

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

KRISTEL JUKK

**HAPNIKU ELEKTROREDUTSEERUMINE SÜSINIKNANOTORUDELE
KANTUD PALLAADIUM- NING PLAATINAKATALÜSAATORITEL**

Magistritöö

Juhendajad: dots. Kaido Tammeveski
Nadežda Aleksejeva, PhD

Tartu 2013

SISUKORD

SISSEJUHATUS	3
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	4
1.1 Hapniku redutseerumine pallaadiumelektroodidel	4
1.2 Hapniku redutseerumine PdNP/CNT komposiitmaterjalidel	5
1.3 Hapniku redutseerumine plaatinaelektroodidel	6
1.4 Hapniku redutseerumine PtNP/CNT katalüsaatoritel	7
2 EKSPERIMENTAALNE METOODIKA.....	9
2.1 Komposiitmaterjalide valmistamine	9
2.2 Elektrokeemilised mõõtmised.....	10
2.3 Morfoloogia uuringud.....	11
3 TULEMUSED JA ARUTELU	12
3.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine magnetrontolmustamise meetodil valmistatud erinevate kihipaksustega PdNP/MWCNT katalüsaatoritel.....	12
3.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine magnetrontolmustamise meetodil valmistatud ning kuumtöödeldud PdNP/MWCNT katalüsaatoritel	17
3.3 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine magnetrontolmustamise meetodil valmistatud erinevate kihipaksustega PtNP/MWCNT katalüsaatoritel.....	21
KOKKUVÕTE	33
SUMMARY	34
KASUTATUD KIRJANDUS	35

SISSEJUHATUS

Hapniku redutseerumisreaktsioon omab suurt tehnoloogilist tähtsust nii kütuseelementides, metall/õhk patareides kui ka vesinikperoksiidi elektrosünteesil. Hapniku redutseerumine toimub sõltuvalt elektrodimaterjalist kas otsese neljaelektronilise või kaheelektronilise protsessina. Neljaelektroniline protsess on valdav platinametallidel ja hõbedal, kaheelektroniline seevastu süsinikmaterjalidel, kullal ning enamikul oksiididega kaetud metallidel.

Platina on kõige suurema elektrokatalüütilise aktiivsusega metall hapniku redutseerumisreaktsiooni jaoks, kuid selle kõrge hind ja vähesus maakoos on pannud otsima alternatiive platinakatalüsaatori kasutamisele. Heaks alternatiiviks on nanostruktuurse Pt kasutamine (sulamid, Pt/C komposiitmaterjalid) või tema täielik asendamine pallaadiumiga.

Plaatinal ja pallaadiumil on väga sarnased omadused (samasugune tahktsentreeritud kristallstruktuur, sarnane aatomi suurus). Siiski on pallaadiumi hind madalam kui plaatinal ning teda leidub maakoos vähemalt 50 korda rohkem, seega oleks ta suurepärase asendaja Pt-le kütuseelementide katoodeprotsessi katalüsaatorina. Seetõttu uuritakse pallaadiumit kütuseelementides nii Pt sulamina kui ka Pt-vaba katalüsaatorina nii happelises kui ka leeliselises keskkonnas.

Käesolev magistritöö on bakalaureusetöö edasiarendus, milles uuriti hapniku elektroredutseerumist süsiniknanotorudele seondatud pallaadiumi nanoosakestel [1].

Magistritöö eesmärgiks oli uurida magnetrontolmustamisel valmistatud erineva kihipaksusega pallaadiumi (ingl. k. *palladium nanoparticle/multiwalled carbon nanotube* – PdNP/MWCNT) ja platina (ingl. k. *platinum nanoparticle/multiwalled carbon nanotube* – PtNP/MWCNT) nanoosakestest ning mitmeseinalistest süsiniknanotorudest koosnevate komposiitmaterjalide elektrokatalüütilisi omadusi hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel. Töös uuriti ka kuumtöötlemise mõju magnetrontolmustamisel valmistatud PdNP/MWCNT katalüsaatori aktiivsusele O₂ redutseerumisel. Nanokomposiitide elektrokeemilisi omadusi uuriti tsüklilise voltamperomeetria ning pöörleva ketaselektroodi meetoditel. Saadud komposiitmaterjalide kineetilisi parameetreid võrreldi kompaktsel Pd ja Pt vastavate parameetritega. Võrdlusmaterjalina kasutati ka kommertsiaalset Pt/C katalüsaatorit. Katalüsaatormaterjalide pinna morfoloogiat ja struktuuri uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi abil ning röntgendifraktsiooni meetodil.

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Hapniku redutseerumine pallaadiumelektroodidel

Hapniku redutseerumisreaktsioon on üks tähtsamaid elektrokeemilisi reaktsioone ning seda on uuritud väga erinevatel elektroodi materjalidel [2-4]. Kõige aktiivsem elektrokatalüsaator selleks reaktsiooniks on plaatina [2].

Plaatinal ning pallaadiumil on sarnased omadused, kuid Pd varud maakoos on palju suuremad ning tema hind on ka madalam [5]. Happelises ja ka leeliselises lahuses on hapniku redutseerumisreaktsiooni mehhanism Pd pinnal sarnane Pt omaga ning peamiselt toimub nendel elektroodidel hapniku neljalektroniline redutseerumine veeks [6-9].

Hapniku redutseerumine Pd pinnal sõltub metalli struktuurist. Hoshi jt uurisid Pd monokristalli struktuuritundlikkust perkloorhappe lahuses pöörleva ketaselektroodi meetodil [10]. Nende tööühm leidis, et Pd monokristalli tahkude aktiivsus kasvab järjekorras: Pd(110) < Pd(111) << Pd(100). See järjekord on täiesti vastupidine Pt monokristalli tahkude aktiivsusele HClO₄ lahuses. Pt puhul on vastav järjestus: Pt(100) < Pt(111) ≤ Pt(110) [10].

Hapniku redutseerumist on happelises keskkonnas Pd elektroodidel uuritud palju vähem kui plaatinal, kuna pallaadiumil on selles väiksem elektrokatalüütiline aktiivsus ja stabiilsus [6,9]. Seetõttu ei kasutata puhast Pd katalüsaatorit otseselt kütuseelementides [5]. Võrreldes teiste väärismetallidega (v.a Pt) on Pd aktiivsus happelises lahuses kõrgem. Pallaadiumi aktiivsust üritatakse suurendada uurides erikujulisi Pd nanoosakesi ning kasutades sulameid [9,11-13].

Pallaadium on anioonide adsorptsioonile tundlikum kui plaatina, kuna pallaadiumi pinna ja anioonide (Cl⁻, ClO₄⁻, SO₄²⁻ jt hapnikkusisaldavad ioonid) vahelised interaktsioonid on tugevamad. Sidumisenergiad hapniku redutseerumisel tekkivate vaheühendite kui ka teiste anioonide (Cl⁻, ClO₄⁻, SO₄²⁻ ja HSO₄⁻) ning Pd pinna vahel on palju suuremad kui plaatina pinnal. Pallaadiumile tugevalt adsorbeerunud anioonid hõivavad tsentreid, mida vajatakse O₂ adsorptsiooniks ning O=O sideme lõhkumiseks, mille tulemuseks on happelises keskkonnas Pd pinnal aeglasem hapniku redutseerumine kui plaatinal [9].

Plaatina ja pallaadium on mõlemad leeliselises keskkonnas stabiilsed ning Pt-rühma metallidest on neil kõige kõrgemad hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsused. Leeliselises keskkonnas on Pd hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsus väga lähedane plaatina omale. Leeliselises lahuses, kus on ainult OH⁻ anioonid, on anioonide

adsorptsioonist põhjustatud inhibeerimise efekt palju väiksem kui happelises lahuses, mille tulemuseks on kõrgem hapniku redutseerumise aktiivsus [9]. Hapniku redutseerumise mehhanism on pallaadiumil sama, mis plaatinal [2,3,8].

Damjanovic jt uurisid Tafeli tõusu sõltuvust potentsiaalst [6,7]. Nad leidsid, et negatiivsematel potentsiaalidel kui 0,8 V vs RHE (*reversible hydrogen electrode*) on Tafeli tõusu väärtuseks -120 mV dec^{-1} . Tafeli tõusu väärtus -60 mV dec^{-1} esineb, kui potentsiaal on positiivsem kui 0,8 V vs RHE. Tõusu muutus 0,8 V juures on tingitud pindoksiidide adsorptsioonist Pd pinnale. Mõlemas Tafeli alas on kiirust limiteerivaks staadiumiks esimese elektroni aeglane ülekande.

1.2 Hapniku redutseerumine PdNP/CNT komposiitmaterjalidel

Palju tööd on tehtud leidmaks pallaadiumit sisaldav elektrokatalüütiliselt aktiivne materjal hapniku redutseerumiseks, kuna kompaktsed Pd elektroaktiivsus jääb happelises keskkonnas madalamaks kui Pt oma [5]. Seetõttu on huvi tuntud nanostruktuursete Pd katalüsaatorite elektrokatalüütiliste omaduste vastu. Potentsiaalse katalüsaatorina hapniku redutseerumiseks on tihti uuritud Pd/C komposiitmaterjale [9,14].

Süsiniknanotorudele seondatud Pd katalüsaatorite valmistamiseks kasutatakse nii keemilisi kui ka füüsikalisi meetodeid. Tihti on kasutatud erinevaid Pd lähteaineid ja redutseerijaid keemilisel redutseerumisel [12,15,16]. Scott jt uurisid sünteesitingimuste mõju Pd/C nanokomposiitide elektrokatalüütilistele omadustele [17]. Nad leidsid, et kõrgemat aktiivsust näitavad aluselises keskkonnas etüleenglükooliga redutseeritud katalüsaatorid. Need katalüsaatorid näitasid ka prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendis testimisel lootustandvaid tulemusi.

Katalüsaatormaterjalide valmistamiseks on samuti efektiivne meetod Pd nanoosakeste elektrokeemiline sadestus süsiniksubstraadile [14,18]. Elektrosadestusel saab hästi kontrollida metallilise Pd kogust erinevatel süsinik alusmaterjalidel [14]. Elektrosadestatud Pd katalüsaatoritel toimub hapniku redutseerumine põhiliselt $4e^-$ protsessina [18].

Füüsikaliste meetoditena on kasutatud vaakumaurustamist [8], aatomkihtsadestust, magnetrontolmustamist jne. Selles töös on samuti kasutatud magnetrontolmustamist. Sellel meetodil on mitmeid eeliseid teiste füüsikaliste meetodite ees: suured sadestuskiirused, kerge sadestada erinevaid metalle, sulameid või ühendeid, kõrge puhtusega kiled, kilede hea adhesioon substraadile, täpne kontroll metalli koguse üle jpm [19]. Kuigi meetod on

mugav, ei ole seda palju kasutatud kütuseelementide katalüsaatorite valmistamiseks. Sellegipoolest pakub magnetrontolmustamine järjest enam huvi nii prootonvahetusmembraaniga kui ka leeliselistes kütuseelementides.

Üldiselt on Pd-põhistel katalüsaatoritel suuremad osakesed kui Pt-põhistel katalüsaatoritel. Selle tagajärjel on neil väiksem eripind kui Pt-põhistel katalüsaatoritel, mille põhjuseks on ka nende väiksem katalüütiline aktiivsus. Osakeste suurus süsinikkandjal muutub sellises järjekorras $\text{Pd} > \text{Pt-Pd} > \text{Pt}$ [20-23]. See tuleneb erinevatest Pt/C ja Pd/C katalüsaatorite metalli nanoosakeste keskmete kasvamise mehhanismidest ning sellest on põhjustatud ka metalli nanoosakeste erinev jaotumine süsinikmaterjalidel [5]. Sõltumata valmistusviisist suureneb metalli osakeste suurus Pd sisalduse kasvuga katalüsaatoris. Seega on Pd-põhiste katalüsaatorite uuringute eesmärgiks arendada sünteesimeetodeid, mis suurendaksid Pd eripinda [5,24].

1.3 Hapniku redutseerumine plaatinaelektroodidel

Plaatina on kõige parem metallkatalüsaator hapniku redutseerumisreaktsiooni jaoks [2]. Kompaktsel Pt-elektroodil on O_2 redutseerumist juba kaua uuritud [2-4,25]. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine plaatinal on katoodseks reaktsiooniks kütuseelementides ja eelistatud on neljaelektroniline protsess (vee teke).

Süsteemiliselt on uuritud hapniku redutseerumist Pt monokristalli erinevatel tahkudel [26-31]. On leitud, et hapniku redutseerumisreaktsiooni struktuuritundlikkus sõltub põhiliselt struktuuritundlike anioonide (OH^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , ClO_4^- jne) adsorptsioonist Pt(*hkl*) tahkudel [31,32]. Tugevalt adsorbeeruvad anioonid (nt HSO_4^-) blokeerivad suurel määral katalüütiliselt aktiivseid tsentreid Pt pinnal ning seega inhibeerivad O_2 redutseerumise kiirust veel tugevamalt. Sellist käitumist on eriti näha Pt(111) korral, mille puhul sobivad hästi aniooni struktuur ja Pt monokristalli pinnageomeetria. Hapniku redutseerumine H_2SO_4 lahuses on Pt(111) tahul palju rohkem inhibeeritud kui Pt(100) või Pt(110) tahkudel. Seega O_2 redutseerumise aktiivsus H_2SO_4 lahuses kahaneb järgnevalt: $\text{Pt}(110) > \text{Pt}(100) > \text{Pt}(111)$ [29]. Perkloraatioonide adsorptsioon on palju nõrgem kui HSO_4^- ionidel ning seetõttu on elektrokatalüütiliselt aktiivsed tsentrid HClO_4 lahuses vähem blokeeritud ja sellest tulenevalt on hapniku redutseerumise kiirus suurem. Kuid vähepuhtad HClO_4 lahused võivad sisaldada Cl^- ionide jälgi ning need adsorbeeruvad väga tugevalt Pt pinnale. Selle tõttu on hapniku redutseerumine Cl^- ioone sisaldavas

lahuses tugevalt inhibeeritud [26]. 0,1 M KOH lahuses on O₂ redutseerumise struktuuritundlikkus vähem märgatav, see tekib ainult OH-rühmade adsorbeerumisel Pt(*hkl*) pinnale [30].

Eksperimentaalselt on kindlaks tehtud, et plaatinaelektroodide pind on laias potentsiaalide vahemikus kaetud hapnikkuisaldavate rühmadega [25,33] ja need mõjutavad hapniku redutseerumisreaktsiooni kineetikat. Tafeli tõus muutub, kui redutseeritud Pt pind läheb üle oksiidiga kaetuks. Madalatel ülepingetel on Tafeli tõus -60 mV dec⁻¹ lähedal ning kõrgetel ülepingetel jääb tõusu väärtus -120 mV dec⁻¹ lähedale nii happelises kui ka leeliselises lahuses [33]. Tõus muutub, kui pinnale adsorbeerunud hapniku hulk on madal. Damjanovic ja Brusica pakkusid välja, et esimese elektroni aeglane ülekande on O₂ redutseerumise reaktsiooni kiirust limiteeriv staadium nii happelises kui ka leeliselises lahuses [33]. Nad näitasid, et sama kiirust limiteeriv staadium kontrollib hapniku redutseerumisreaktsiooni kineetikat mõlemas Tafeli piirkonnas.

