

**'n Vergelykende studie tussen Pt en Pd vir die elektro-oksidasie van waterige SO₂ asook
ander model elektrochemiese reaksies**

A. Young

20321813

Verhandeling ingedien ter gedeeltelike voldoening aan die vereistes vir die graad *Magister Scientiae* in Chemie aan die Potchefstroom kampus van die Noordwes-Universiteit

Studieleier: Dr. R.J. Kriek

Hulpstudieleier: Prof. V.K. Ramani

November 2013

UITLEG ALLFEE

Erkennings.....	i
Opsomming.....	iii
Abstract.....	vii
Inhoudsopgawe.....	xi
Lys van Figure.....	xv
Lys van Tabele.....	xix
Lys van Diagramme.....	xxi
Lys van Afkortings en Eenhede.....	xxiii

ERKENNINGS ERKENNINGS

Psalm 143 vers 8: “Laat my elke môre U liefde ondervind, want in U stel ek my vertrou. Wys my die pad wat ek moet loop, want my hoop is op U gevestig”

Verder wil ek 'n aantal persone bedank wat my gehelp het met die voltooiing van die projek en ek wil net graag dankbaarheid aan hulle betuig:

- My man, Jaco Young, vir al sy motivering toe ek nie meer wou nie en ook vir al sy liefde en ondersteuning.
- My vriendin, Nicolene Jansen, vir al haar ondersteuning en hulp.
- My vriendin, Marcelle Potgieter, vir al die hulp en ondersteuning tydens die duur van die studie.
- My vriende/vriendinne en familie vir al die geselsies, liefde, ondersteuning en hulp.
- My studieleier, Dr. Cobus Kriek, vir al sy leiding, hulp, tyd en moeite tydens die studie.
- My hulpstudieleier, Prof. V.K. Ramani, vir al sy hulp tydens die studie.
- Dr. V. Latte vir al haar insig en hulp met tye wat ek vasgesit het.
- Mev. B. Venter vir die X-straaldiffraksie-resultate van Pt en Pd.
- Oom Herman vir al sy liefde, motiveringspraatjies en hulp met al die rekenaarprobleme.
- My pappa, André Calitz, en my skoonouers vir al hulle liefde en ondersteuning tydens die duur van die studie.
- My broers en skoonsuster, Callie, Philip en Alisha Calitz, vir al hul liefde en ondersteuning.
- NRF vir befondsing. Hierdie befondsing het my baie gemotiveer om hierdie studie in die voorgeskrewe tyd te voltooi.

- HySA vir befondings. Sonder die befonding sou dit nie moontlik gewees het om my MSc-graad in Chemie aan te pak nie.
- Ek wil graag my MSc-graad opdra aan twee besonderse persone wat na aan my hart is:
 - Eerstens aan my pragstuk van 'n ouma, Joyce Calitz. Dankie vir al ouma se ondersteuning, liefde en dankie dat ouma altyd so trots was op my.
 - Tweedens aan my wonderlike moeder, Amanda Calitz. Dankie vir al moeder se liefde en ondersteuning. Dankie dat ma my gewys het dat 'n mens sterker is as wat mens dink.

OPSOMMING

ОБЗОР

Die druk op skoon en volhoubare energievoorsiening is aan die toeneem. Energie-omskakeling deur middel van elektrochemiese prosesse speel hier 'n groot rol, hetsy brandstofselsreaksies of elektroliese reaksies. Die swaeldioksied-oksidasiereaksie (SOR) is 'n algemene reaksie wat in die Hibried-Swael-Siklus (HyS) voorkom en die HyS is 'n manier om grootskaalse waterstof (H_2) te produseer. Die probleem met die gebruik van die HyS, asook brandstofselle is die koste daaraan verbonde, aangesien 'n groot hoeveelheid Pt benodig word vir effektiewe werking. Die doel van die studie was dus om vas te stel of daar 'n alternatiewe katalisator is wat meer effektief en koste-effektief is as Pt. Die suurstof-reduksiereaksie (SRR), die etanol-oksidasiereaksie (EOR) en die SOR is deur verskillende elektrochemiese tegnieke (siklovoltammetrie (SV), liniêre polarisasie (LP) en roterende skyfelektrode (RSE)) op polikristallyne platinum (Pt) en palladium (Pd) bestudeer. Die SRR en EOR is algemene reaksies wat by die katode en anode onderskeidelik in brandstofselle voorkom en hierdie reaksies is al intensief ondersoek. Die rede vir die bestudering van die twee reaksies was om te dien as voorbereiding vir die SOR.

