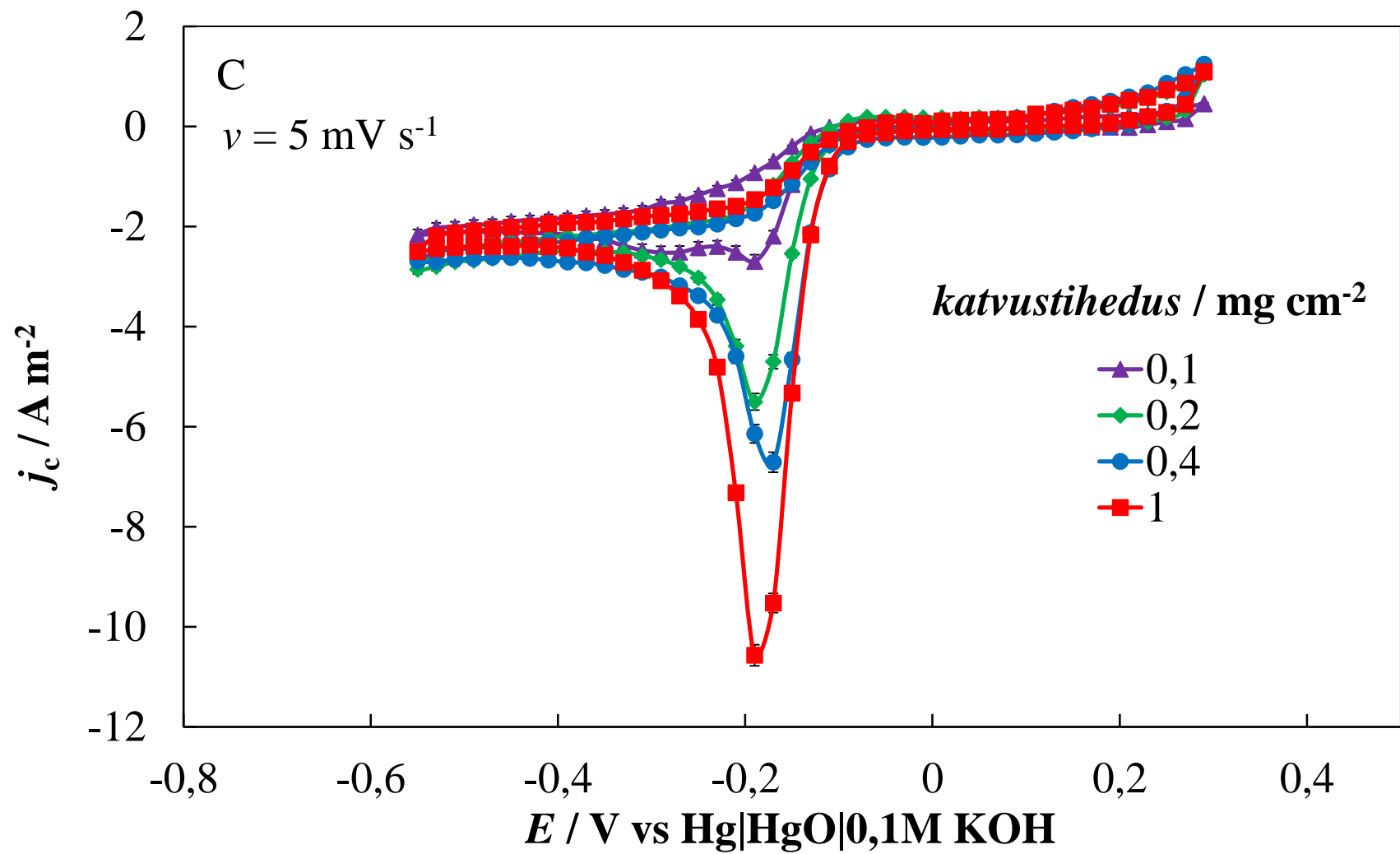




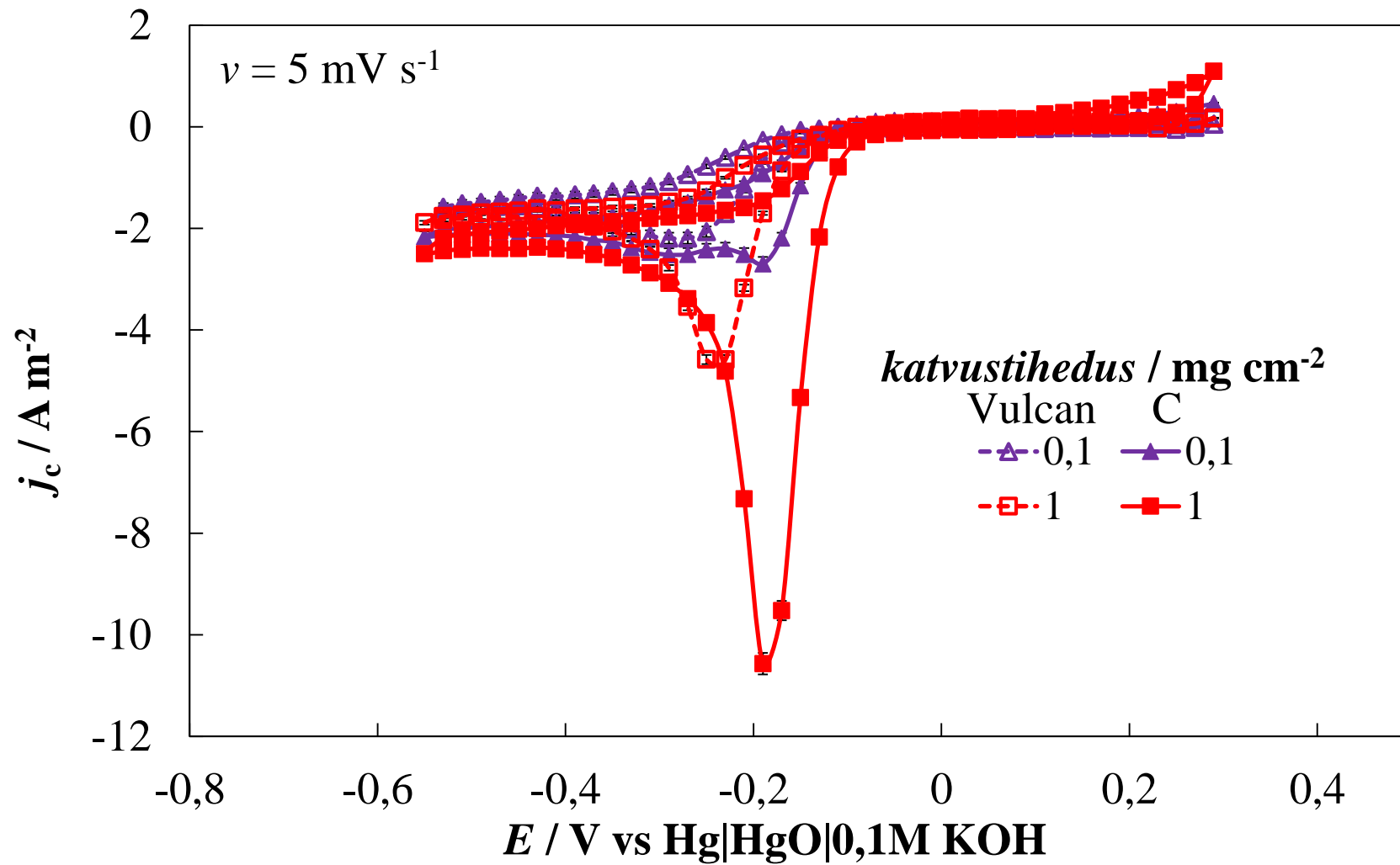
Joonis 8. Levichi sõltuvused elektroodi potentsiaalil -0,45 V (vs Hg|HgO|0,1M KOH) Vulcani ja C korral katvustihedustel 0,1 ja 1,0 mg cm<sup>-2</sup> ning