1.4 Hapniku redutseerumine PtNP/CNT katalüsaatoritel

Suurepinnalistest süsiniknanotorudest ning plaatina nanoosakestest koosnevaid nanokomposiite on laialdaselt uuritud kui potentsiaalseid kõrgema aktiivsuse ja stabiilsusega katalüsaatoreid hapniku redutseerumisreaktsiooniks. Tänu unikaalsetele elektrilistele ja struktuursetele omadustele on süsiniknanotorud atraktiivsed ühe-dimensionaalsed kandjamaterjalid Pt nanoosakestele (ingl. k. *platinum nanoparticles* – PtNP). Süsiniknanotorude kasutamine on andnud võimaluse suurte laengutiheduste saavutamiseks ning kiirete elektron-ülekannete kineetikaks elektrokeemilistes rakendustes [34]. 1998. a tegi Che jt ettepaneku kasutada süsiniknanotorusid/Pt nanoosakesi sisaldavaid membraane O₂ redutseerumiseks 0,05 M H₂SO₄ lahuses [35]. Nad teavitasid suurest hapniku redutseerumislainest sarnastel potentsiaalidel, mis on iseloomulikud Pt elektroodidele happelises keskkonnas. Suurema elektrokeemiliselt aktiivse pinna tõttu olid saavutatud voolud 20 korda kõrgemad kui need, mis olid saadud Nafioniga kaetud Pt elektroodidel. Teised uuringud on välja toonud, et nanotorudele seondatud PtNP näitavad suurepärasest elektrokatalüütilist aktiivsust [36-39] ja kõrget elektrokeemilist stabiilsust [40,41].

Antud töös kasutati mitmeseinalistele süsiniknanotorudele seondatud palladiumi ning plaatina nanoosakeste valmistamiseks magnetrontolmustamist ning PdNP/MWCNT nanokomposiitide kuumtöötlemist erinevatel temperatuuridel. Morfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobiga ning röntgendifraktsiooni meetodil. Katalüsaatormaterjalide aktiivsust hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel testiti pöörleva ketaselektroodi meetodil nii happelises kui ka leeliselises lahuses.

2 EKSPERIMENTAALNE METOODIKA

2.1 Komposiitmaterjalide valmistamine

2.1.1 Süsiniknanotorude töötlemine

Süsiniknanotorusid töödeldi hapetega, kasutades varem avaldatud protseduuri [42]. Antud töös kasutati kommertsiaalset päritolu mitmeseinalisi süsiniknanotorusid (MWCNT, puhtus > 95%, diameeter 30 ± 10 nm, pikkus 5 – 20 μm) NanoLab-ist, Inc., (Brighton, MA, USA). Nanotorusid töödeldi kontsentreeritud väävelhappe ja lämmastikhappe segus (1:1, v/v), kuumutades neid püstjahutiga varustatud nõus 2 h 55 °C juures ning seejärel 3 h 80 °C juures. Seejärel pesti nanotorusid Milli-Q (Millipore, Inc) veega tsentrifuugides (3000 p min^{-1} , 10 min), protseduuri korrati mitu korda ning nanotorud suspendeeriti Milli-Q vees. Lõpuks kuivatati süsiniknanotorusid vaakumis 15 h.

See protseduur lühendas nanotorusid, tekitas nii torude otstesse kui ka külgedele juurde karboksüülrühmi, tekitades juurde negatiivseid laenguid ja soodustades nende dispersiooni vees [43]. Seejärel dispergeeriti nanotorud dimetüülformamiidis (DMF) (1 mg ml^{-1}), töödeldes segu 30 min ultrahelivannis, et saada homogeenne suspensioon.

2.1.2 Magnetrontolmustamise meetodil valmistatud erinevate kihipaksustega PdNP/MWCNT katalüsaatorid

Klaassüsinikelektroodile (ingl. k. *glassy carbon* – GC) läbimõõduga 4 mm, kanti 12,3 μl MWCNT suspensiooni DMFis (1 mg ml^{-1}). Õhukeste Pd-kilede valmistamiseks kasutati mittestandardset alalispinge magnetronsadestamise seadet. Magnetronkatood paigutati silindrilisse vaakumkambrisse, mida pumbatakse vedela N_2 lõksuga varustatud difusioonpumbaga, mis garanteerib kambris rõhu 6×10^{-7} mmHg umbes 2 h jooksul. Argooni (99,999%) rõhku kambris reguleeritakse piesoventiili abil, mis võimaldab rõhu hoidmist suure täpsusega. Planaarse magnetronkatoodi magnetahelas on kasutatud NdFeB magneteid, mis võimaldavad genereerida plasmat laias rõhu diapsoonis ($10^{-1} - 10^{-4}$ mmHg). Pd-kilede sadestamise režiim oli: $p = 1 \times 10^{-3}$ mmHg, $U = 900 \text{ V}$, $I = 1 \text{ mA}$, kus p on argooni rõhk, U – pinge katoodil, I – lahenduse vool. Kilede massipaksused mõõdeti mikroanalüsaatoriga JSM-840A ning paksused arvutati Stratagem programmiga. Kilede paksused olid 5, 10 ja 15 nm ning need vastavad Pd kogustele 6, 12 ja 18 $\mu\text{g cm}^{-2}$ (arvutatud elektroodi geomeetrilise pindala kohta). Vastavalt sellele on valmistatud katalüsaatorid nimetatud järgnevalt: 1-, 2- ja 3-PdNP/MWCNT.

2.1.3 Magnetrontolmustamise meetodil valmistatud ning kuumtöödeldud PdNP/MWCNT katalüsaatorid

Klaassüsinikplaatidele (1 cm × 1 cm) pipeteeriti 3 korda 100 µl MWCNT suspensiooni DMFis (1 mg ml⁻¹). Seejärel teostati TÜ Füüsika Instituudis Pd magnetrontolmustamine. Nominaalne Pd kile paksus oli ~15 nm. Seejärel kuumutati plaadikesi toruahjus 30 min argooni keskkonnas. Kuumutamistemperatuurideks valiti 300, 400 ja 500 °C.

Katalüsaatormaterjal suspendeeriti isopropanoolis (1 mg ml⁻¹). Klaassüsinikelektroodile (geomeetrilise pindalaga 0,071 cm²) kanti 7,5 µl (3 × 2,5 µl) suspensiooni. Katalüsaatorid on kuumutamistemperatuuri järgi nimetatud 300 °C, 400 °C ning 500 °C PdNP/MWCNT.

2.1.4 Magnetrontolmustamise meetodil valmistatud erinevate kihipaksustega PtNP/MWCNT katalüsaatorid

PtNP/MWCNT elektrodide valmistamiseks kanti 4 mm GC elektrodidele 12,3 µl MWCNT suspensiooni DMFis (1 mg ml⁻¹). Õhukeste Pt-kilede valmistamiseks kasutati magnetrontolmustamise meetodit. Pt-kilede sadestamise režiim oli: $p = 1 \times 10^{-3}$ mmHg, $U = 900$ V, $I = 1$ mA, kus p on argooni rõhk, U – pinge katoodil, I – lahenduse vool.

Nominaalsed Pt-kile paksused olid 4, 8 ja 16 nm, mis vastavad Pt kogustele 8,6, 17,2 ja 34,3 µg cm⁻² (arvutatud elektroodi geomeetrilise pindala kohta). Kile paksuste järgi on katalüsaatorid nimetatud vastavalt 1-, 2- ja 3-PtNP/MWCNT.

2.2 Elektrokeemilised mõõtmised

Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate mõõtmiseks kasutati pöörleva ketas-elektroodi meetodit [44]. Eksperimentide teostamiseks kasutati EDI101 pöörleva ketta seadet, mis oli varustatud kiirust reguleeriva süsteemiga CTV101 (Radiometer). Antud töös kasutati kuut erinevat pöörlemiskiirust: 360, 610, 960, 1900, 3100 ja 4600 p min⁻¹.

Mõõtmised viidi läbi 0,5 M H₂SO₄ ja 0,1 M KOH lahustes. Lahused valmistati vastavalt 96% väävelhapest (Suprapur, Merck) või KOH tablettidest (pro analysi, Merck) ja Milli-Q (Millipore, Inc) veest. Lahuste deaereerimiseks kasutati argooni (99,999%, AGA). Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate registreerimiseks küllastati lahus hapnikuga (99,999%, AGA). Kasutatud mõõterakk oli viiekaelaline ja ruumalaga 100 ml. Tööelektroodideks kasutati klaassüsinikelektroode geomeetriliste pindaladega 0,071 cm² ja 0,126 cm². Elektrodide tööpinda lihviti peene liivapaberiga ja poleeriti ühtlaselt siledaks

1 μm ning 0,3 μm osakeste läbimõõduga alumiiniumoksiidi pulbritega (Buehler). Seejärel töödeldi elektroode ultrahelivannis 5 min Milli-Q vees ning 5 min isopropanoolis. Katalüsaatorite suspensioonid kanti klaassüsinikkettale kasutades mikropipetti.

Kompaktsete Pd- (99,95%, Alfa Aesar) ning Pt-elektroodide (99,99%, Alfa Aesar), geomeetiline pindala oli 0,2 cm^2 , tööpinda poleeriti 1 μm , 0,3 μm ja 0,05 μm osakeste läbimõõduga alumiiniumoksiidi pulbritega. Hiljem töödeldi elektroode ultrahelivannis 5 min Milli-Q vees ning 5 min isopropanoolis.

Võrdluse eesmärgil uuriti hapniku elektroredutseerumist ka suurepinnalise süsinikmaterjalile kantud Pt katalüsaatoril. Kommertsiaalne 20% Pt/C katalüsaator (alus kandjana Vulcan XC-72) osteti E-TEKist, Inc. (Framingham, MA, USA).

Võrdluselektroodiks oli pöörduv vesinikelektrood (ingl. k. *reversible hydrogen electrode* – RHE), töös on kõik potentsiaalid antud RHE suhtes. Abielektroodiks rakendati Pt-traati, mis oli eraldatud töölahusest klaasfiltriga. Elektroodide polariseerimiseks kasutati Autolab PGSTAT30 (Eco Chemie B. V.) potentsiostaati ning selle töö juhtimiseks General Purpose Electrochemical System (GPES) tarkvara. Eksperimendid viidi läbi toatemperatuuril 23 ± 1 °C.

2.3 Morfoloogia uuringud

Erinevate kihipaksustega Pd ja Pt katalüsaatormaterjalide ettevalmistus skaneeriv elektronmikroskoopilisteks (ingl. k. *scanning electron microscopy* – SEM) mõõtmiseks toimus sarnaselt. Kõigepealt kanti 5 mm klaassüsinikkettale 20 μl süsiniknanotorude suspensiooni, millele sadestati magnetrontolmustamisel etteantud kogus pallaadiumi või plaatina. Kuumtöödeldud objektide ettevalmistus oli sarnane, ent tolmustamisel valmistatud PdNP/MWCNT/GC komposiitmaterjale kuumutati seejärel toruahjus vastavalt temperatuuridel 300 °C, 400 °C ja 500 °C. Valmistatud näidiseid uuriti skaneeriva elektronmikroskoobiga HeliosTM NanoLab 600 (FEI) TÜ Füüsika Instituudis.

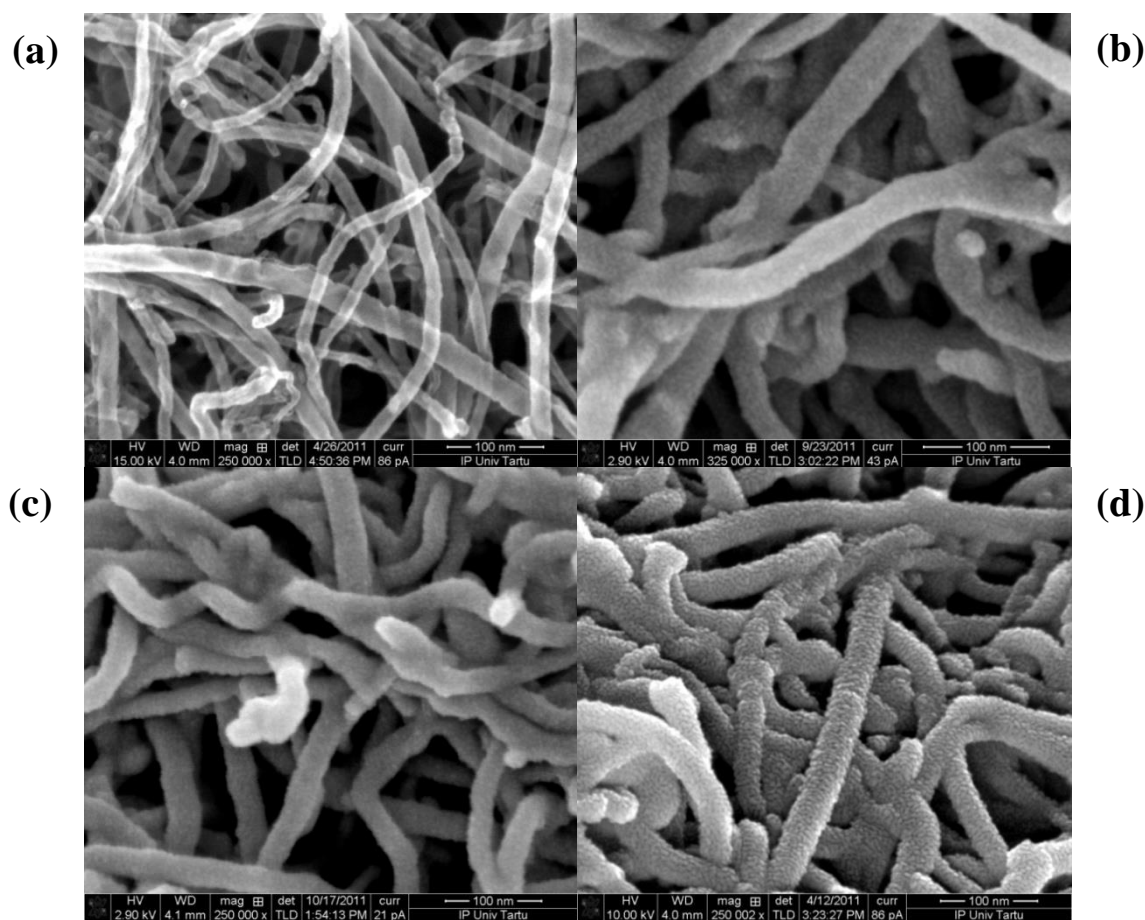
Kuumtöödeldud PdNP/MWCNT ning erinevate kihipaksustega PtNP/MWCNT katalüsaatorite uurimiseks kasutati ka röntgendifraktsiooni (ingl. k. *X-ray diffraction* – XRD). Difraktogrammide registreerimiseks kasutati Bruker D8 Advance difraktomeetrit Cu K α kiirgusega 2θ vahemikus 15-100° kasutades LynxEye ribadetektorit, sammuga 0,02° 2θ ning summaarne loendusae punktikohta oli 166 sek. Röntgenkiiretoruga opereeriti järgmistel töötingimustel: $U = 40$ kV ja $I = 40$ mA.