Hierdie studie vergelyk polikristallyne Pt en Pd vir die verskillende reaksies, met die hoofokus op die SOR, aangesien Pd heelwat goedkoper is as Pt en vir die SOR is polikristallyne Pd nog geensins intensief ondersoek nie. Polikristallyne Pt en Pd is deur verskillende elektrochemiese tegnieke en analyses vergelyk. Die Koutecky-Levich- en Levich-analises is gebruik om (i) die aantal e^- betrokke in die reaksie te bereken, (ii) vas te stel of die reaksie by hoë oorpotensiale massa-oordragbeheerd is en (iii) of die reaksie-meganisme met potensiaal verander. Vervolgens is kinetiese stroomdigtheid (i_k) vanuit Koutecky-Levich-analises bereken wat verder aangewend is vir Tafel-hellinganalises. Indien die analises nie moontlik was om uit te voer nie, is die elektro-katalitiese aktiwiteit van die katalisator bepaal deur aktiveringsenergie (E_a). Die elektro-katalitiese aktiwiteit is ook bepaal deur die vergelyking van aanvangspotensiale (E_s), piekpotensiale (E_b/E_p) en beperkende/maksimum stroomdigthede (i_b/i_p) van elke katalisator. Hierdie studie was slegs 'n inleidende studie tot die SOR en dus word daar beslis verdere studies benodig.

Dit het voorgekom of Pd beter elektro-katalitiese aktiwiteit as Pt toon vir die SRR in 'n alkaliese elektroliet as gevolg van soortgelyke E_s , maar Pd het 'n hoër katodiese stroomdigtheid gelewer. Pt het 'n laer E_s as Pd vir die SRR in 'n suur elektroliet getoon, maar Pd het 'n hoër katodiese stroomdigtheid as Pt gelewer. Dit beteken dus dat die SRR in

'n suur elektroliet kinetiese meer gunstig is op Pd as op Pt. Beter elektro-katalitiese aktiwiteit is verkry vir Pd as op Pt vir die EOR in 'n alkaliese elektroliet as gevolg van hoër stroomdigthede by laer potensiale en Pd het laer E_a -waardes as Pt getoon in die potensiaalgebied wat normaalweg vir brandstofselle gebruik word. Pd was onaktief vir die EOR in 'n suur elektroliet terwyl daar wel 'n reaksie op Pt plaasgevind het. Die moontlike rede vir hierdie verskynsel kan wees as gevolg van die H_2 wat sterk op Pd absorbeer wat dus die aktiewe posisies van die elektrode-oppervlakke blokkeer en veroorsaak dat geen reaksie verder kan plaasvind nie. Pd het hoër elektro-katalitiese aktiwiteit getoon vir die SOR as gevolg van laer E_s en hoër stroomdigthede by lae potensiale.

Uit die RSE-studies is vasgestel dat die SRR in 'n alkaliese elektroliet op polikristallyne Pt en Pd massa-oordragbeheerd is by lae potensiale (hoë oorpotensiale), maar die SRR in 'n suur elektroliet is slegs massa-oordragbeheerd op Pt. Die SOR was nie massa-oordragbeheerd op polikristallyne Pt en Pd by hoë potensiale (hoë oorpotensiale) nie. Hierdie waarnemings is deur Levich-analises bevestig.