teoreetilised Levichi sõltuvused üleminevate elektronide arvu 2 ja 4 korral (märgitud punktiiriga).



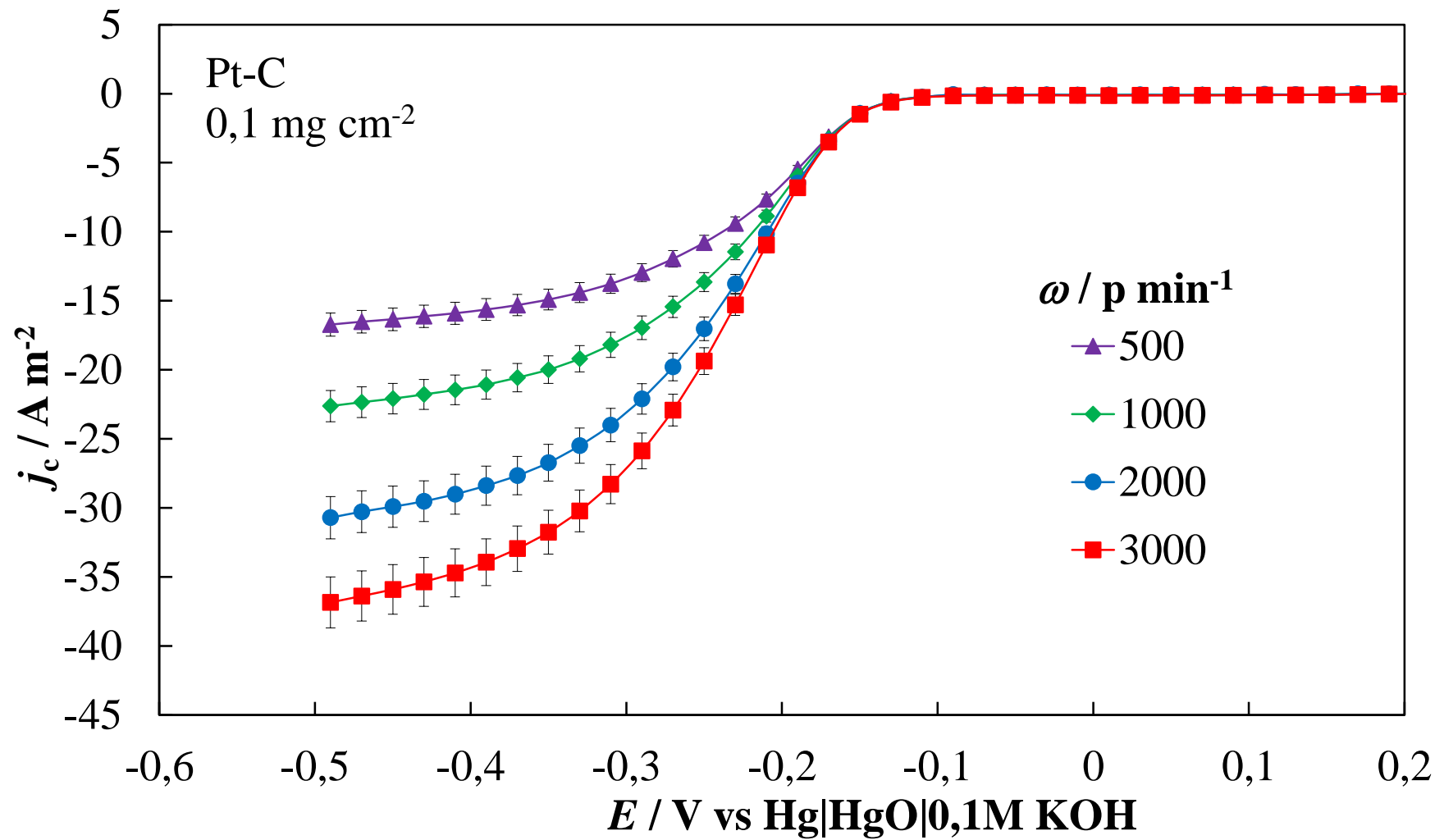
Joonis 9. Tafeli sõltuvused Vulcani ja C korral erinevatel katalüsaatori katvustihedustel.