3 TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine magnetrontolmustamise meetodil valmistatud erinevate kihipaksustega PdNP/MWCNT katalüsaatoritel

3.1.1 Pinna morfoloogia elektronmikroskoopilised uuringud

Joonisel 1a on esitatud mikrofoto hapetes töödeldud mitmeseinalistest süsiniknanotorudest ning joonistel 1b-d on süsiniknanotorude pinnale tolmustatud Pd-kile. Nendelt piltidelt on näha, et Pd on kõikide kihipaksuste korral ühtlaselt jaotunud nanotorudele.



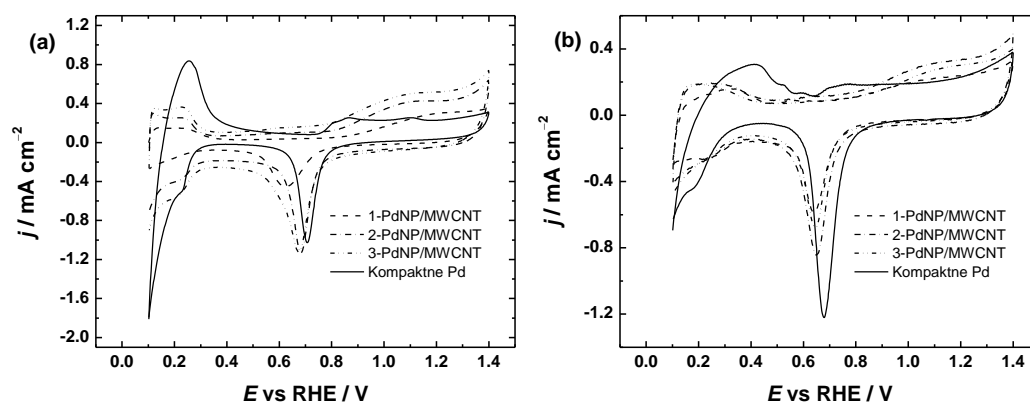
Joonis 1. Skaneeriva elektronmikroskoobi abil tehtud mikrofotod: (a) puhtad süsiniknanotorud, (b-d) palladiumiga kaetud süsiniknanotorud. Nominaalsed Pd kihi paksused (b) 5 nm, (c) 10 nm ja (d) 15 nm.

3.1.2 Tsükliline voltamperomeetria

Elektroodide pinna elektrokeemiliseks iseloomustamiseks ning puhastamiseks kasutati tsüklilist voltamperomeetriat. PdNP/MWCNT katalüsaatormaterjalide ning kompaktsed Pd-elektroodi stabiilsed tsüklilised voltamperogrammide nii happelises kui ka leeliselises keskkonnas potentsiaalide vahemikus 0,1 – 1,4 V ning potentsiaali laotuskiirusel 50 mV s^{-1}

on toodud joonisel 2. Anoodne piik $E > 0,8$ V ja katoodne piik potentsiaalidel $0,6 - 0,7$ V vastavad pallaadiumi pindoksiidide moodustumisele ning nende redutseerumisele.

Pallaadiumi tegelik elektroaktiivne pindala määrati Pd-oksiidi redutseerumispigi pindalale vastava laengu integreerimisel, eeldades, et Pd oksiidi monokihi redutseerumise laengutihedus on $424 \mu\text{C cm}^{-2}$ [45].



Joonis 2. PdNP/MWCNT/GC elektrodide ja kompaktse Pd-elektroodi tsüklilised volt-amprogrammid Ar-küllastatud (a) $0,5$ M H_2SO_4 ja (b) $0,1$ M KOH lahuses. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

3.1.3 Hapniku redutseerumine $0,5$ M H_2SO_4 lahuses

Hapniku redutseerumisreaktsiooni uuriti pöörleva ketaselektroodi meetodil. Mõõtmised viidi läbi kuuel erineval pöörlemiskiirusel, et saada andmeid kineetiliste parameetrite kohta ning teha kindlaks, milline protsess uuritava materjalil toimub (2- või 4-elektroniline redutseerumine). Joonisel 3a on toodud 3-PdNP/MWCNT katalüsaatori puhul saadud voolutihedus-potentsiaal (j - E) kõverad, millest on maha lahutatud foonivool, mis mõõdeti argooniga küllastatud lahuses samadel tingimustel nagu hapniku redutseerumise polarisatsioonikõveradki (potentsiaalide vahemikus $0,1 - 0,95$ V ning potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s^{-1}). Voolutihedused arvutati GC elektroodi geomeetrilise pindala kohta. Esitatud on ainult katoodsuunas registreeritud j - E kõverad ning edasised arvutused on tehtud samuti nendega.

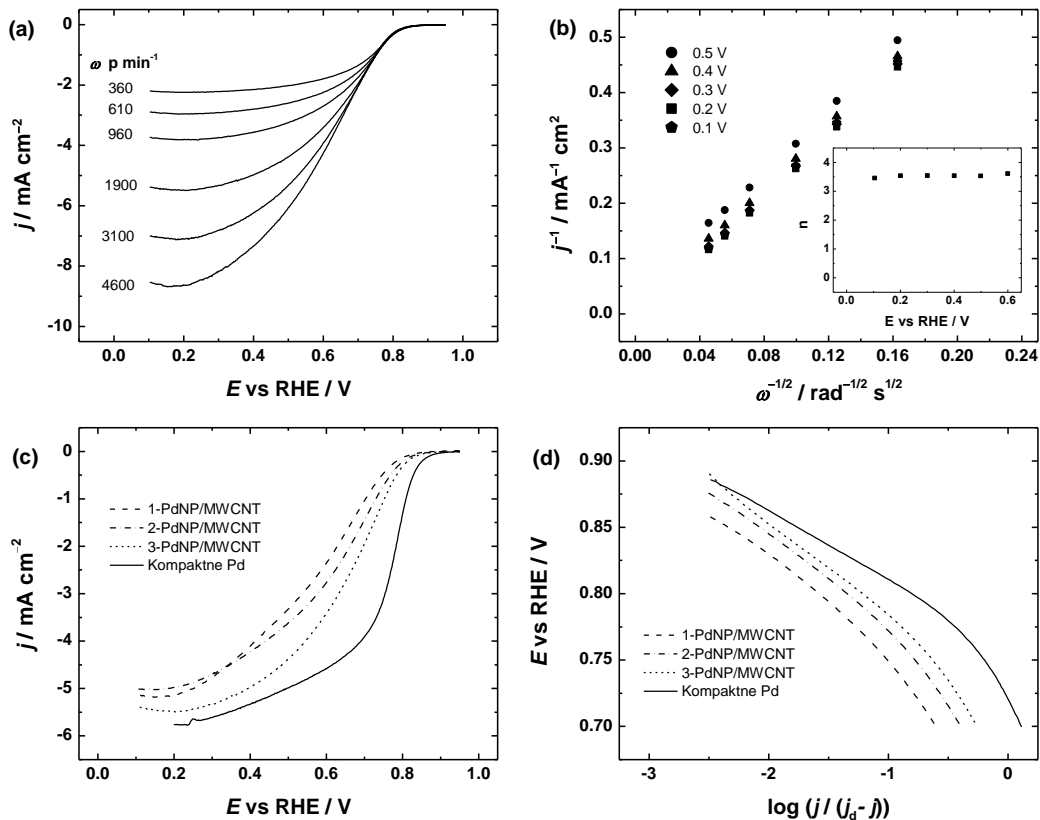
Pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud andmeid analüüsiti kasutades Koutecky-Levichi (K-L) võrrandit [44]:

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

kus k on heterogeense laenguülekanne kiiruskonstant, $F=96485 \text{ C mol}^{-1}$, $C^0=1,13 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ [46], $D=1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [46] ja $\nu=0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [47].

Joonisel 3b on toodud 3-PdNP/MWCNT katalüsaatori vastav K-L sõltuvus. Kõikide uuritud elektroodide korral olid K-L sõltuvused lineaarsed. Koutecky-Levichi sirgete tõusudest leiti üleminevate elektronide arv (n) O₂ molekuli kohta. Üleminevate elektronide arvuks saadi kõikide uuritud materjalide korral $n \approx 4$, mis on kooskõlas eelnevate töödega hapniku redutseerumisest Pd pinnal [15,16], n - E sõltuvus on esitatud joonisel 3b seesmise joonisena.

Saadud tulemuste paremaks võrdlemiseks on hapniku redutseerumise j - E kõverad, mis registreeriti konstantsel pöörlemiskiirusel, esitatud joonisel 3c. Hapniku redutseerumise reaktsiooni poolainepotentsiaalid ($E_{1/2}$) on esitatud tabelis 1. $E_{1/2}$ väärtused uuritud PdNP/MWCNT materjalidel jäid siiski madalamaks kui kompaktsel Pd-elektroodi $E_{1/2}$.



Joonis 3. (a) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad 3-PdNP/MWCNT elektroodil O₂-küllastatud 0,5 M H₂SO₄ lahuses ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$); (b) O₂ redutseerumise K-L sõltuvused 0,5 M H₂SO₄ lahuses (seesmise joonisena n - E sõltuvus); (c) O₂ redutseerumise tulemuste võrdlus pöörlemiskiirusel 1900 p min⁻¹ ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$) ja (d) O₂ redutseerumise Tafeli sõltuvused PdNP/MWCNT/GC elektroodidel ning kompaktsel Pd-elektroodil.

Tafeli sõltuvused pöörlemiskiirusel 1900 p min⁻¹ on toodud joonisel 3d. Kaks erineva tõusu väärtustega piirkonda on selgelt eristatavad. Madalatel volutihedustel jääb Tafeli tõus -60 mV dec⁻¹ lähedale ning kõrgemate volutihedustega alas on selleks väärtuseks

umbes -100 mV dec^{-1} . Sarnased väärtused on esinenud ka varasemates hapniku redutseerumise uurimustes nanostruktuursete ning kompaktsel Pd pinnal [15]. Tabelis 1 on esitatud O_2 redutseerumise kineetilised parameetrid $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ lahuses.

Eriaktiivsus (ingl. k. *specific activity* – SA) arvutati kasutades järgnevat valemit:

$$SA = \frac{I_k}{A_r}, \quad (22)$$

kus I_k on kineetiline vool vastaval potentsiaalil ja A_r on pallaadiumi tegelik pindala. Eriaktiivsuse väärtused potentsiaalil $0,85 \text{ V}$ on toodud tabelis 1. PdNP/MWCNT komposiitmaterjalide SA väärtused jäid madalamaks kui kompaktsel Pd-elektroodil, selle põhjuseks võib olla pinna struktuuri erinevus. Varasemast on teada, et hapniku redutseerumise elektrokatalüütilist aktiivsust mõjutab Pd osakese suurus ja kuju [11-13]. Kirjanduses on mainitud, et oktaeedrilised Pd osakesed on 10 korda madalama O_2 elektroredutseerumise aktiivsusega kui Pd nanokuubid [11]. Magnetrontolmustamisel valmistatud Pd katalüsaatorite osakeste kuju ja suurust on sadestamisel raske kontrollida. See võib olla üheks põhjuseks PdNP/MWCNT komposiitmaterjalide elektrokatalüütiliste omaduste mõningasele varieeruvusele.

Tabel 1. Hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid PdNP/MWCNT/GC elektroodidel ja kompaktsel Pd-elektroodil $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ lahuses. $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

Elektrood	A_r (cm^2)	Tafeli tõus (V dec^{-1}) Piirkond I*	Tafeli tõus (V dec^{-1}) Piirkond II*	$E_{1/2}$ (V)	Eriaktiivsus $0,85 \text{ V}$ juures (mA cm^{-2})
Kompaktne Pd	0,69	-0,052	-0,111	0,72	0,024
1-PdNP/MWCNT	0,30	-0,066	-0,103	0,58	0,009
2-PdNP/MWCNT	0,48	-0,060	-0,107	0,64	0,013
3-PdNP/MWCNT	0,71	-0,066	-0,104	0,65	0,010

*Piirkond I vastab madalatele voolutihedustele ning piirkond II vastab kõrgetele voolutihedustele.

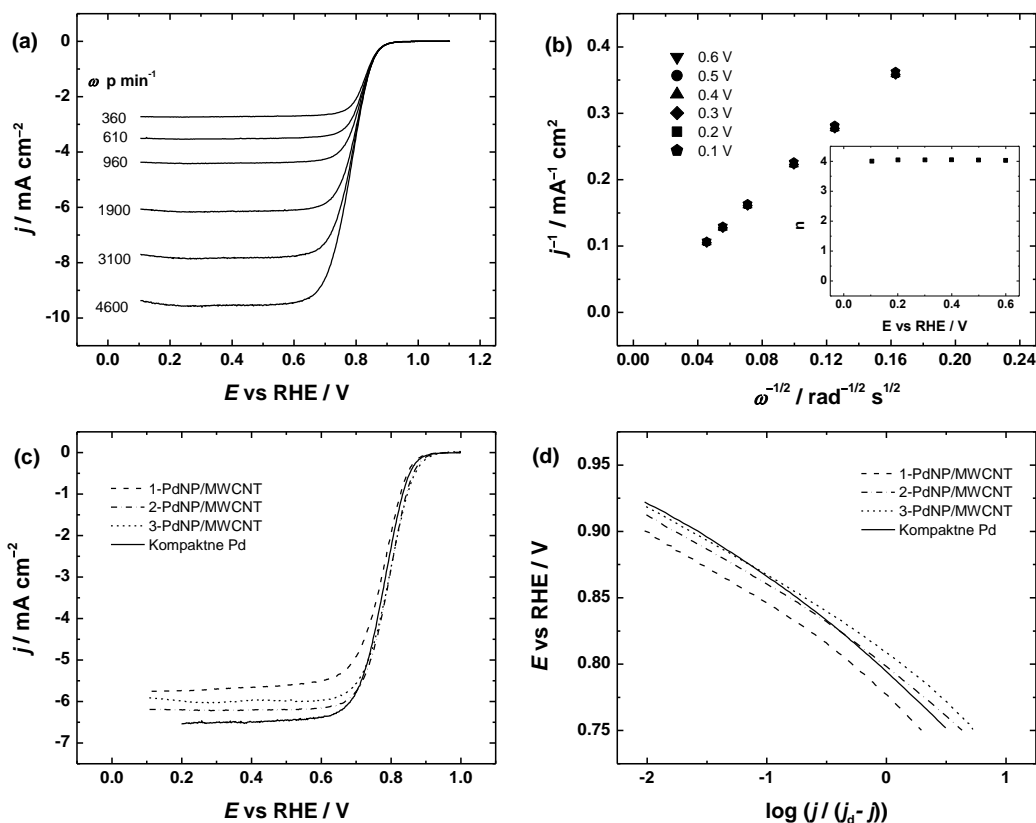
3.1.4 Hapniku redutseerumine $0,1 \text{ M KOH}$ lahuses

Leeliselises keskkonnas uuriti hapniku redutseerumist PdNP/MWCNT materjalidel samuti pöörleva ketaselektroodi meetodil. Kõigi uuritud elektroodide korral saadi selgelt määratletava voolutugevuse platooga ühelainelised polarisatsioonikõverad (joonis 4a).

Saadud andmeid analüüsiti, kasutades võrrandit (21), kus O_2 lahustuvus oli $C^0 = 1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ [48] ja difusioonikoefitsient oli $D = 1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [48] ($0,1 \text{ M KOH}$ lahuses). K-L sõltuvus on esitatud joonisel 4b. Saadud sõltuvused on

lineaarsed ja paralleelsed. K-L tõusudest leiti n väärtus, mis kõigi uuritud elektrodide korral oli ligikaudu 4, mis on kooskõlas varasemate uuringutega [12,15,16].