Met behulp van Koutecky-Levich-analises is vasgestel dat die reaksiemeganisme op polikristallyne Pt en Pd verander met potensiaal vir die SRR in 'n alkaliese elektroliet asook die SOR. Vir die SRR in 'n suur elektroliet bly die reaksiemeganisme konstant met verandering in potensiaal op polikristallyne Pd, maar die reaksiemeganisme op polikristallyne Pt verander met potensiaal. Hierdie aannames is bevestig deur die aantal e^- wat bereken is met behulp van Koutecky-Levich-analises. Levich- en Koutecky-Levich-analises is nie uitgevoer vir die EOR nie aangesien 'n toename in rotasiesnelheid nie 'n toename in stroomdigtheid gelever het nie.

Tafel-hellinganalises is uitgevoer deur gebruik te maak van oorpotensiale en i_k , indien moontlik. Soos in die geval van etanol was dit nie moontlik om Koutecky-Levich-analises uit te voer nie en dus was dit nie moontlik om Tafel-hellinganalises met behulp van i_k uit te voer nie. Die Tafel-hellinganalises vir die EOR is dus met gewone stroomdigtheid by 0 rotasies per minuut (rpm) uitgevoer. Die reaksiemeganisme op Pt en Pd vir die SRR in alkaliese en suur elektroliete verskil van mekaar as gevolg van verskillende Tafel-hellings. Pt en Pd het soortgelyke Tafel-hellings getoon vir die EOR in 'n alkaliese elektroliet wat dus voorstel dat die reaksiemeganisme op Pt en Pd dieselfde is. Vir die SOR het dit voorgekom of die reaksiemeganisme op Pt en Pd soortgelyk is as gevolg van soortgelyke Tafel-hellings. Hierdie studie was slegs 'n inleidende en vergelykende studie tussen polikristallyne Pt en Pd en is die reaksiemeganisme dus nie verder deur spektroskopiese tegnieke bestudeer nie.

Sleutelwoorde: Polikristallyne Pt, polikristallyne Pd, suurstof-reduksiereaksie (SRR), etanol-oksidasiereaksie (EOR), swaeldioksied-oksidasiereaksie (SOR) aanvangspotensiale (E_s), piekpotensiale (E_b/E_p), beperkende/maksimum stroomdigtheid (i_b/i_p), Levich- en Koutecky-Levich-analises, Tafel-hellinganalises, Aktiveringsenergie (E_a)

ABSTRACT

A comparative study between Pt and Pd for the electro-oxidation of aqueous SO₂ and other model electrochemical reactions

The pressure on clean and sustainable energy supplies is increasing. In this regard energy conversion by electrochemical processes plays a major role, for both fuel cell reactions and electrolysis reactions. The sulphur dioxide oxidation reaction (SOR) is a common reaction found in the Hybrid Sulphur Cycle (HyS) and the HyS is a way to produce large-scale hydrogen (H₂). The problem with the use of the HyS and fuel cells is the cost involved as large amounts of Pt are required for effective operation. The aim of the study was to determine whether there was an alternative catalyst which was more efficient and cost-effective than Pt. The oxygen reduction reaction (ORR), the ethanol oxidation reaction (EOR) and SOR were studied by means of different electrochemical techniques (cyclic voltammetry (CV), linear polarization (LP) and rotating disk electrode (RDE)) on polycrystalline platinum (Pt) and palladium (Pd). The SRR and EOR are common reactions occurring at the cathode and anode, respectively, in fuel cells and these reactions have been investigated extensively. The reason for studying the reactions was as a preparation for the SOR.