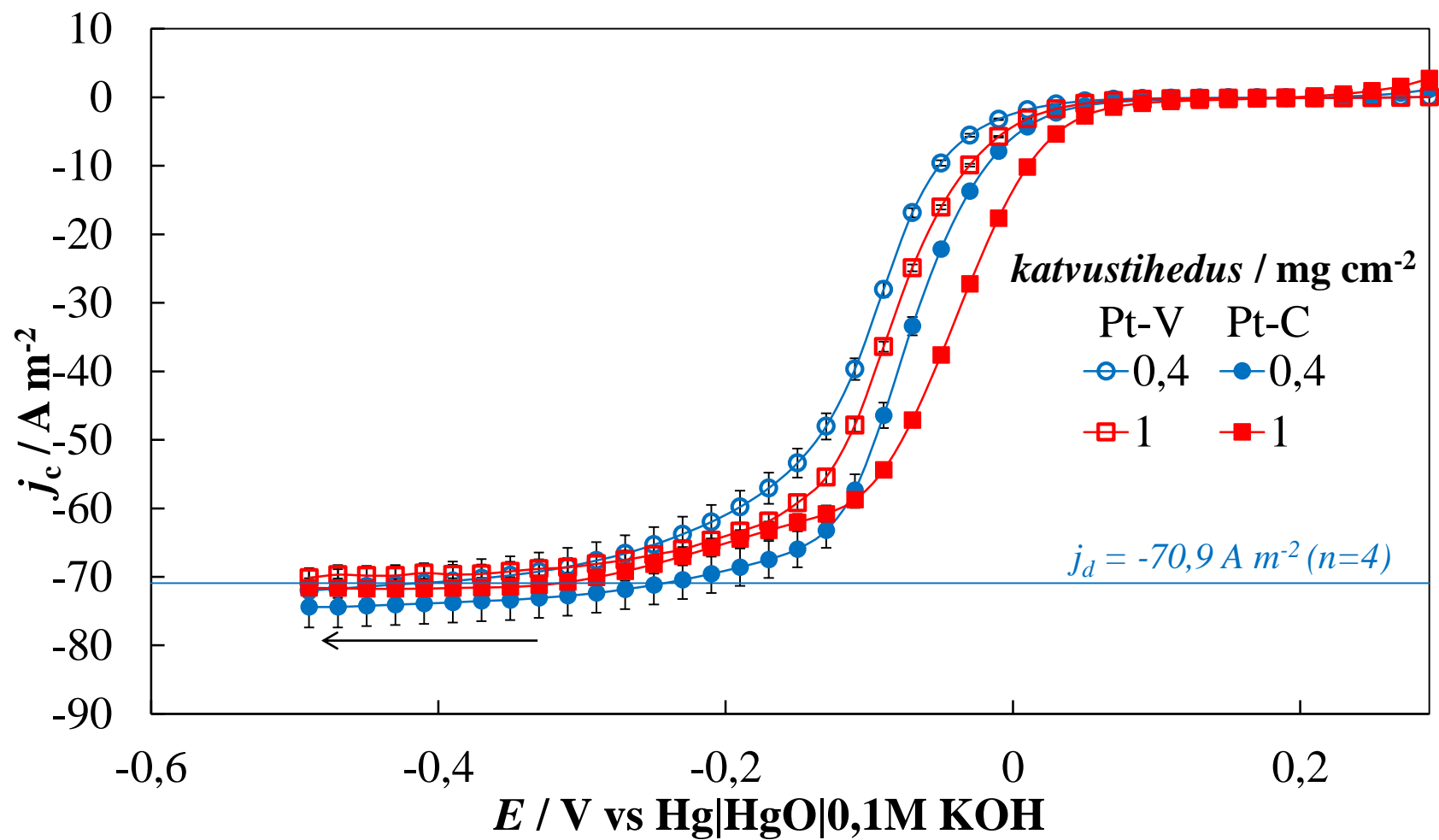
Joonis 10. Tsüklilised voltamperogrammid C korral erinevatel katvutihedustel elektroodi potentsiaali laotuskiirusel  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .



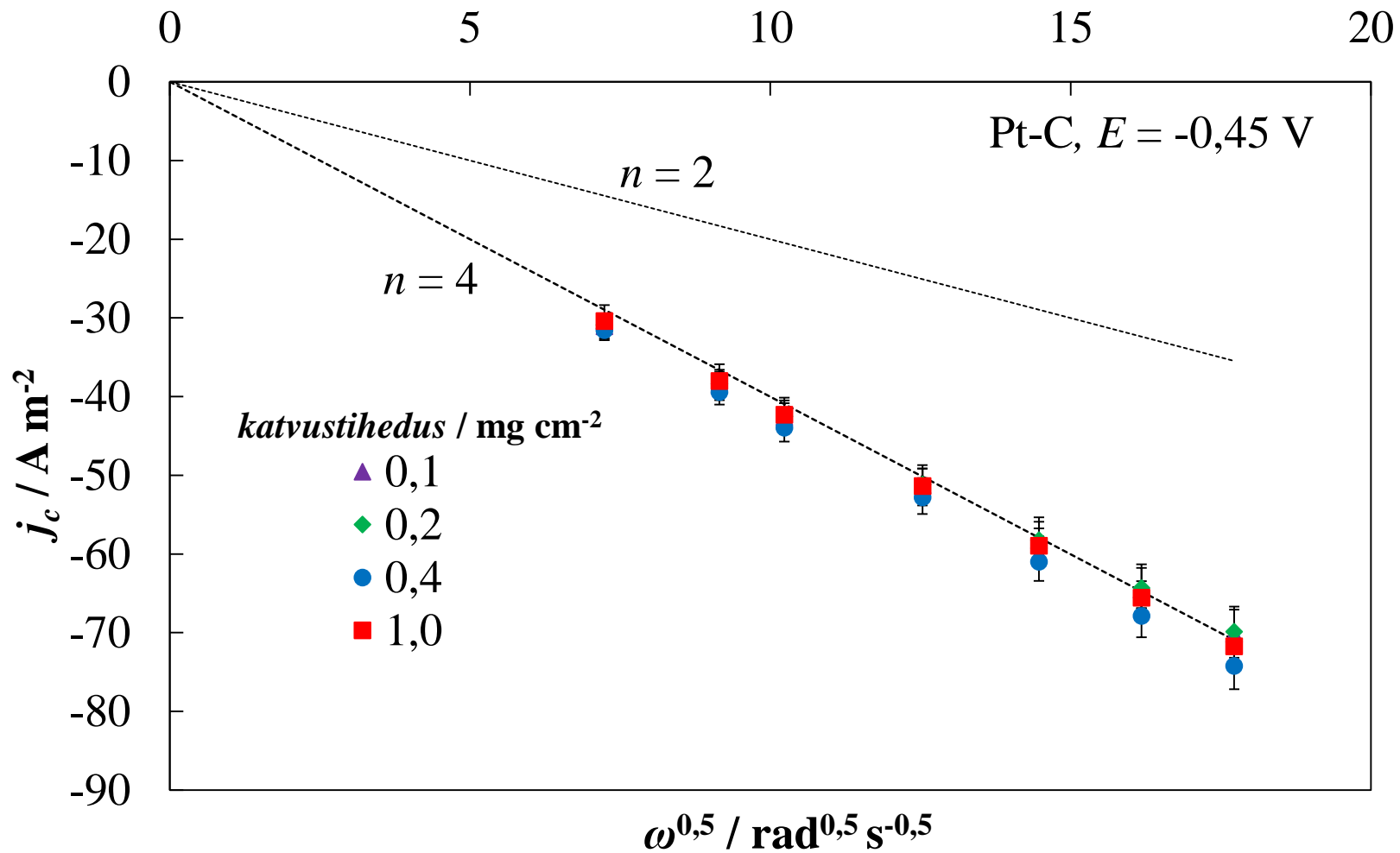
Joonis 11. Tsüklilised voltamperogrammid katalüsaatori katvustihedustel 0,1 ja 1,0 mg cm<sup>-2</sup> Vulcani ja C korral elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 5 mV s<sup>-1</sup>.