Paremaks võrdluseks on esitatud joonisel 4c hapniku redutseerumise j - E kõverad pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} . Hapniku redutseerumisreaktsiooni poollainepotentsiaalid on toodud tabelis 2. $E_{1/2}$ väärtused uuritud PdNP/MWCNT materjalidel on lähedased kompaktsel Pd-elektroodi poollainepotentsiaali väärtusele.



Joonis 4. (a) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad 3-PdNP/MWCNT elektroodil O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses ($\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$); (b) O₂ redutseerumise K-L sõltuvused 0,1 M KOH lahuses (seesmise joonisena n - E sõltuvus); (c) O₂ redutseerumise tulemuste võrdlus pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} ($\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$) ja (d) O₂ redutseerumise Tafeli sõltuvused PdNP/MWCNT/GC elektroodidel ning kompaktsel Pd-elektroodil.

Joonisel 4c toodud andmetest koostati hapniku redutseerumise Tafeli sõltuvused (joonis 4d). Leitud Tafeli tõusud jäid esimeses piirkonnas -60 mV dec^{-1} lähedale ning teises piirkonnas olid tõusude väärtused mõnevõrra suuremad.

Eriaktiivsused leeliselises keskkonnas leiti samamoodi nagu happelises keskkonnas (võrrand (22)). Saadud väärtused on esitatud tabelis 2. PdNP/MWCNT katalüsaatorite eriaktiivsused on sarnased kompaktsel Pd-elektroodi SA väärtusega. Saadud väärtused on võrreldavad varem avaldatud väärtustega [16].

Tabel 2. Hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid PdNP/MWCNT/GC elektroodidel ja kompaktsel Pd-elektroodil 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

Elektrood	A_r (cm^2)	Tafeli tõus (mV dec^{-1}) Piirkond I*	Tafeli tõus (mV dec^{-1}) Piirkond II*	$E_{1/2}$ (V)	Eriaktiivsus 0,85 V juures (mA cm^{-2})
Kompaktne Pd	0,64	-66	-85	0,79	0,13
1-PdNP/MWCNT	0,32	-57	-86	0,78	0,09
2-PdNP/MWCNT	0,48	-57	-76	0,80	0,19
3-PdNP/MWCNT	0,36	-58	-85	0,81	0,18

*Piirkond I vastab madalatele voolutihedustele ning piirkond II vastab kõrgetele voolutihedustele.

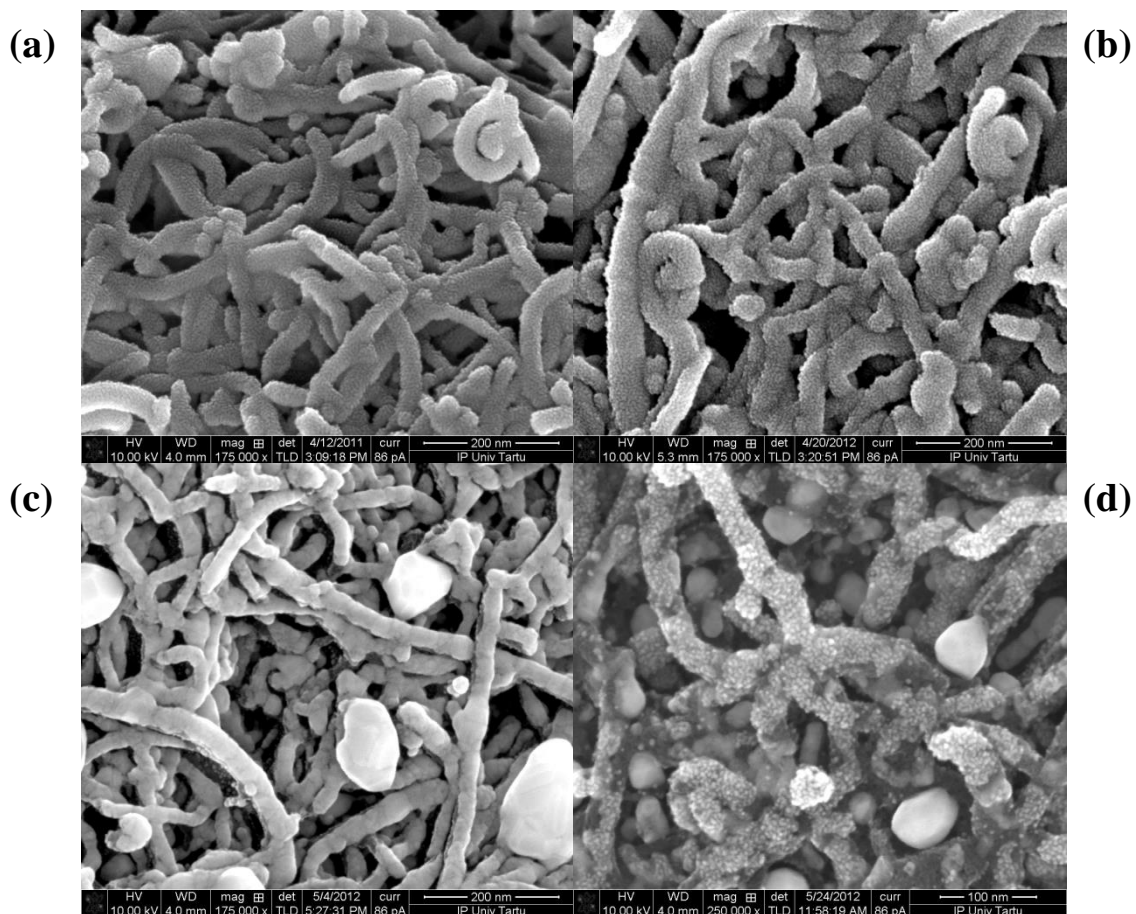
3.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine magnetrontolmustamise meetodil valmistatud ning kuumtöödeldud PdNP/MWCNT katalüsaatoritel

3.2.1 Komposiitmaterjalide pinna morfoloogia karakteriseerimine

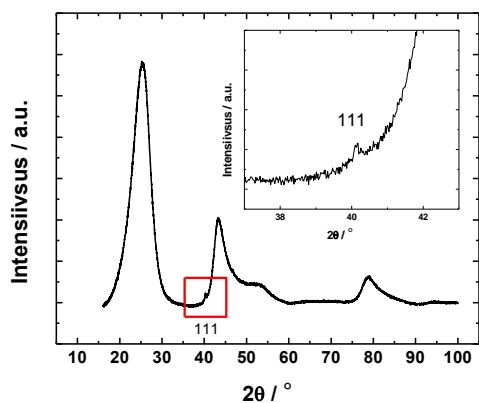
Pinna morfoloogiat iseloomustati nii skaneeriva elektronmikroskoobiga kui ka röntgendifraktsiooniga. Joonisel 5a on toodud tüüpiline skaneeriva elektronmikroskoobiga tehtud mikrofoto magnetrontolmustamisel valmistatud PdNP/MWCNT katalüsaatoritest, kus Pd-kile nominaalne paksus on 15 nm. Pildilt on näha, et Pd katab nanotorusid ühtlase kihina. Mikrofotodel 5b-d on toodud PdNP/MWCNT proovid pärast kuumtöötlust, vastavalt temperatuuridel 300 °C, 400 °C ja 500 °C. Nähtavaid muutuseid pinna morfoloogias 300 °C juures kuumutamisel SEM piltidelt näha pole. 400 °C juures kuumutades oli tulemuseks ühtlase struktuuri tekkimine, aga võis täheldada ka üksikute suuremate osakeste esinemist komposiitmaterjalis.

Erineva morfoloogiaga Pd osakesed ilmusid pärast kuumutamist 500 °C juures. Osakeste suurus varieerus 1,9 – 12,5 nm, keskmiseks diameetriks oli ligikaudu $4,5 \pm 1,7 \text{ nm}$ (mõõdetud üle saja osakese). Lisaks väikestele, hästi jaotunud osakestele, on ka agglomerunud suuremaid osakesi, mille suurus ulatus kuni ~60 nm.

Joonisel 6 on toodud 500 °C juures kuumutatud PdNP/MWCNT katalüsaatori difraktogramm. Sisemise joonisena on kujutatud suurendus Pd(111) piigist. See piik $40,1^\circ$ juures vastab Pd(111) orientatsioonile ning näitab kristallilise Pd olemasolu. Piik on suhteliselt madal, mis võib tuleneda tolmustatud Pd väikesest kogusest nanotorude pinnal.



Joonis 5. Skaneeriva elektronmikroskoobi abil tehtud mikrofotod PdNP/MWCNT proovidest: (a) enne kuumutamist, pärast 30 min kuumtötlust temperatuuridel (b) 300 °C, (c) 400 °C ja (d) 500 °C.



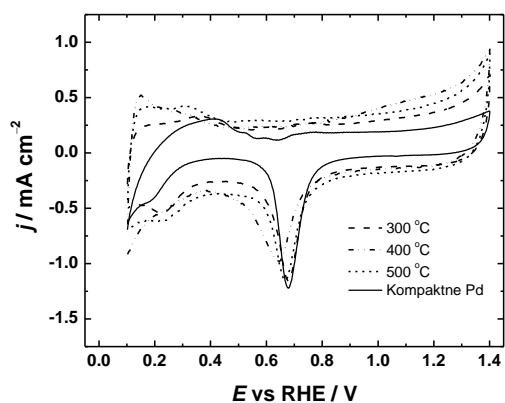
Joonis 6. 500 °C juures 30 min kuumutatud PdNP/MWCNT katalüsaatori röntgendifraktogramm, seesmise joonisena on toodud suurendatult Pd(111) piik.

3.2.2 Tsükliline voltamperomeetria

Elektroodide pinna elektrokeemiliseks iseloomustamiseks ning puhastamiseks kasutati tsüklilist voltamperomeetriat. PdNP/MWCNT katalüsaatormaterjalide ning kompaktse Pd-

elektroodi stabiilsed tsüklilised voltamperogrammid leeliselises keskkonnas potentsiaalide vahemikus 0,1 – 1,4 V ning potentsiaali laotuskiirusel 50 mV s^{-1} on toodud joonisel 7.

Pallaadiumi tegelik elektroaktiivne pindala (A_r) määrati PdO redutseerumise piigi pindalale vastava laengu integreerimisel, eeldades, et Pd oksiidi monokihi redutseerumise laengutihedus on $424 \mu\text{C cm}^{-2}$ [44].



Joonis 7. PdNP/MWCNT/GC elektroodide ning kompaktse Pd-elektroodi tsüklilised voltamperogrammid Ar-küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

3.2.3 Hapniku redutseerumine leeliselises lahuses

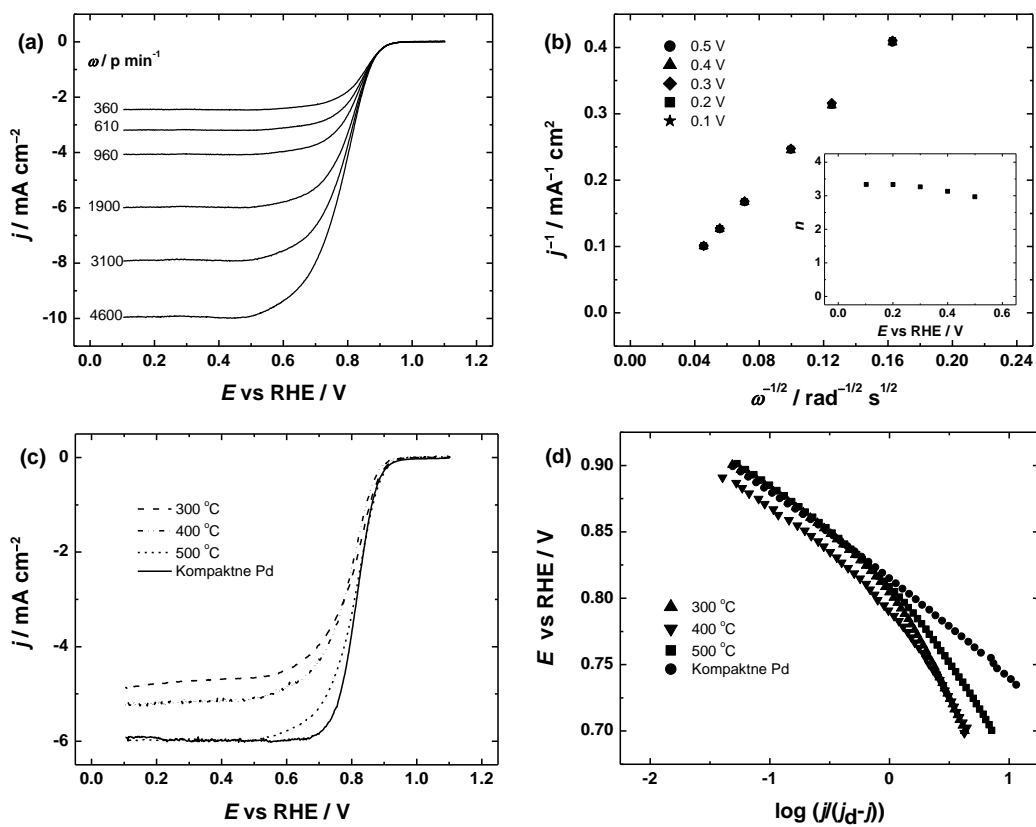
Hapniku elektroredutseerumist uuriti PdNP/MWCNT/GC elektroodidel kasutades pöörleva ketaselektroodi meetodit. Eksperimendid viidi läbi hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses pöörlemiskiirustel 360 kuni 4600 p min^{-1} ja potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s^{-1} .

O_2 redutseerumise polarisatsioonikõverad PdNP/MWCNT (500 °C) katalüsaatori jaoks on toodud joonisel 8a. Esitatud on ainult negatiivses suunas registreeritud j - E kõverad ja edasised arvutused tehti samuti nendega.

Hapniku redutseerumislaine alguspotentsiaalid komposiitmaterjalidel on 0,94 V (300 °C), 0,92 V (400 °C), 0,96 V (500 °C) ning 0,95 V kompaktse Pd-elektroodil. Poollainepotentsiaalid ($E_{1/2}$) elektroodi pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} on esitatud tabelis 3.

Pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud andmeid analüüsiti Koutecky-Levichi võrrandiga (21), kus O_2 lahustuvus oli $C^0 = 1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ [48] ja difusioonikoefitsient oli $D = 1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [48]. Saadud andmetest koostati K-L graafik (joonis 8b) ning K-L sirgete tõusudest leiti üleminevate elektronide arv $n \approx 4$. n - E sõltuvused on esitatud seesmise joonisena joonisel 8b. Hapniku redutseerumise $4e^-$ protsess Pd pinnal on saadud tulemuseks ka varasemates uuringutes [12,49].

Hapniku redutseerumise võrdlevalt j - E graafikult (joonis 8c) on näha, et parimat tulemust näitab 500 °C juures kuumutatud PdNP/MWCNT katalüsaator. Nii redutseerumislaine algus- kui ka poolainepotentsiaal on selle elektroodi korral kõrgemad. Hapniku redutseerumisel saadud voolutihedused 300 ja 400 °C juures kuumutatud PdNP/MWCNT katalüsaatorite korral jäävad madalamaks teoreetilisest j_d väärtusest. Selle põhjuseks võib olla see, et Pd kogus ($18 \mu\text{g cm}^{-2}$ arvatud GC geomeetrilise pindala kohta) katalüsaatorite pinnal ei ole sellise kolmedimensionaalse struktuuri jaoks piisav, saavutamaks difusiooni poolt limiteeritud voolutiheduse väärtust O_2 redutseerumise $4e^-$ protsessi jaoks.