This study compared polycrystalline Pt and Pd for the different reactions, with the main focus on the SOR as Pd is considerably cheaper than Pt, and for the SOR polycrystalline Pd has by no means been investigated intensively. Polycrystalline Pt and Pd were compared by different electrochemical techniques and analyses. The Koutecky-Levich and Levich analyses were used to (i) calculate the number of e⁻ involved in the relevant reaction, (ii) to determine whether the reaction was mass transfer controlled at high overpotentials and (iii) whether the reaction mechanism changed with potential. Next the kinetic current density (i_k) was calculated from Koutecky-Levich analyses, which was further used for Tafel slope analyses. If it was not possible to carry out the analyses, the activation energy (E_a) was used to determine the electrocatalytic activity of the catalyst. The electrocatalytic activity was also determined by comparing onset potentials (E_s), peak potentials (E_p) and limited/maximum current density (i_b/i_p) of each catalyst. This study was only a preliminary study for the SOR and therefore, further studies are certainly required.

It seemed Pd shows better electrocatalytic activity than Pt for the SRR in an alkaline electrolyte because of similar E_s , but Pd produced a higher cathodic current density. Pt showed a lower E_s than Pd for the SRR in an acid electrolyte, but Pd delivered a higher cathodic current density. This, therefore, means that the SRR in an acid electrolyte is kinetically more favourable on Pd than on Pt. For the EOR better electrocatalytic activity was obtained with Pd than with Pt in an alkaline electrolyte due to higher current densities at lower potentials and Pd showed lower E_a values than Pt in the potential range normally used for fuel cells. Pd was inactive for EOR in an acid electrolyte, while a reaction occurred on Pt. A possible reason for this observation may be due to the H_2 absorbing strongly on Pd thus blocking the active positions on the electrode surfaces, preventing further reaction. Pd showed higher electrocatalytic activity for the SOR due to lower E_s and higher current densities at low potentials.

From the RDE studies it was established that the SRR in an alkaline electrolyte on polycrystalline Pt and Pd was mass transfer controlled at low potentials (high overpotentials), but the SRR in an acid electrolyte was only mass transfer controlled on Pt. The SOR was not mass transfer controlled on polycrystalline Pt and Pd at high potentials (high overpotentials). These assumptions were confirmed by Levich analysis.

Using Koutecky-Levich analysis, it was determined that the reaction mechanism on polycrystalline Pt and Pd changed with potential for SRR in an alkaline electrolyte and the SOR. For the SRR in an acid electrolyte the reaction mechanism remained constant with changes in potential on polycrystalline Pd, but the reaction mechanism on polycrystalline Pt changed with potential. These assumptions were confirmed by the number of e^- , calculated using Koutecky-Levich analyses. Levich and Koutecky-Levich analyses were not performed for EOR as an increase in rotation speed did not produce an increase in current density.

Tafel slope analyses were conducted by making use of overpotentials and i_k , where possible. As in the case of ethanol, it was not possible to execute Koutecky-Levich analyses and, therefore, it was not possible to perform Tafel slope analyses using i_k . Tafel slope analyses for the EOR was therefore performed with normal current densities at 0 rotations per minute (rpm). The reaction mechanisms on Pt and Pd for the SRR in alkaline and acidic electrolytes differed due to different Tafel slopes. Pt and Pd displayed similar Tafel slopes for the EOR in alkaline electrolyte, thus suggesting that the reaction mechanisms on Pt and Pd were the same. For the SOR it seemed that the reaction mechanism on Pt and Pd were similar because of similar Tafel slopes. This was only a preliminary and comparative study for polycrystalline Pt and Pd, and the reaction mechanism was not further studied by means of spectroscopic techniques.

Keywords: Polycrystalline Pt, polycrystalline Pd, oxygen reduction reaction (ORR), ethanol oxidation reaction (EOR), sulphur dioxide oxidation reaction (SOR), onset potentials (E_s), peak potentials (E_b/E_p), limited/maximum current density (i_b/i_p), Levich and Koutecky-Levich analysis, Tafel slope analysis, activation energy (E_a)