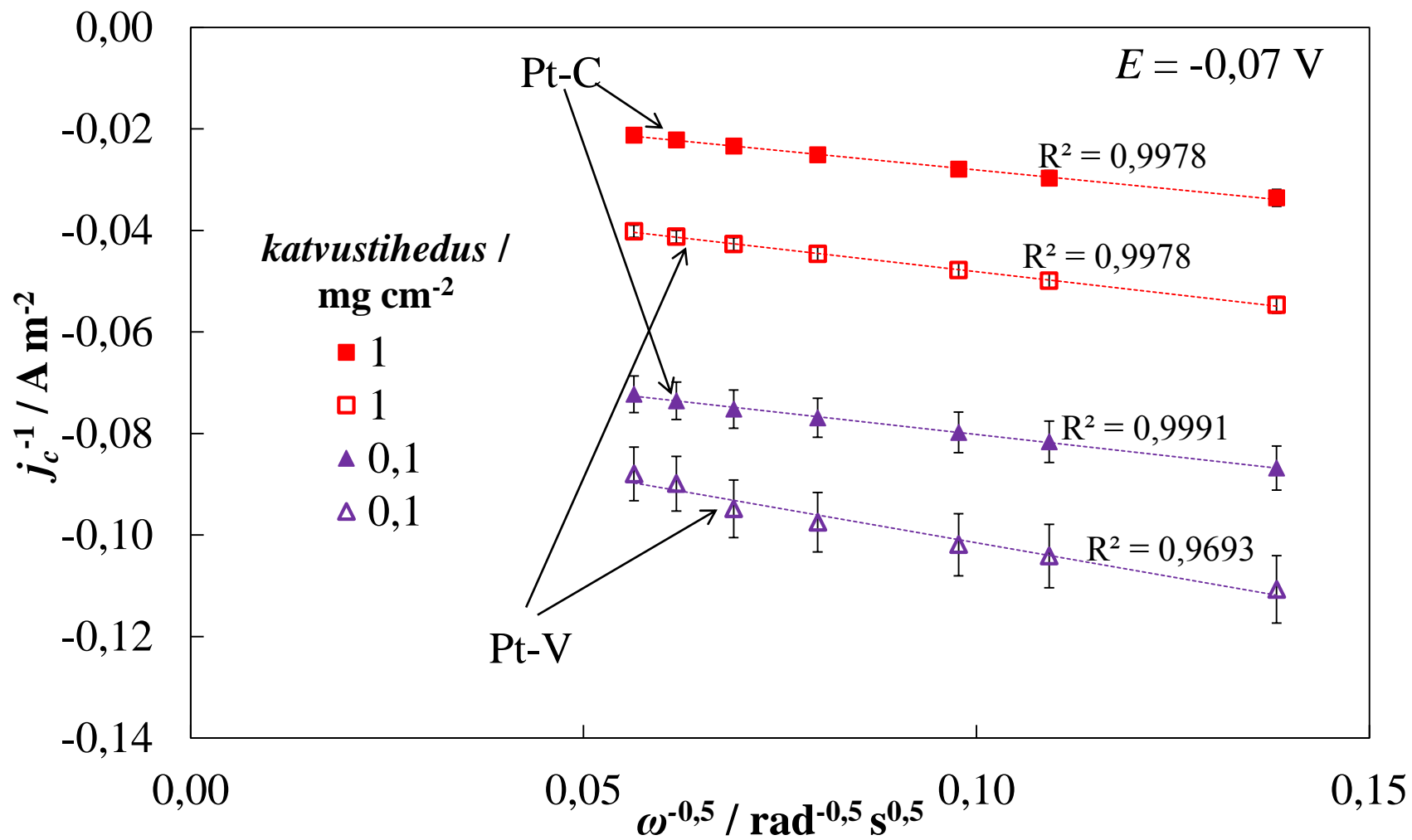
Joonis 12. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalilt erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel Pt-C katalüsaatori korral katvustihedusel 0,1 mg cm<sup>-2</sup>.



Joonis 13. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalist Pt-V ja Pt-C katalüsaatoritele katvustihedusel 0,4 ja 1,0 mg cm<sup>-2</sup> konstantsel elektroodi pöörlemiskiirusel 3000 p min<sup>-1</sup>.