Joonis 8. (a) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad 500 °C juures kuumtöödeldud PdNP/MWCNT elektroodil O_2 -küllastatud 0,1 M KOH lahuses ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$); (b) O_2 redutseerumise K-L sõltuvused 0,1 M KOH lahuses (seesmise joonisena n - E sõltuvus); (c) O_2 redutseerumise tulemuste võrdlus ($\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$) ja (d) O_2 redutseerumise Tafeli sõltuvused PdNP/MWCNT/GC elektroodidel ning kompaktsel Pd-elektroodil.

Hapniku redutseerumine Pd pinnal on struktuuritundlik reaktsioon ning kuumtöötlemisel tekkinud muutused Pd nanoosakeste morfoloogias ja kujus põhjustavad elektrokatalüütilise aktiivsuse erinevust. Seega on eeldatud, et kuumtöötlemisel on tekkinud rohkem Pd(100)

tahke ning seetõttu võib nende katalüsaatorite hapniku redutseerumise aktiivsus olla kõrgem kui töötlemata nanoosakestel. Lisaks on viimase aja uuringud näidanud, et leeliselises lahuses Pd osakeste suuruse vähenedes langeb ka eriaktiivsus O₂ redutseerumisel [49]. Selle põhjuseks võib olla OH⁻ ionide tugevam adsorptsioon väiksemate osakeste pinnale, mis osaliselt blokeerib aktiivsed tsentrid pinnal.

Joonisel 8d on toodud Tafeli sõltuvused, mis leiti pöörleva ketaselektroodi abil saadud andmetest pöörlemiskiirusel 1900 p min⁻¹. Eristada saab kahte tõusupiirkonda. Madalate voolutihedustega alas jäi Tafeli tõus kuumtöödeldud katalüsaatoritel -70 mV dec⁻¹ ja kõrgemate voolutihedustega alas oli tõusu väärtus üle -130 mV dec⁻¹. Tafeli analüüs näitab, et hapniku redutseerumisreaktsiooni kineetika on seotud Pd pindoksiididega, kuigi mehhanism jääb samaks. Tafeli tõus muutub kõikidel uuritud PdNP/MWCNT/GC elektroodidel potentsiaali suurenedes $E > 0,8$ V. Selline käitumine on kooskõlas kirjanduses leiduvate andmetega hapniku redutseerumise kohta leeliselises lahuses [50,51]. Eriaktiivsuse väärtused, mis on määratud potentsiaalil 0,85 V, on esitatud tabelis 3. SA väärtused leiti, kasutades võrrandit (22). Kõrgeim SA väärtus oli 500 °C juures kuumutatud komposiitmaterjalil.

Tabel 3. Hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid PdNP/MWCNT/GC elektroodidel ja kompaktsel Pd-elektroodil 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900$ p min⁻¹.

Elektrood	A_r (cm ²)	Tafeli tõus (mV dec ⁻¹) Piirkond I*	Tafeli tõus (mV dec ⁻¹) Piirkond II*	$E_{1/2}$ (V)	Eriaktiivsus 0,85 V juures (mA cm ⁻²)
300 °C PdNP/MWCNT	0,40	-73	-171	0,80	0,18
400 °C PdNP/MWCNT	0,36	-67	-135	0,79	0,15
500 °C PdNP/MWCNT	0,32	-74	-130	0,81	0,26
Kompaktne Pd	0,68	-65	-79	0,82	0,20

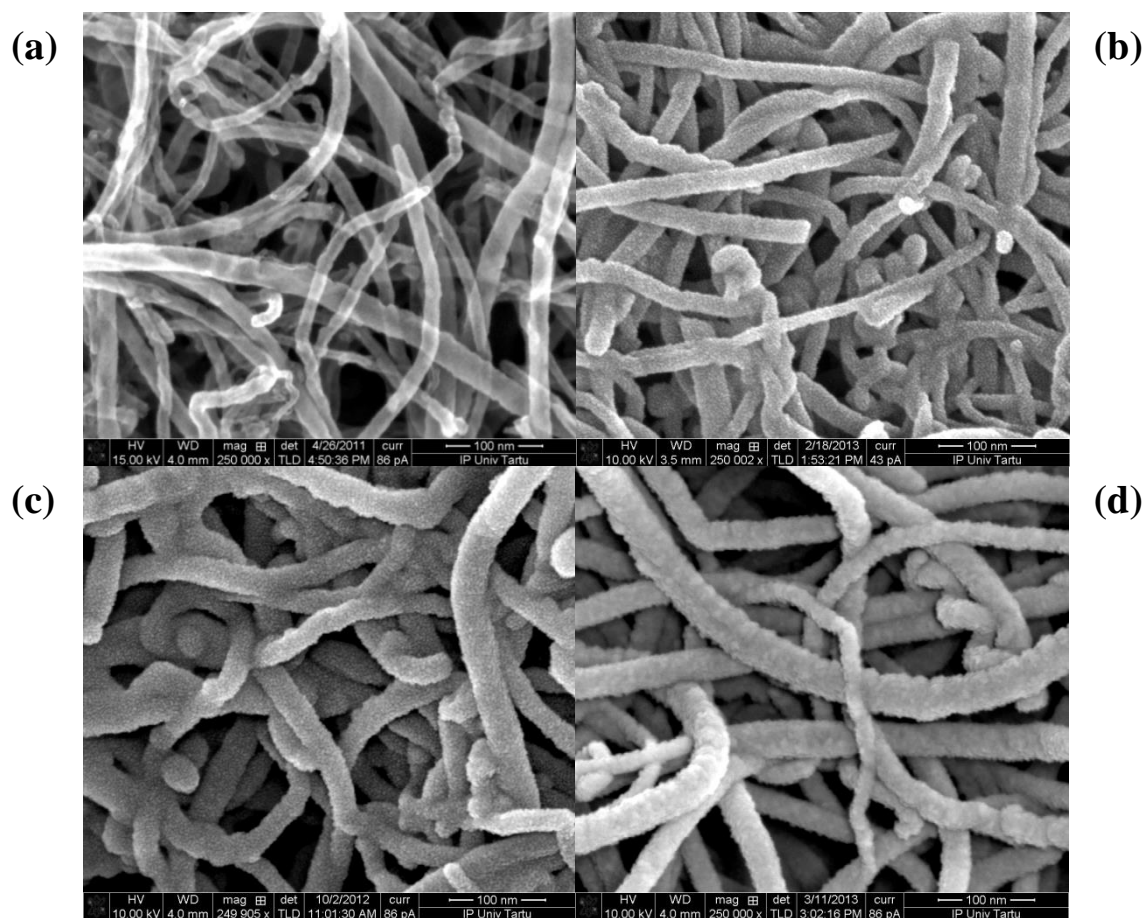
*Piirkond I vastab madalatele voolutihedustele ning piirkond II vastab kõrgetele voolutihedustele.

3.3 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine magnetrontolmustamise meetodil valmistatud erinevate kihipaksustega PtNP/MWCNT katalüsaatoritel

3.3.1 PtNP/MWCNT pinna morfoloogia karakteriseerimine

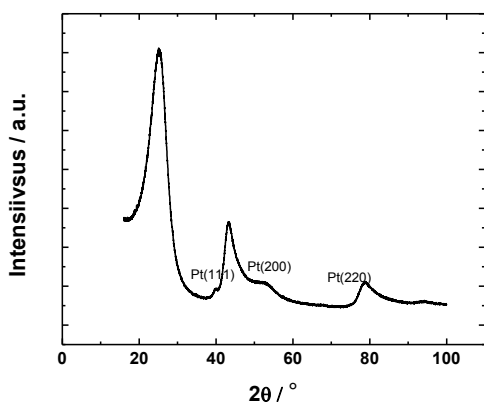
PtNP/MWCNT katalüsaatorite morfoloogiat karakteriseeriti kasutades skaneerivat elektronmikroskoopi. Joonisel 9a on esitatud SEM mikrofoto hapetes töödeldud mitmeseinalistest süsiniknanotorudest ning joonistel 9b-d on süsiniknanotorude pinnale

sadestatud Pt. Nendelt piltidelt on näha, et Pt on kõikide kihipaksuste korral ühtlaselt jaotunud nanotorude pinnale.



Joonis 9. Skaneeriva elektronmikroskoobi abil tehtud mikrofotod: (a) puhtad süsiniknanotorud, (b-d) plaatinaga kaetud nanotorud. Nominaalsed Pt kihi paksused (b) 4 nm, (c) 8 nm ja (d) 16 nm.

Komposiitmaterjalide struktuuri paremaks iseloomustamiseks kasutati röntgen-difraktsiooni. Difraktogrammilt on näha $39,7^\circ$ ja $46,1^\circ$ juures Pt piike, mis on omased (111) ja (200) tahkudele ning Pt(220) piiki $67,8^\circ$ juures tahktsentreeritud kuubilisel Pt struktuuril [36]. Röntgendifraktogramm on toodud joonisel 10.



Joonis 10. 3-PtNP/MWCNT katalüsaatori röntgendifraktogramm.

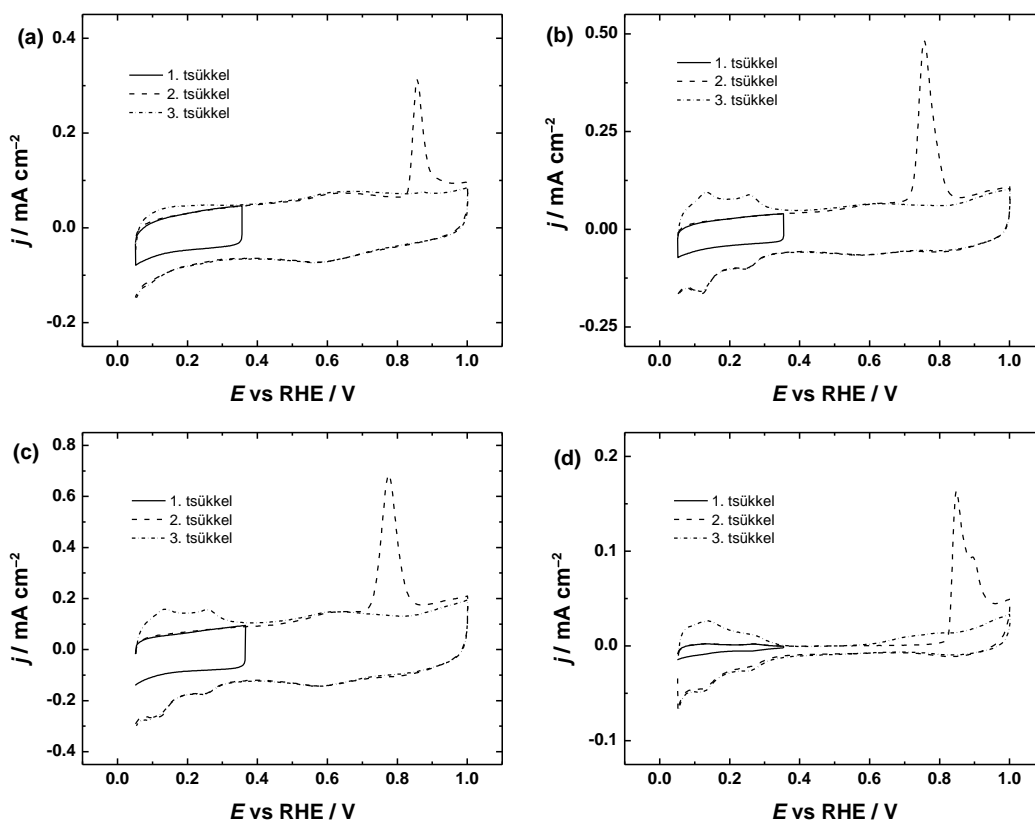
3.3.2 Tsükliline voltamperomeetria ja CO oksüdeerimine

Elektroodide pinna elektrokeemiliseks iseloomustamiseks kasutati tsüklilist voltamperomeetriat. Argooniga küllastatud 0,5 M H₂SO₄ või 0,1 M KOH lahuses registreeriti 3 tsüklit potentsiaalide vahemikus 0,05 – 0,8 V laotuskiirusel 50 mV s⁻¹.

Katalüsaatorite pinna puhastamiseks kasutati CO oksüdatsiooni. CO oksüdeerimise reaktsiooni läbiviimiseks küllastati lahust süsinikmonooksiidiga (99%, Linde) umbes 30 s ning hoiti potentsiaali 0,1 V juures, kuni kogu pind oli täielikult blokeeritud. Seda võis täheldada tsüklerides elektroodi potentsiaalide vahemikus 0,05 – 0,35 V. Seejärel küllastati lahust 20 – 25 min argooniga, millele järgnes adsorbeerunud CO oksüdeerimine. Kui CO oli pinnal lõplikult oksüdeerunud, registreeriti uus voltamperogramm veendumaks, et pind on CO-vaba. Tüüpiline näide sellisest tsüklilisest voltamperogrammist 0,5 M H₂SO₄ lahuses on toodud joonisel 11. Üldiselt olid kõikide uuritud elektroodide voltamperogrammid küllaltki sarnased. Potentsiaalide vahemikus 0,7 – 0,9 V oli näha hästi väljakujunenud CO oksüdeerumise piik. CO adsorptsioon ja sellele järgnev oksüdatsioon puhastab katalüsaatori pinda ning hoiab ära edasise elektrokeemilise saastumise ilma pinna omadusi muutmata [52].

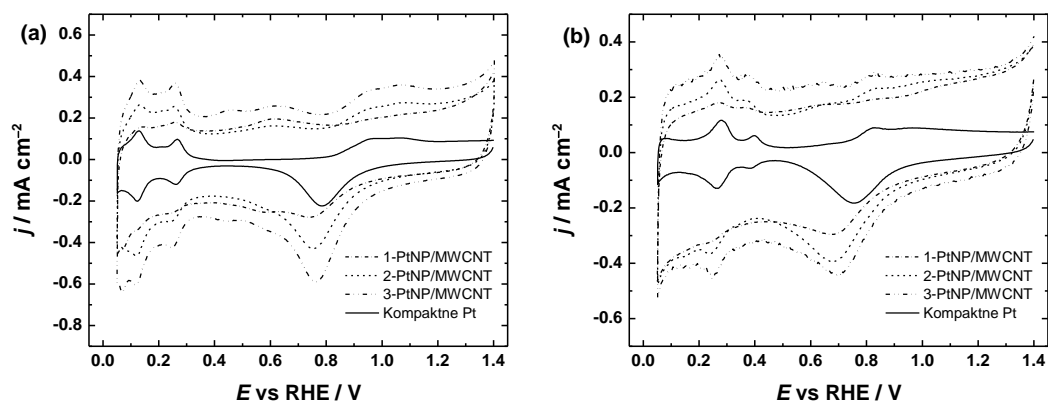
Seejärel registreeriti tsüklilised voltamperogrammid potentsiaalide vahemikus 0,05 – 1,4 V potentsiaali laotuskiirusel 50 mV s⁻¹. PtNP/MWCNT katalüsaatorite ning kompaktsel plaatinale voltamperogrammid 0,5 M H₂SO₄ ja 0,1 M KOH lahustes on toodud joonisel 12. Stabiilselt tsükliliselt voltamperogrammilt määrati vesiniku desorptsiooni piigi pindalale vastava laengu 210 μC cm⁻² integreerimisel plaatinale (tegelik) elektroaktiivne pindala [53]. Voltamperogrammilt (joonis 12) on näha kahte piiki potentsiaalide vahemikus 0,05 – 0,3 V happelises keskkonnas ning 0,05 – 0,4 V leeliselises keskkonnas, mis on seotud vesiniku adsorptsiooni/desorptsiooniga ja on iseloomulikud puhtale polükristalsele plaatinale [52].