INHOUDSOPGAWE

INHOUDSOPGAWE

HOOFSTUK 1: INLEIDING	1
1.1 Agtergrond.....	1
1.2 Probleemstelling en Motivering.....	3
1.3 Doelstellings en Doelwitte.....	3
HOOFSTUK 2: SUURSTOF-REDUKSIEREAKSIE (SRR)	7
2.1 Literatuur	7
2.1.1 Agtergrond	7
2.1.2 Elektrochemiese tegnieke.....	11
2.1.2.1 Siklovoltammetrie (SV)	11
2.1.2.2 Liniêre polarisasies (LP-) en Roterende skyfelektrode (RSE-) studies.....	11
2.1.3 Fokus van die hoofstuk.....	16
2.2 Eksperimenteel.....	17
2.2.1 Elektrochemiese opstelling.....	17
2.2.2 Elektroliet-oplossings.....	17
2.2.3 Voorbereidingsprosedures.....	18
2.2.4 Elektrochemiese eksperimente.....	20
2.2.4.1 Liniêre polarisasie (LP-) eksperimente by verskillende rotasiesnelhede	21
2.3 Resultate en Bespreking.....	21
2.3.1 Voorbereidingsprosedure	22
2.3.2 Alkaliese elektroliet.....	22
2.3.2.1 Siklovoltammetrie (SV).....	22
2.3.2.2 Liniêre polarisasies (LP-) en Roterende skyfelektrode (RSE-) studies.....	25
2.3.3 Suur elektroliet	32

2.3.3.1	Siklovoltammetrie (SV).....	32
2.3.3.2	Liniêre Polarisasies (LP-) en Roterende skyfelektrode (RSE-) studies	34
2.4	Gevolgtrekkings.....	41
2.4.1	Alkaliese elektroliet.....	41
2.4.2	Suur elektroliet	42
HOOFSTUK 3: ETANOL-OKSIDASIEREAKSIE (EOR)		45
HOOFSTUK 3: ETANOL-OKSIDASIEREAKSIE (EOR)		
3.1	Literatuur	45
3.1.1	Inleiding.....	45
3.1.2	Reaksiemeganismes vir die EOR by die anode van brandstofselle	47
3.1.3	Kinetiese analyses	48
3.1.4	Fokus van die hoofstuk.....	49
3.2	Eksperimenteel.....	50
3.2.1	Elektrochemiese opstelling.....	50
3.2.2	Vorbereidingsprosedures.....	50
3.2.3	Elektrochemiese eksperimente.....	51
3.3	Resultate en Bespreking.....	51
3.3.1	Vorbereidingsprosedure	51
3.3.2	Alkaliese elektroliet.....	52
3.3.2.1	Siklovoltammetrie (SV).....	52
3.3.2.2	Liniêre polarisasies (LP-) en Roterende skyfelektrode (RSE-) studies.....	58
3.3.3	Suurmedium	64
3.3.3.1	Siklovoltammetrie (SV).....	64
3.4	Gevolgtrekkings.....	67
HOOFSTUK 4: SWAELDIOKSIED-OKSIDASIEREAKSIE (SOR)		69
HOOFSTUK 4: SWAELDIOKSIED-OKSIDASIEREAKSIE (SOR)		
4.1	Literatuur	69
4.1.1	Inleiding.....	69
4.1.2	Hibried-Swael-Siklus (HyS)	69