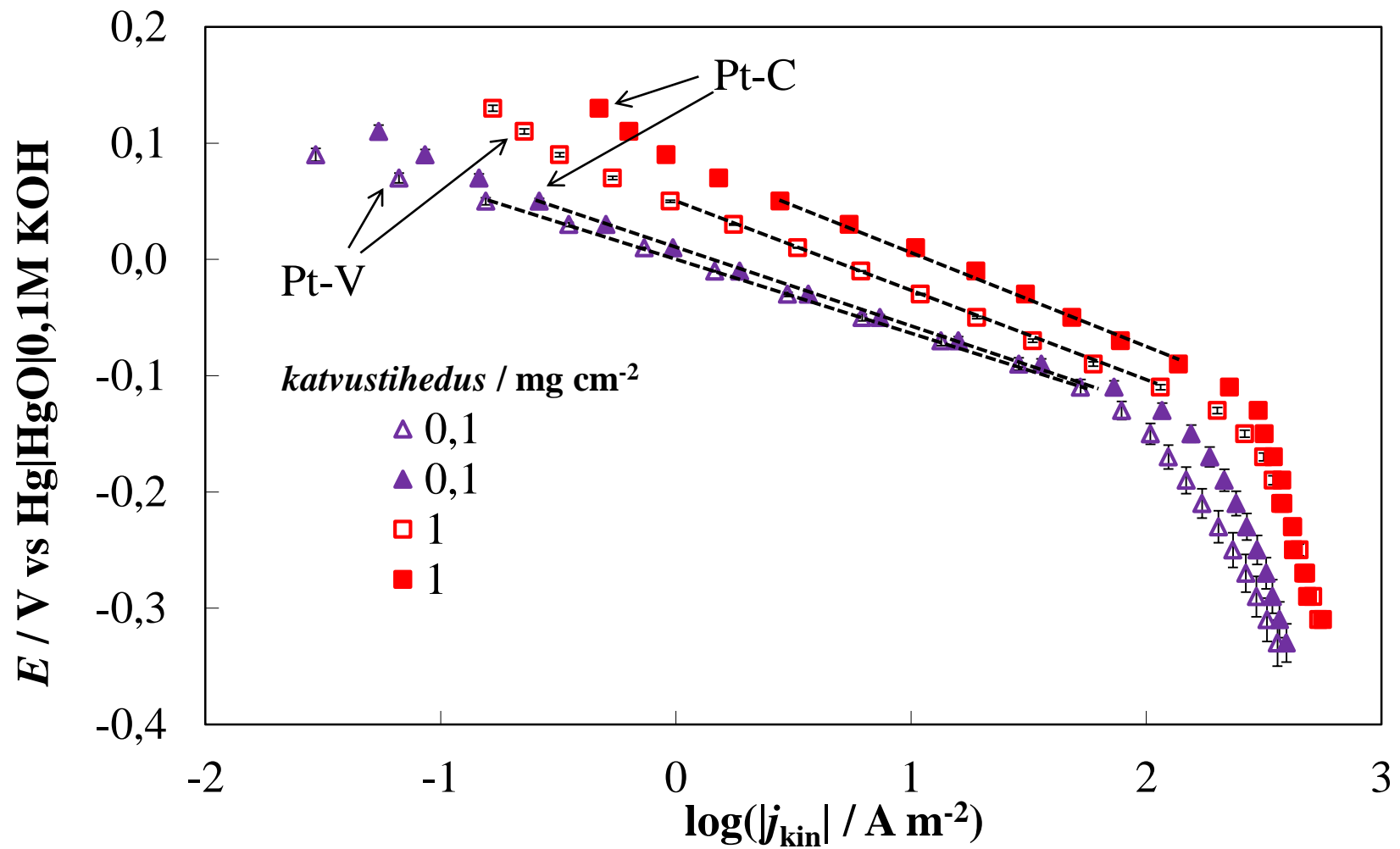


Joonis 14. Levichi sõltuvused elektroodi potentsiaalil -0,45 V (vs Hg|HgO|0,1M KOH) Pt-C katalüsaatori korral erinevatel katalüsaatori katvustihedustel.