Võrdlemise eesmärgil leiti A_r väärtused ka integreerides laengut CO oksüdatsioonipiigi aluse pindala järgi, kasutades CO oksüdatsiooni voltamperomeetria tulemusi. Arvestades, et vajalik laengutihedus adsorbeerunud CO monokihi oksüdeerumiseks Pt pinnal on $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ [54-56].



Joonis 11. CO oksüdeerumise voltamperogrammid (a-c) PtNP/MWCNT elektroodidel ja (d) kompaktsel Pt-elektroodil 0,5 M H_2SO_4 lahuses. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

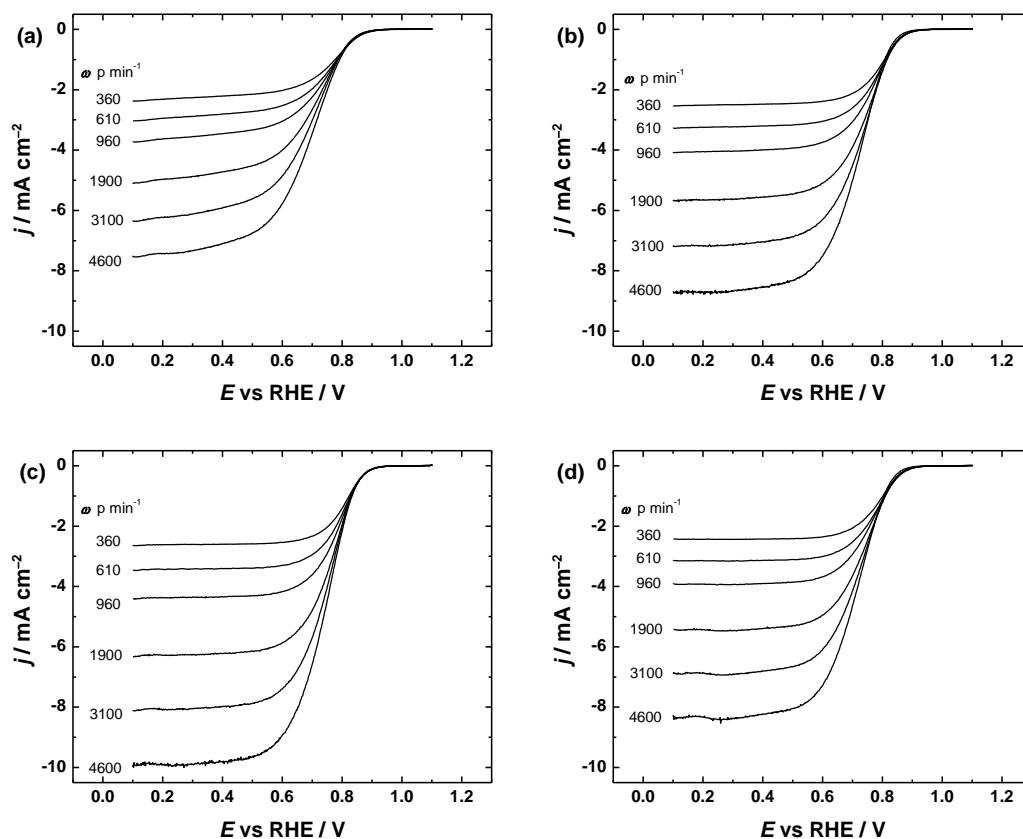
Saadud tegeliku pindala väärtused olid mõnevõrra kõrgemad võrreldes H_{upd} alusel määratud pindaladega (0,17; 0,49 ja 0,42 cm² vastavalt 1-, 2- ja 3-PtNP/MWCNT katalüsaatorite jaoks). Mezalira ja Bron teavitasid sarnasest tendentsist Pt/CNT katalüsaatorite korral, põhjendades seda kergema ja usaldusväärsema baasijoonel osas korrigeerimisega piigi integreerimisel [57]. Sarnaseid tulemusi on esitatud ka mujal kirjanduses [52,58,59].



Joonis 12. PtNP/MWCNT katalüsaatorite ja kompaktse Pt tsüklilised voltamperogrammid argooniga küllastatud (a) 0,5 M H₂SO₄ ja (b) 0,1 M KOH lahustes. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

3.3.3 Hapniku redutseerumine happelises keskkonnas

Hapniku redutseerumisreaktsiooni uurimiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi hapnikuga küllastatud 0,5 M H₂SO₄ lahuses erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel, et leida redutseerumisprotsessi iseloomustavad kineetilised parameetrid ning teha kindlaks milline reaktsioonitee (2- või 4-elektroniline) elektroodil domineerib. Iga katalüsaatori kohta saadud j - E kõverad on esitatud joonisel 13, nendest on maha lahutatud foonivool, mis mõõdeti argooniga küllastatud lahuses samadel tingimustel, mis hapniku redutseerumise polarisatsioonikõveradki (potentsiaalide vahemikus 1,1 – 0,05 V ning potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s^{-1}). Esitatud on ainult katoodses suunas registreeritud j - E kõverad ja edasised arvutused tehti samuti nendega.

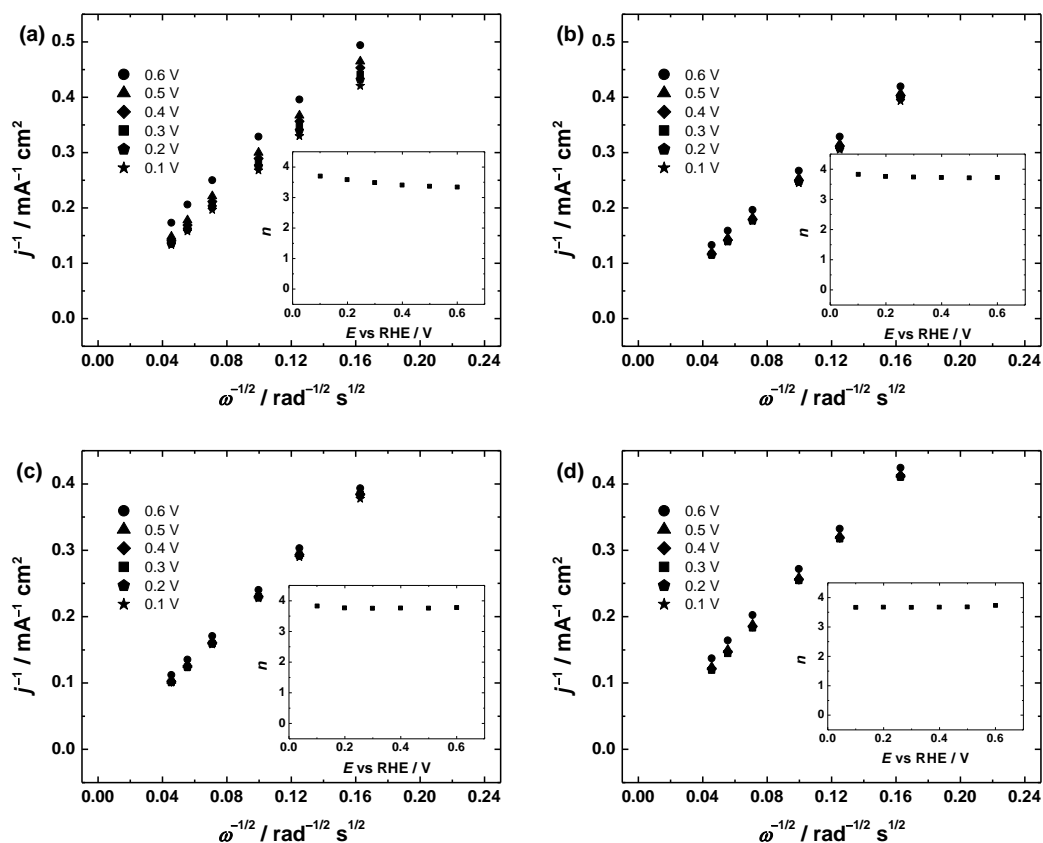


Joonis 13. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) 1-PtNP/MWCNT, (b) 2-PtNP/MWCNT ja (c) 3-PtNP/MWCNT modifitseeritud GC elektrodidel ning (d) kompaktsel Pt-elektroodil hapnikuga küllastatud 0,5 M H_2SO_4 lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Poollainepotentsiaalide väärtused pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} on toodud tabelis 4. 2-PtNP/MWCNT ja 3-PtNP/MWCNT katalüsaatorite $E_{1/2}$ väärtus oli kõrgem kui kompaktsel Pt-elektroodil.

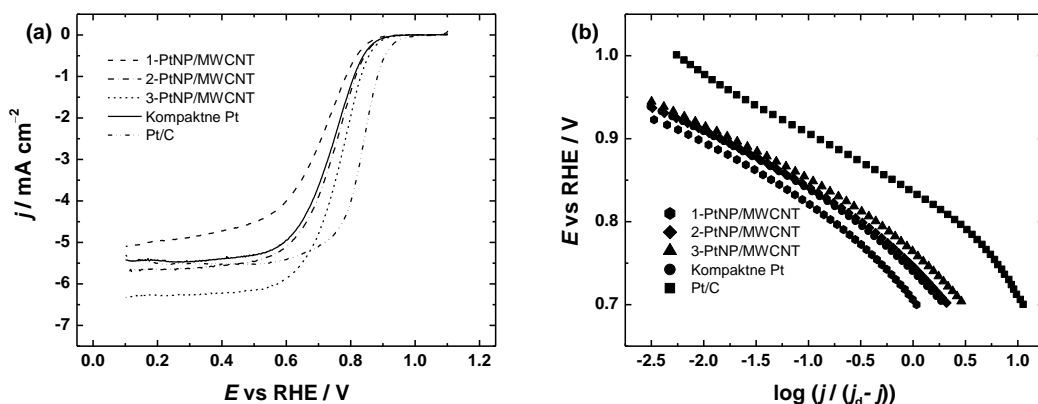
Pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud hapniku redutseerumise andmeid analüüsiti, kasutades Koutecky-Levichi võrrandit (21), kus $F=96485 \text{ C mol}^{-1}$, $C^0=1,13 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ [46], $D=1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [46] ja $\nu=0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [47].

Vastavad K-L sõltuvused on esitatud joonisel 14 ning antud sirgete tõusudest leiti üleminevate elektronide arv (n) O_2 molekuli kohta. Üleminevate elektronide arvuks saadi $n \approx 4$, mis on kooskõlas varasemate töödega O_2 redutseerumisest Pt pinnal [52,60]. Vastavad n - E sõltuvused on toodud seesmiste joonistena joonisel 14.



Joonis 14. Hapniku redutseerumise Koutecky-Levichi sõltuvused (a) 1-PtNP/MWCNT, (b) 2-PtNP/MWCNT ja (c) 3-PtNP/MWCNT elektroodidel ning (d) kompaktsel Pt-elektroodil 0,5 M H_2SO_4 lahuses. Seesmistest joonistena üleminevate elektronide sõltuvus potentsiaalidest.

Kõigi uuritud katalüsaatorite paremaks võrdlemiseks koostati võrdlev j - E joonis kasutades pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} kogutud hapniku redutseerumise andmeid (joonis 15a). Sellelt on näha, et 3-PtNP/MWCNT modifitseeritud GC elektrood näitab parimat tulemust.



Joonis 15. (a) O_2 redutseerumise tulemuste võrdlus ($\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$) ja (b) hapniku redutseerumise Tafeli sõltuvused 1-, 2- ja 3-PtNP/MWCNT elektroodidel, kompaktsel Pt-elektroodil ning kommertsiaalsel Pt/C elektroodil 0,5 M H_2SO_4 lahuses.

Tafeli sõltuvused elektroodi pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} on toodud joonisel 15b. Kaks erinevate tõusudega piirkonda on selgelt eristatavad. Madalatel ülepingetel on iseloomulik tõusu väärtus -60 mV dec^{-1} , mis näitab, et limiteerivaks on esimese elektroni ülekanne [61]. Teises piirkonnas jääb Tafeli tõus -120 mV dec^{-1} lähedale. Tabelis 4 on esitatud O_2 redutseerumise kineetilised parameetrid PtNP/MWCNT komposiitmaterjalide, kompakitse Pt ja kommertsiaalse Pt/C elektroodi korral.

Elektroodide eriaktiivsus (SA) O_2 redutseerumisel arvatati valemi (22) abil. Eriaktiivsuse väärtused potentsiaalil $E = 0,9 \text{ V}$ on toodud tabelis 4. Eriaktiivsuste väärtused kõikide valmistatud katalüsaatorite jaoks olid ligikaudu $40 \mu\text{A cm}^{-2}$, mis näitas olematut sõltuvust katalüsaatori pinna morfoloogiast. Hapniku redutseerumisreaktsiooni eriaktiivsus sõltub platinametallidel ka süsinikkandjast [37]. Meie töörühma eelnevad uurimused Pt/C katalüsaatoritega näitasid, et eriaktiivsused on madalamad üheseinalistele nanotorudele seondatud Pt katalüsaatoritel võrreldes mitmeseinalistele süsiniknanotorudele seondatud Pt katalüsaatoritega [52]. Funktsionaliseeritud grafeeniga seondatud Pt nanoosakeste eriaktiivsus oli $69 \mu\text{A cm}^{-2}$ ($0,9 \text{ V vs RHE}$) [62]. Nende tulemuste põhjal võib järeldada, et katalüsaatori sünteesitingimuste ja alusmaterjalide varieerimisega muutuvad drastiliselt ka eriaktiivsuste väärtused. Gasteigeri jt ülevaateartiklis on toodud erinevate teadusrühmade poolt saadud Pt/C katalüsaatorite eriaktiivsuste väärtused $0,9 \text{ V}$ juures [63]. Ülevaates toodud SA väärtused varieerusid suurusjärgu võrra ($36 - 470 \mu\text{A cm}^{-2}$).

Katalüsaatorite massaktiivsused (ingl. k. *mass activity* – MA) leiti võrrandi (23) abil:

$$MA_{(0,9 \text{ V})} = \frac{I_k}{m_{Pt}}, \quad (23)$$

Kasutades kineetilise voolu väärtusi $0,9 \text{ V}$ juures ning arvestades Pt kogust PtNP/MWCNT katalüsaatoritel saadi elektroodide massaktiivsuste väärtusteks $5, 4,7$ ning $3,3 \text{ mA mg}^{-1}$ vastavalt 1-, 2- ja 3-PtNP/MWCNT jaoks ning kommertsiaalse Pt/C elektroodi MA väärtuseks oli $10,6 \text{ mA mg}^{-1}$. Kõrgeim massaktiivsuse väärtus (5 mA mg^{-1}) oli saadud 1-PtNP/MWCNT katalüsaatoril, mille nominaalne Pt-kile paksus oli kõige madalam. Saadud MA väärtused jäävad madalamaks võrreldes varasemate uuringutega, kus uuriti Pt/C komposiitmaterjale $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ lahuses, leitud MA väärtused olid 40 ja 90 mA mg^{-1} ($0,9 \text{ V vs RHE}$) [64]. See võib olla põhjustatud Pt osakeste suuruste erinevusest – mida suurem osake, seda väiksem MA väärtus. Uuritud PtNP/MWCNT katalüsaatorid näitasid hapniku redutseerimisel head stabiilsust ning kõrget elektrokatalüütilist aktiivsust.