4.1.3	Elektroliseerders.....	71
4.1.4	Die effektiwiteit van die SOR in elektroliseerders.....	72
4.1.4.1	Die tipe materiaal vir die anode	73
4.1.4.2	Vorbereidingsprosedure vir die werkselektrode	73
4.1.4.3	pH van die elektroliet en die oplosbaarheid van SO ₂	74
4.1.4.4	Adsorpsie van swaeldioksied (SO ₂) op die elektrode-oppervlak	75
4.1.4.5	Laer potensiaalgebied (E _{laag})	75
4.1.5	Kinetiese analises	76
4.1.5.1	Kwalitatiewe analises	77
4.1.5.2	Kwantitatiewe analises	77
4.1.6	Fokus van die hoofstuk.....	78
4.2	Eksperimenteel.....	79
4.2.1	Elektrochemiese opstelling.....	79
4.2.2	Vorbereidingsprosedures.....	79
4.2.3	Elektroliet-oplossings.....	79
4.2.4	Elektrochemiese eksperimente.....	80
4.2.4.1	Siklovoltammetrie (SV) eksperimente	81
4.2.4.2	Liniêre polarisasie (LP-) eksperimente by verskillende rotasiesnelhede	81
4.3	Resultate en Bespreking.....	81
4.3.1	Vorbereidingsprosedure	81
4.3.2	Swaldioksied (SO ₂) gas	82
4.3.2.1	Siklovoltammetrie (SV)	82
4.3.2.2	Liniêre polarisasies (LP-) en Roterende skyfelektrode (RSE-) studies.....	84
4.3.3	Natruimsulfiet-sout (Na ₂ SO ₃)	85
4.3.3.1	Siklovoltammetrie (SV)	85
4.3.3.2	Liniêre polarisasies (LP-) en Roterende skyfelektrode (RSE-) studies.....	89
4.4	Gevolgtrekkings.....	97

HOOFSTUK 5: SAMEVATTENDE GEVOLGTREKKINGS EN AANBEVELINGS.....	101
5.1 Oorsig.....	101
5.2 Suurstof-reduksiereaksie (SRR)	102
5.3 Etanol-oksidasiereaksie (EOR).....	103
5.3.1 Alkaliese elektroliet (0.1 M KOH/1 M KOH)	103
5.3.2 Suur elektroliet (0.1 M HClO ₄)	104
5.4 Swaeldioksied-oksidasiereaksie (SOR)	104
5.5 Suurstof-reduksiereaksie (SRR), Etanol-oksidasiereaksie (EOR) en Swaeldioksied-oksidasiereaksie (SOR)	105
5.6 Aanbevelings.....	106
VERWYSINGS.....	109
BYLAAG.....	117

LYS VAN FIGURE

ΓΥΣ ΛΥΜ ΗΙΟΝΒΕ

Hoofstuk 2: Suurstof-reduksiereaksie (SRR)

Figuur 2.1:	Voorstelling van 'n eenvoudige brandstofselsel.....	7
Figuur 2.2:	Pryse (\$ per ons) van edelmetale die afgelope 10 jaar (Monex, 2013)	10
Figuur 2.3:	'n Voorstelling van aanvangspotensiaal (E_s), piekpotensiale (E_b/E_p), beperkende/ maksimum stroomdigtheid (i_b/i_p).....	12
Figuur 2.4:	'n Eenvoudige voorstelling van die verskillende beheerde gebiede.....	13
Figuur 2.5:	Elektrochemiese opstelling: A - Verwysingselektrode (Ag/AgCl), B - Werkselektrode (Pt en Pd), C - Teenelektrode (Pt-draad), D - Pine-roterende- elektrodespoedbeheer, E - Julabo F12-Waterbad, F - Bio-logic Science Instrument SP150-Potensiostaat	17
Figuur 2.6:	XSD-spektrum van die Pt- en Pd-skyfelektrodes	21
Figuur 2.7:	SVG vir die SRR op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 'n alkaliese elektroliet (C = 0.1 M KOH) in die afwesigheid van O_2 (T = 25 °C en $v = 50$ mV/s)	23
Figuur 2.8:	SVG vir die SRR op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 'n alkaliese elektroliet (C = 0.1 M KOH) in die afwesigheid van O_2 (T = 25 °C en $v = 50$ mV/s).....	24
Figuur 2.9:	LP's asook standaard-foutgrense vir die SRR op roterende Pt- en Pd- skyfelektrodes by 0 rpm, 100 rpm, 400 rpm, 900 rpm en 2 500 rpm in 'n alkaliese elektroliet (C = 0.1 M KOH, T = 25 °C en $v = 10$ mV/s).....	26
Figuur 2.10:	Levich-grafieke asook standaard-foutgrense vir die SRR by -0.5 V op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n alkaliese elektroliet (C = 0.1 M KOH en T = 25 °C).....	28
Figuur 2.11:	Koutecky-Levich-grafieke asook standaard-foutgrense vir die SRR by verskillende potensiale op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n alkaliese elektroliet (C = 0.1 M KOH en T = 25 °C).....	29
Figuur 2.12:	Tafel-grafieke vir die SRR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n alkaliese elektroliet (C = 0.1 M KOH en T = 25 °C).....	31
Figuur 2.13:	SVG vir die SRR op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 'n suur elektroliet (C = 0.1 M HClO ₄) in die afwesigheid van O_2 (T = 25 °C en $v = 50$ mV/s).....	33
Figuur 2.14:	SVG vir die SRR op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 'n suur elektroliet (C = 0.1 M HClO ₄) in die afwesigheid van O_2 (T = 25 °C en $v = 50$ mV/s).....	34