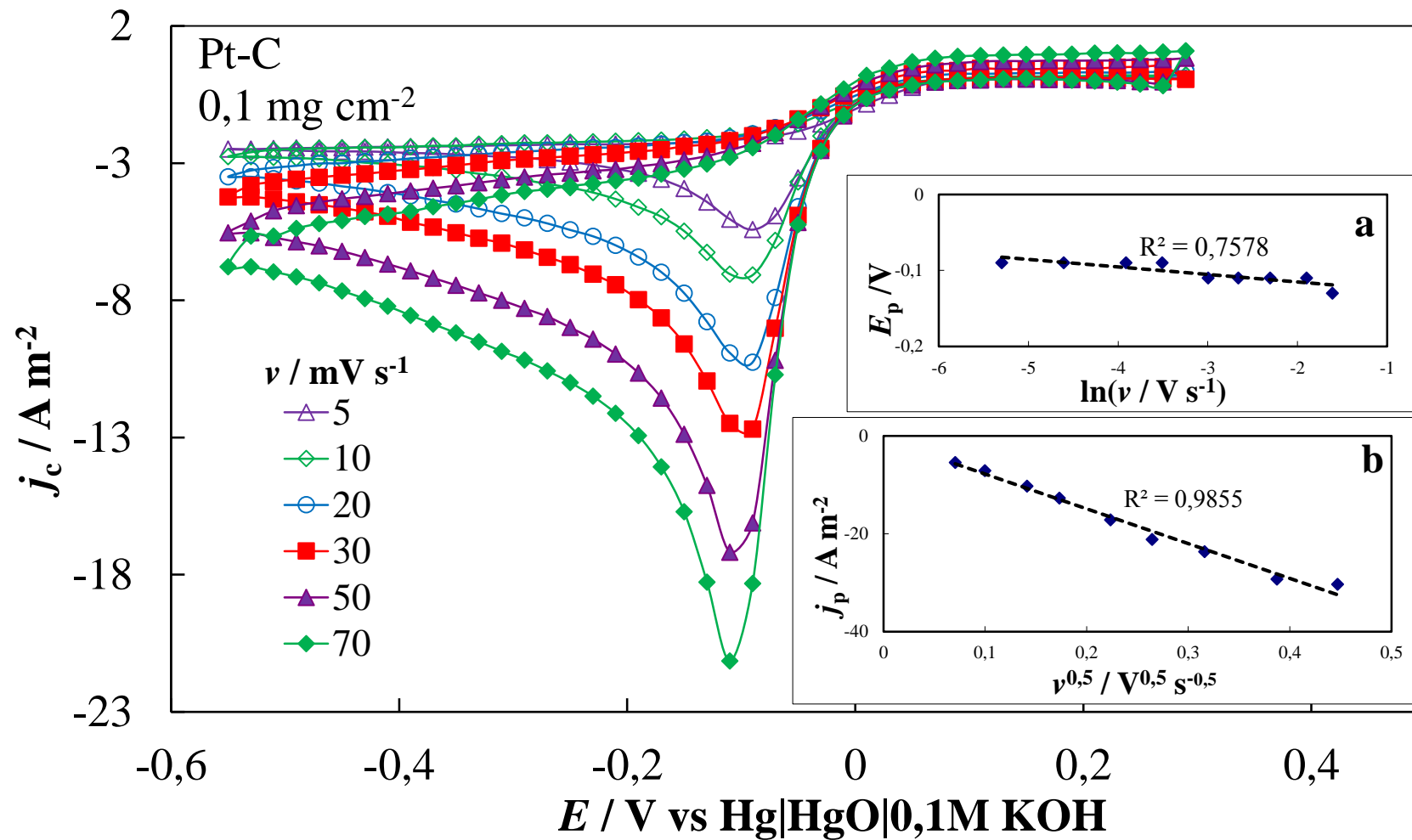


Joonis 15. Levich-Koutecky sõltuvused elektroodi potentsiaalil  $-0,07 \text{ V}$  (vs  $\text{Hg}|\text{HgO}|0,1\text{M KOH}$ ) Pt-V ja Pt-C katalüsaatoritele katvustihedustel  $0,1$  ja  $1,0 \text{ mg cm}^{-2}$ .