Tabel 4. Hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid PtNP/MWCNT/GC, kompaktsel Pt ja kommertsiaalsel Pt/C elektroodidel 0,5 M H₂SO₄ lahuses. $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

Elektrood	A_r (cm ²)	Tafeli tõus (mV dec ⁻¹) Piirkond I*	Tafeli tõus (mV dec ⁻¹) Piirkond II*	$E_{1/2}$ (V)	Eriaktiivsus 0,9 V juures (mA cm ⁻²)
Kompaktne Pt	0,28	-67	-119	0,74	0,033
1-PtNP/MWCNT	0,13	-66	-125	0,71	0,042
2-PtNP/MWCNT	0,27	-64	-121	0,75	0,037
3-PtNP/MWCNT	0,34	-65	-119	0,76	0,042
Komm. Pt/C	4,33	-74	-84	0,84	0,020

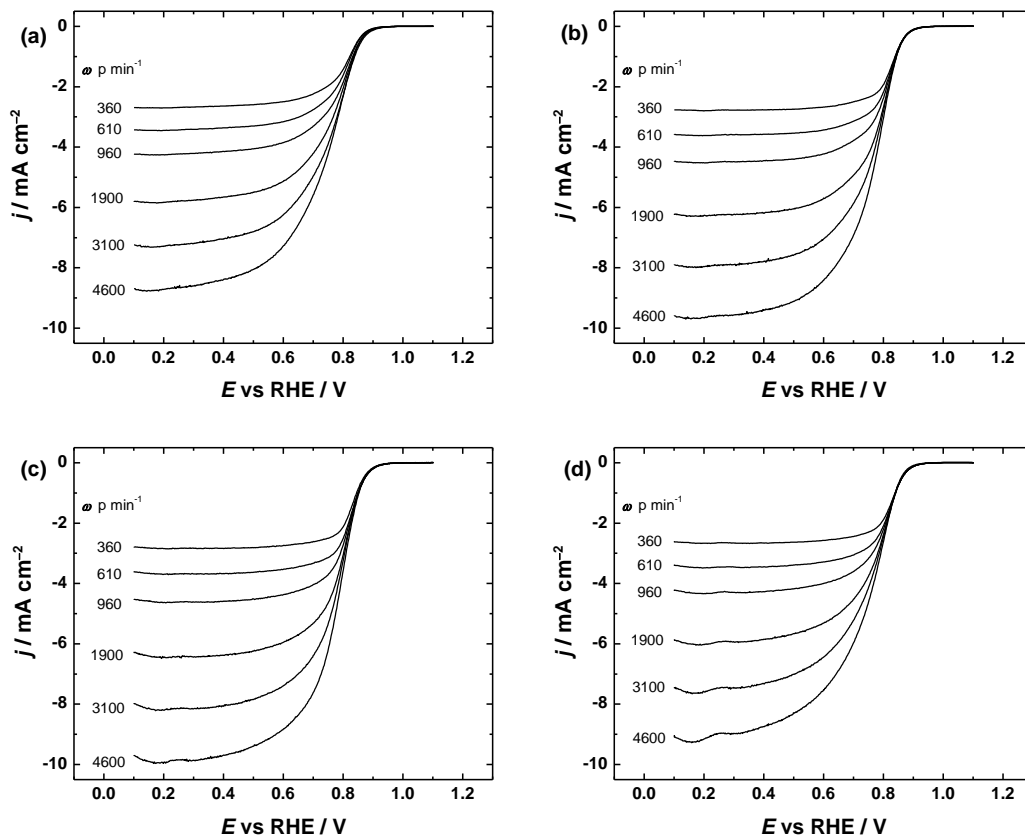
*Piirkond I vastab madalatele voolutihedustele ning piirkond II vastab kõrgetele voolutihedustele.

3.3.4 Hapniku redutseerumine leeliselises keskkonnas

Leeliselises keskkonnas uuriti hapniku redutseerumist PtNP/MWCNT katalüsaatoritel samuti pöörleva ketaselektroodi meetodil. Joonisel 16 on toodud erinevatel pöörlemiskiirustel saadud polarisatsioonikõverad 0,1 M KOH lahuses. Kõigi uuritud elektroodide korral saadi selgelt määratletava platooga ühelainelised polarisatsioonikõverad.

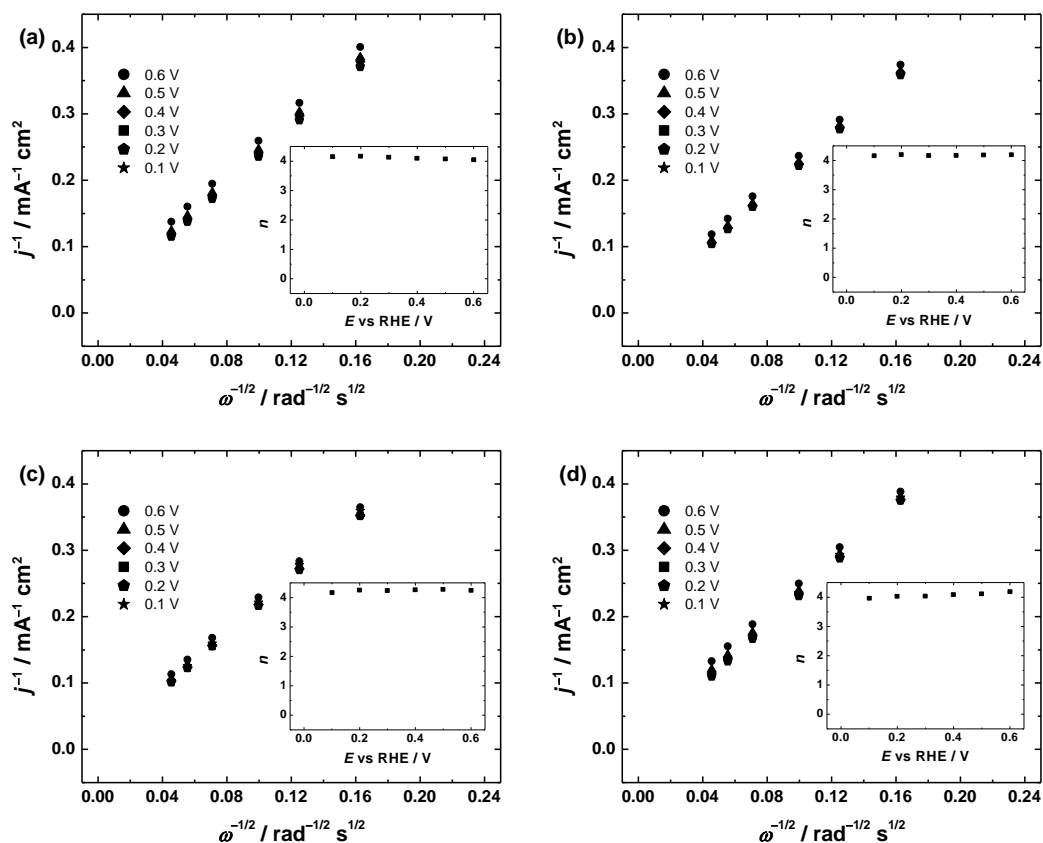
Poollainepotentsiaalide väärtused pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} on toodud tabelis 5. Uuritavate komposiitmaterjalide poollainepotentsiaalid olid sarnased kompaktsel Pt-elektroodi $E_{1/2}$ väärtusele.

Andmeid analüüsiti kasutades Koutecky-Levichi võrrandit (21) ning järgmisi konstante: $F=96485 \text{ C mol}^{-1}$, $C^0=1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ [48], $D=1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [48] ja $\nu=0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [47].



Joonis 16. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) 1-PtNP/MWCNT, (b) 2-PtNP/MWCNT ja (c) 3-PtNP/MWCNT modifitseeritud GC elektrodidel ning (d) kompaktsel Pt-elektroodil hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Vastavad Koutecky-Levichi sõltuvused on toodud joonisel 17. Saadud sõltuvused on paralleelsed ning lineaarsed. K-L sirgete tõusudest leitud üleminevate elektronide arv oli 4 lähedal, mis on kooskõlas ka eelnevates hapniku redutseerumise uuringutes saadud tulemustega, seega O_2 redutseerus täielikult veeks [52,65].

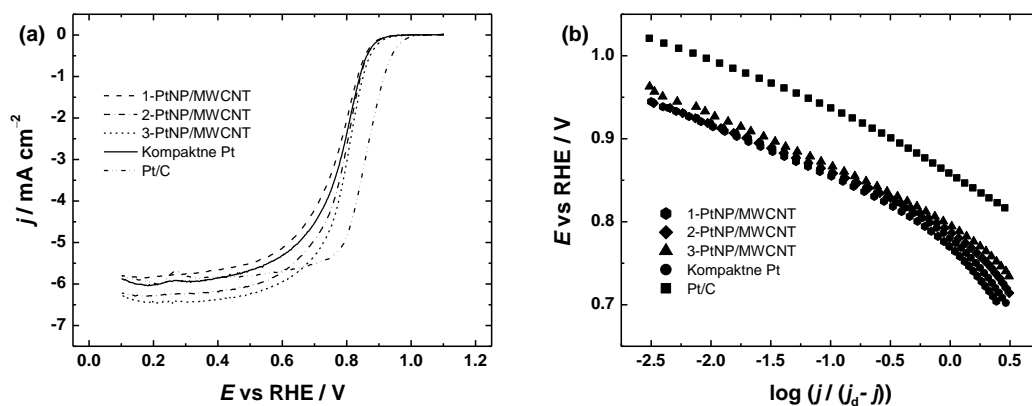


Joonis 17. Hapniku redutseerumise Koutecky-Levichi sõltuvused (a) 1-PtNP/MWCNT, (b) 2-PtNP/MWCNT ja (c) 3-PtNP/MWCNT elektroodidel ning (d) kompaktsel Pt-elektroodil 0,1 M KOH lahuses.

Hapniku redutseerumisreaktsiooni paremaks võrdlemiseks kõigi katalüsaatorite korral koostati j - E graafik pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} (joonis 18a).

Joonisel 18b on toodud hapniku redutseerumise Tafeli sõltuvused leeliselises keskkonnas. Sõltuvustest määrati samuti kaks erinevate tõusudega piirkonda. Madalatel ülepingetel oli tõus -60 mV dec^{-1} lähedal ning kõrgematel ülepingetel oli tõusu väärtus üle -100 mV dec^{-1} analoogselt eelnevate uurimustega [33,52]. Kõrgematel ülepingetel tõusu väärtus kasvas. Leitud Tafeli tõusud on esimeses piirkonnas sarnased happelise keskkonna omadele.

Tabelis 5 on toodud andmed hapniku redutseerumise kohta 0,1 M KOH lahuses PtNP/MWCNT katalüsaatoritel ja kompaktsel Pt-elektroodil pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} .



Joonis 18. (a) O₂ redutseerumise tulemuste võrdlus ($\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$) ja (d) hapniku redutseerumise Tafeli sõltuvused 1-, 2- ja 3-PtNP/MWCNT, kompaktsel Pt ning kommertsiaalsel Pt/C elektroodidel 0,1 M KOH lahuses.

Tabel 5. Hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid PtNP/MWCNT/GC, kompaktsel Pt ning kommertsiaalsel Pt/C elektroodidel 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

Elektrood	A_r (cm ²)	Tafeli tõus (mV dec ⁻¹) Piirkond I*	Tafeli tõus (mV dec ⁻¹) Piirkond II*	$E_{1/2}$ (V)	Eriaktiivsus 0,9 V juures (mA cm ⁻²)
Kompaktne Pt	0,24	-54	-113	0,78	0,065
1-PtNP/MWCNT	0,13	-61	-149	0,77	0,101
2-PtNP/MWCNT	0,26	-58	-145	0,79	0,061
3-PtNP/MWCNT	0,25	-62	-141	0,79	0,095
Komm. Pt/C	1,65	-57	-100	0,86	0,145

*Piirkond I vastab madalatele voolutihedustele ning piirkond II vastab kõrgetele voolutihedustele.

Eriaktiivsused arvutati leeliselise lahuse jaoks samamoodi kui happelises keskkonnas (võrrand (22)). Leitud eriaktiivsused 0,9 V juures on esitatud tabelis 5. Leeliselises lahuses saadud eriaktiivsuste väärtused olid oluliselt kõrgemad võrreldes happelises lahuses saadud eriaktiivsustega. See võib olla tingitud sulfaatioonide tugevast adsorptsioonist katalüsaatori pinnal happelises lahuses, mis blokeerivad reaktsioonis osalevaid aktiivseid tsentreid ning inhibeerivad hapniku redutseerumisreaktsiooni. Leeliselises lahuses leiti samuti võrrandi (23) abil magnetrontolmustamisel valmistatud katalüsaatorite massaktiivsused. Määratud MA väärtused olid 12,1, 7,2 ja 5,6 mA mg⁻¹ vastavalt 1-, 2- ning 3-PtNP/MWCNT jaoks, kommertsiaalsel Pt/C elektroodil on MA väärtus 30 mA mg⁻¹. Leitud MA väärtused on samuti ligikaudu 2 korda suuremad kui MA väärtused happelises lahuses. Saadud tulemused näitavad, et valmistatud katalüsaatormaterjalid võivad leida edukat rakendust leeliselistes kütuseelementides.

KOKKUVÕTE

Magistritöös on uuritud pöörleva ketaselektroodi meetodil hapniku elektrokeemilist redutseerumist magnetrontolmustamisel valmistatud erinevate kihipaksustega Pd ja Pt nanoosakestest/mitmeseinalistest süsiniknanotorudest (PdNP/MWCNT ja PtNP/MWCNT) koosnevatel katalüsaatormaterjalidel nii happelises kui ka leeliselises lahuses ning kuumtöödeldud PdNP/MWCNT komposiitmaterjalidel leeliselises lahuses.

Katalüsaatorite pinna morfoloogia ja struktuuri iseloomustamiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopiat ning röntgendifraktsiooni. Mikrofotodelt oli näha, et magnetrontolmustamisel sadestatud Pt ja Pd katsid süsiniknanotorusid ühtlase kihina ning pärast 500 °C juures kuumutamist ilmusid erineva morfoloogiaga Pd nanoosakesed. Elektrokeemiliseks iseloomustamiseks kasutati tsüklilist voltamperomeetriat ning PtNP/MWCNT katalüsaatorite puhul ka CO oksüdatsiooni. Uuritud komposiitmaterjalide tsüklilised voltamperogrammide olid sarnased kompaksete materjalide voltamperogrammidega.

Erinevate kihipaksustega PdNP/MWCNT katalüsaatorite Koutecky-Levichi sõltuvustest selgus, et hapniku redutseerumine toimus neljalelektronilise protsessina mõlemas lahuses. Happelises keskkonnas jäi PdNP/MWCNT elektrodide eriaktiivsus madalamaks kui kompaktsel Pd-elektroodil, mis võib olla põhjustatud erinevast Pd osakeste pinna morfoloogiast ning suurusest. 0,1 M KOH lahuses oli uuritud komposiitmaterjalide aktiivsus võrreldav kompakse Pd omaga.

PdNP/MWCNT materjalide kuumtöötlemisel kasutati kolme erinevat temperatuuri (300 – 500 °C). Need elektrodid käitusid sarnaselt kompakse Pd-elektroodiga. Kõrgeimat elektrokatalüütilist aktiivsust näitas 500 °C juures töödeldud PdNP/MWCNT materjal.

Erinevate kihipaksustega PtNP/MWCNT elektrodidel toimus hapniku redutseerumine sarnaselt kompaksele Pt-elektroodile neljalelektronilise protsessina. Katalüsaatormaterjalide aktiivsused olid mõlemas keskkonnas kõrgemad kui kompaktsel Pt-elektroodil. Tafeli analüüsist selgus, et hapniku redutseerumise mehhanism on töös uuritud katalüsaatoritel sarnane kompaktsel pallaadiumil ning plaatinal toimuva mehhanismiga.

Kokkuvõtvalt võib öelda, et kõik uuritud materjalid näitasid hapniku redutseerumisel head elektrokatalüütilist aktiivsust ning stabiilsust. Hapniku redutseerumine toimus kõigil elektrodidel neljalelektronilise protsessina. Magnetrontolmustamine on universaalne meetod metalli sadestamiseks süsiniknanotorudele ning valmistatud komposiitmaterjalid võiksid leida rakendust katoodina madalatemperatuurilistes kütuseelementides.

Oxygen Electroreduction on Multiwalled Carbon Nanotube Supported Palladium and Platinum Catalysts

Kristel Jukk

SUMMARY

The aim of this work was to examine the electrocatalytic properties of multiwalled carbon nanotube supported palladium (PdNP/MWCNT) and platinum (PtNP/MWCNT) nanoparticles prepared by magnetron sputtering technique and also heat-treated magnetron sputtered PdNP/MWCNT catalysts. The electroreduction of oxygen has been studied on these catalysts in 0.5 M H₂SO₄ and 0.1 M KOH using the rotating disk electrode method.

The surface morphology and structure of nanocomposites was examined by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques. SEM images revealed that sputter-deposited Pd and Pt covered uniformly the surface of carbon nanotubes and after annealing at 500 °C Pd nanoparticles of different shape were formed. Cyclic voltammetry (CV) and CO oxidation experiments were used for the electrochemical characterisation of the composite materials. The CV curves of the prepared composites recorded in Ar saturated solutions were similar to cyclic voltammograms of bulk materials. The Koutecky-Levich analysis revealed that water is the final product of O₂ reduction on PdNP/MWCNT catalysts. In acid solution the specific activity of PdNP/MWCNT catalysts was slightly lower than that of bulk Pd, it is due to different surface morphology and size of Pd nanoparticles. In 0.1 M KOH solution the specific activities were comparable.

Magnetron-sputtered catalysts heat-treated at three different temperatures (300 – 500 °C) showed similar electrocatalytic behaviour to bulk Pd. The PdNP/MWCNT composite annealed at 500 °C is the most active catalyst for the four-electron reduction of O₂.

The PtNP/MWCNT electrodes exhibited a higher electrocatalytic activity for the four-electron reduction of oxygen to H₂O than bulk Pt electrodes. Tafel analysis revealed that the mechanism of the oxygen reduction reaction is the same for the prepared nanocomposites and bulk materials.

In summary, all the catalyst materials studied exhibited enhanced oxygen reduction activity and good stability. The oxygen reduction reaction on all the nanocomposites proceeds via 4-electron pathway. This development confirmed that magnetron sputtering method can be successfully utilized for the preparation of carbon nanotube supported metal nanoparticle cathode catalysts for oxygen reduction in low-temperature fuel cells.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. K. Jukk, Hapniku elektroredutseerumine pallaadiumi nanoosakestest ja mitmeseinalistest süsiniknanotorudest koosnevatel komposiitmaterjalidel, bakalaureusetöö, Tartu, 2011.
2. K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley, New York, 1992.
3. R. Adžić, in: J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.), *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York, 1998, pp. 197-242.
4. M.R. Tarasevich, A. Sadkowsky, E. Yeager, in: B.E. Conway, J.O'M. Bockris, E. Yeager, S.U.M. Khan, R.E. White (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 7, Plenum Press, New York, 1983, pp. 301-398.
5. E. Antolini, Palladium in fuel cell catalysis, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 915.
6. Lj.M. Vracar, D.B. Sepa, A. Damjanovic, Palladium electrode in oxygen-saturated aqueous solutions: Reduction of oxygen in the activation-controlled Region, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1835
7. Lj.M. Vracar, D.B. Sepa, A. Damjanovic, Palladium electrode in oxygen-saturated aqueous solutions: Potential dependent adsorption of oxygen containing species and their effect on oxygen reduction, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1973.
8. H. Erikson, A. Kasikov, C. Johans, K. Kontturi, K. Tammeveski, A. Sarapuu, Oxygen reduction on Nafion-coated thin-film palladium electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 652 (2011) 1.
9. M. Shao, Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions, *J. Power Sources* 196 (2011) 2433.
10. S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, N. Hoshi, Active sites for the oxygen reduction reaction on the low and high index planes of palladium, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12625.
11. M. Shao, T. Yu, J.H. Odell, M. Jin, Y. Xia, Structural dependence of oxygen reduction reaction on palladium nanocrystals, *Chem. Commun.* 47 (2011) 6566.
12. H. Erikson, A. Sarapuu, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, Electrochemical reduction of oxygen on palladium nanocubes in acid and alkaline solutions, *Electrochim. Acta* 59 (2012) 329.

13. H. Erikson, A. Sarapuu, K. Tammeveski, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, Enhanced electrocatalytic activity of cubic Pd nanoparticles towards the oxygen reduction reaction in acid media, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 734.
14. T.G. Nikiforova, Yu.V. Kabeneva, O.A. Runova, Carbon-supported palladium catalysts for fuel cells, *Russ. J. Appl. Chem.* 83 (2010) 1001.
15. N. Alexeyeva, A. Sarapuu, K. Tammeveski, F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, Electroreduction of oxygen on Vulcan carbon supported Pd nanoparticles and Pd-M nanoalloys in acid and alkaline solutions, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 6702.
16. K. Jukk, N. Alexeyeva, C. Johans, K. Kontturi, K. Tammeveski, Oxygen reduction on Pd nanoparticle/multi-walled carbon nanotube composite, *J. Electroanal. Chem.* 666 (2012) 67.
17. G.F. Alvarez, M. Mamlouk, S.M. Senthil Kumar, K. Scott, Preparation and characterisation of carbon-supported palladium nanoparticles for oxygen reduction in low temperature PEM fuel cells, *J. Appl. Electrochem.* 41 (2011) 925.
18. H. Erikson, M. Liik, A. Sarapuu, J. Kozlova, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen reduction on electrodeposited Pd coatings on glassy carbon, *Electrochim. Acta* 88 (2013) 513.
19. S. Swann, Magnetron sputtering, *Phys. Technol.* 19 (1988) 67.
20. H. Li, G. Sun, N. Li, S. Sun, D. Su, Q. Xin, Design and preparation of highly active Pt-Pd/C catalyst for the oxygen reduction reaction, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 5605.
21. H. Li, Q. Xin, W. Li, Z. Zhou, L. Jiang, S. Yang, G. Sun, An improved palladium-based DMFCs cathode catalyst, *Chem. Commun.* (2004) 2776.
22. A.C. Garcia, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4309.
23. Z. Liu, L. Hong, M.P. Tham, T.H. Lim, H. Jiang, Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cells, *J. Power Sources* 161 (2006) 831.
24. S. Takenaka, N. Susuki, H. Miyamoto, E. Tanabe, H. Matsune, M. Kishida, Highly durable carbon nanotube-supported Pd catalysts covered with silica layers for the oxygen reduction reaction, *J. Catal.* 279 (2011) 381.
25. A. Damjanovic, in: J.O'M. Bockris, B.E. Conway (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum Press, New York, vol. 5, 1969, p. 369.

26. V. Stamenkovic, N.M. Markovic, P.N. Ross, Structure-relationships in electrocatalysis: Oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions on Pt(111) and Pt(100) in solutions containing chloride ions, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 44.
27. N.M. Markovic, R.R. Adzic, B.D. Cahan, E.B. Yeager, Structural effects in electrocatalysis: Oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions, *J. Electroanal. Chem.* 377 (1994) 249.
28. N. Markovic, H. Gasteiger, P.N. Ross, Kinetics of oxygen reduction on Pt(hkl) electrodes: Implications for the crystallite size effect with supported Pt electrocatalysts, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1591.
29. N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, Oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in sulfuric acid solution: Rotating ring-Pt(hkl) disk studies, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3411.
30. N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, Jr., Oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in alkaline solution: Rotating ring disk_{Pt(hkl)} studies, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 6715.
31. N.M. Markovic, T.J. Schmidt, P.N. Ross, V. Stamenkovic, Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: A selective review, *Fuel Cells* 1 (2001) 105.
32. N.M. Markovic, P.N. Ross, Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts, *Surf. Sci. Rep.* 45 (2002) 117.
33. A. Damjanovic, V. Brusic, Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes, *Electrochim. Acta* 12 (1967) 615.
34. N. Punbusayakul, S. Talapatra, L. Ci, W. Surareungchai, P.M. Ajayan, Double-walled carbon nanotube electrodes for electrochemical sensing, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) F13.
35. G.L. Che, B.B. Lakshmi, E.R. Fisher, C.R. Martin, Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production, *Nature* 393 (1998) 346.
36. C.T. Hsieh, J.Y. Lin, J.L. Wei, Deposition and electrochemical activity of Pt-based bimetallic nanocatalysts on carbon nanotube electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 685.
37. W. Li, C. Liang, J. Qiu, Z.G. Sun, Q. Xin, Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6292.

38. G. Wu, Y.-S. Chen, B.-Q. Xu, Remarkable support effect of SWNTs in Pt catalyst for methanol electrooxidation, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1237.
39. G. Che, B.B. Lakshmi, C.R. Martin, E.R. Fisher, Metal-nanocluster-filled carbon nanotubes: Catalytic properties and possible applications in electrochemical energy storage and production, *Langmuir* 15 (1999) 750.
40. Y. Shao, G. Yin, Y. Gao, P. Shi, Durability study of Pt/C and Pt/CNTs catalysts under simulated PEM fuel cell conditions, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1093.
41. X. Wang, W. Li, Z. Chen, M. Waje, Y. Yan, Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources* 158 (2006) 154.
42. N. Alexeyeva, K. Tammeveski, Electrochemical reduction of oxygen on multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in acid media, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) F18.
43. I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Kozlova, L. Matisen, V. Sammelselg, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, Effect of purification of carbon nanotubes on their electrocatalytic properties for oxygen reduction in acid solution, *Carbon* 49 (2011) 4031.
44. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
45. M. Grdeń, M. Łukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwiński, Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7583.
46. S. Gottesfeld, I.D. Raistrick, S. Srinivasan, Oxygen reduction kinetics on a platinum RDE coated with a recast nation film, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1455.
47. D.R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2001.
48. 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.
49. L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, Size-dependent activity of palladium nanoparticles for oxygen electroreduction in alkaline solutions, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B643.
50. J.S. Spendelow, A. Wieckowski, Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2654.

51. M.H. Shao, K. Sasaki, P. Liu, R.R. Adzic, Pd₃Fe and Pt monolayer-modified Pd₃Fe electrocatalysts for oxygen reduction, *Z. Phys. Chem.* 221 (2007) 1175.
52. N. Alexeyeva, K. Tammeveski, A. Lopez-Cudero, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, Electroreduction of oxygen on Pt nanoparticle/carbon nanotube nanocomposites in acid and alkaline solutions, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 794.
53. J. Solla-Gullón, A. Rodes, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavillier, Electrochemical characterisation of platinum-palladium nanoparticles prepared in a water-in-oil microemulsion, *J. Electroanal. Chem.* 554 (2003) 273.
54. K.J.J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B.B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, N.M. Markovic, Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 3181.
55. R. Chetty, S. Kundu, W. Xia, M. Bron, W. Schuhmann, V. Chirila, W. Brandl, T. Reinecke, M. Muhler, PtRu nanoparticles supported on nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes as catalyst for methanol electrooxidation, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4208.
56. D.C. Higgins, D. Meza, Z. Chen, Nitrogen-doped carbon nanotubes as platinum catalyst supports for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 21982.
57. D.Z. Mezalira, M. Bron, High stability of low Pt loading high surface area electrocatalysts supported on functionalized carbon nanotubes, *J. Power Sources* 231 (2013) 113.
58. O.A. Baturina, B.D. Gould, Y. Garsany, K.E. Swider-Lyons, Insights on the SO₂ poisoning of Pt₃Co/VC and Pt/VC fuel cell catalysts, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6676.
59. C. Wang, M. Chi, D. Li, D. Strmcnik, D. Van Der Vliet, G. Wang, V. Komanicky, K.-C. Chang, A.P. Paulikas, D. Tripkovic, J. Pearson, K.L. More, N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic, Design and synthesis of bimetallic electrocatalyst with multilayered Pt-skin surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 14396.
60. A. Sarapuu, A. Kasikov, T. Laaksonen, K. Kontturi, K. Tammeveski, Electrochemical reduction of oxygen on thin-film Pt electrodes in acid solutions, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5873.

61. H. Yang, W. Vogel, C. Lamy, N. Alonso-Vante, Structure and electrocatalytic activity of carbon-supported Pt-Ni alloy nanoparticles toward the oxygen reduction reaction, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 11024.
62. K. Tiido, N. Alexeyeva, M. Couillard, C. Bock, B.R. MacDougall, K. Tammeveski, Graphene-TiO₂ composite supported pt electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta* (in press)
63. H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloys, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Appl. Catal. B* 56 (2005) 9.
64. G. Zhang, S. Sun, M. Cai, Y. Zhang, R. Li, X. Sun, Porous dendritic platinum nanotubes with extremely high activity and stability for oxygen reduction reaction, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1.
65. K. Tammeveski, T. Tenno, J. Claret, C. Ferrater, Electrochemical reduction of oxygen on thin-film Pt electrodes in 0.1 M KOH, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 893.

LISA

Käesolevas magistritöös kogutud andmete põhjal on valminud kolm teadusartiklit, mis on aktsepteeritud ajakirjades avaldamiseks.

- 1) K. Jukk, N. Alexeyeva, A. Sarapuu, P. Ritslaid, J. Kozlova, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on sputter-deposited Pd nanolayers on multi-walled carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 3614-3620.
- 2) K. Jukk, N. Alexeyeva, P. Ritslaid, J. Kozlova, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Electrochemical reduction of oxygen on heat-treated Pd nanoparticle/multi-walled carbon nanotube composites in alkaline solution. *Electrocatalysis* 4 (2013) 42-48.
- 3) K. Jukk, J. Kozlova, P. Ritslaid, V. Sammelselg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, Sputter-deposited Pt nanoparticle/multi-walled carbon nanotube composite catalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 708 (2013) 31-38.