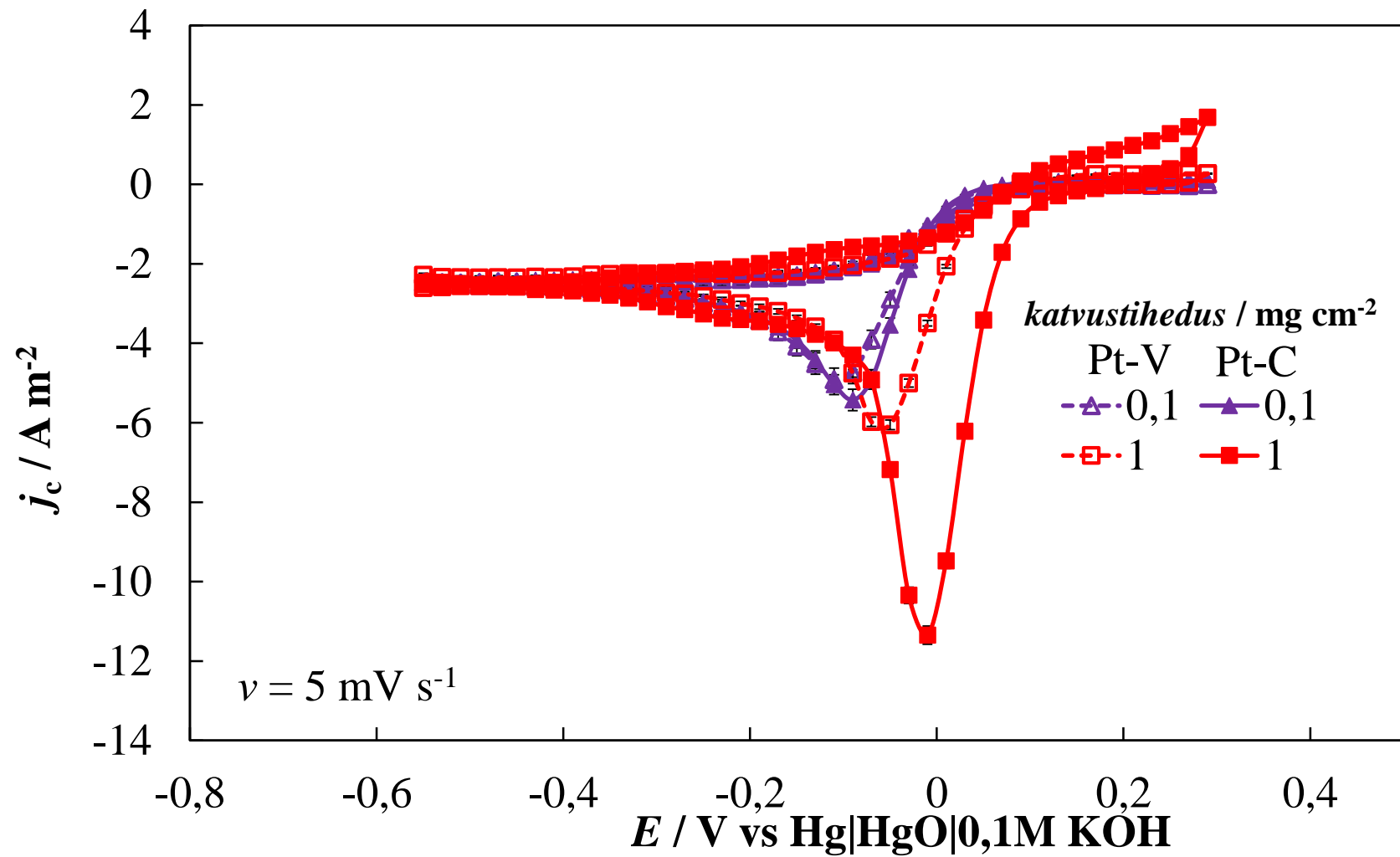




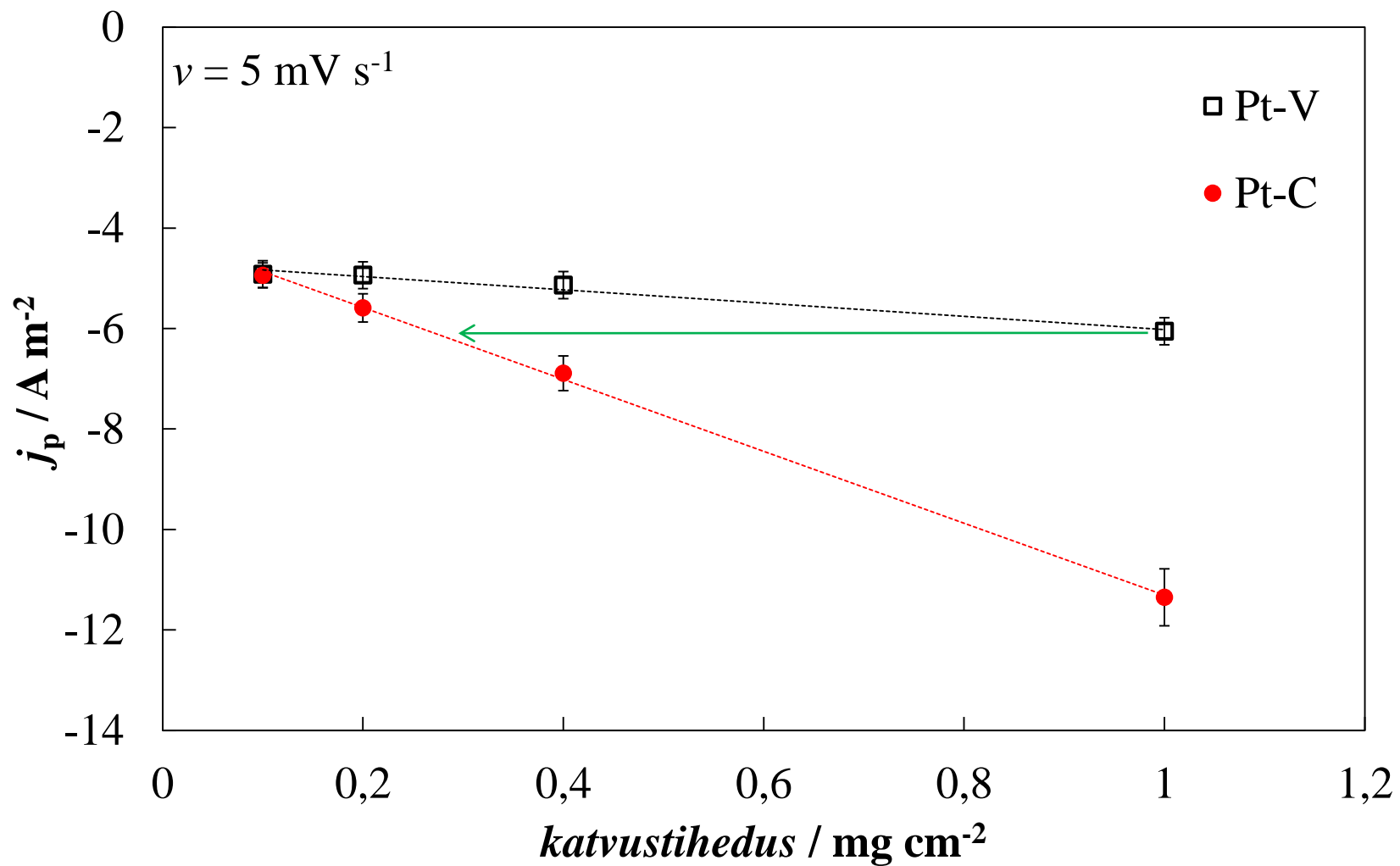
Joonis 16. Tafeli sõltuvused Pt-V ja Pt-C katalüsaatoritele katvustihedustel 0,1 ja 1,0  $\text{mg cm}^{-2}$ .



Joonis 17. Tsüklilised voltamperogrammid erinevatel elektroodi potentsiaalil laotuskiirustel Pt-C katalüsaatorile katvustihedusel 0,1 mg cm<sup>-2</sup>. Sisejoonisel a) piigi potentsiaali sõltuvus laotuskiiruse naturaallogaritmist ja b) voolutiheduse sõltuvus elektroodi potentsiaali laotuskiiruse ruutjuurest piigi potentsiaalil.



Joonis 18. Tsüklilised voltamperogrammid Pt-V ja Pt-C katalüsaatoritele katvustihedustel 0,1 ja 1,0 mg cm<sup>-2</sup> elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 5 mV s<sup>-1</sup>.



Joonis 19. Piigi potentsiaalil mõõdetud voolutiheduse sõltuvus katalüsaatori katvustihedusest elektroodi potentsiaali laotuskiirusel  $5 \text{ mV s}^{-1}$  Pt-V ja Pt-C korral.

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

Mina, \_\_\_\_\_ Piia Ereth Kasatkin \_\_\_\_\_,  
(*autori nimi*)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
\_\_\_\_Katalüsaatori katvustiheduse mõju hapniku redutseerumisreaktsioonile modifitseerimata ja  
plaatinaaga modifitseeritud karbiidset päritolu süsinikmaterjalil leeliselises  
keskkonnas \_\_\_\_\_,  
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on \_\_\_\_\_ Ph. D Eneli Härk, Ph. D Rutha Jäger \_\_\_\_\_,  
(*juhendaja nimi*)

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

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **01.06.2017** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

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

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

Tartus **27.05.2015**