Figuur 2.15: LP's asook standaard-foutgrense vir die SRR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes by 0 rpm, 100 rpm, 400 rpm, 900 rpm en 2 500 rpm in 'n suur elektroliet ($C = 0.1 \text{ M HClO}_4$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ en $v = 10 \text{ mV/s}$).....	35
Figuur 2.16: Levich-grafieke asook standaard-foutgrense vir die SRR by 0.2 V op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n suur elektroliet ($C = 0.1 \text{ M HClO}_4$ en $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).....	37
Figuur 2.17: Koutecky-Levich-grafieke, asook standaard-foutgrense vir die SRR by verskillende potensiale op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in suur elektroliet ($C = 0.1 \text{ M HClO}_4$ en $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).....	38
Figuur 2.18: Tafel-grafieke vir die SRR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n suur elektroliet ($C = 0.1 \text{ M HClO}_4$ en $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)	40

Hoofstuk 3: Etanol-oksidasie-reaksie (EOR)

Figuur 3.1: (a) SVG op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 1 M KOH (b) SVG vir die EOR op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 1 M KOH + 1 M EtOH-oplossing ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ en $v = 10 \text{ mV/s}$).....	53
Figuur 3.2: (a) SVG op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 0.1 M KOH (b) SVG vir die EOR op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 0.1 M KOH + 1 M EtOH-oplossing ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ en $v = 10 \text{ mV/s}$).....	53
Figuur 3.3: (a) SVG op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 1 M KOH (b) SVG vir die EOR op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 1 M KOH + 1 M EtOH-oplossing ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ en $v = 10 \text{ mV/s}$).....	56
Figuur 3.4: (a) SVG op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 0.1 M KOH (b) SVG vir die EOR op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 0.1 M KOH + 1 M EtOH-oplossing ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ en $v = 10 \text{ mV/s}$).....	56
Figuur 3.5: LP's vir die EOR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes by 0 rpm, 100 rpm, 900 rpm en 1 600 rpm in 1 M KOH + 1 M EtOH-oplossing ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ en $v = 10 \text{ mV/s}$).....	58
Figuur 3. 6: Tafel-grafieke vir die EOR by 0 rpm op polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n alkaliese elektroliet ($C = 0.1 \text{ M KOH}$ en $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).....	60
Figuur 3.7: LP's asook standaard-foutgrense vir die EOR op polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrode by verskillende temperature in 1 M KOH + 1 M EtOH-oplossing ($\omega = 0 \text{ rpm}$ en $v = 10 \text{ mV/s}$).....	62
Figuur 3.8: Arrhenius-grafieke asook standaard-foutgrense vir die EOR by verskillende potensiale op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n alkaliese elektroliet ($C = 1 \text{ M KOH}$) in die teenwoordigheid van 1 M EtOH	63

Figuur 3.9: (a) SVG op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 'n suur elektroliet (C = 0.1 M HClO ₄) (b) SVG vir die EOR op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 1 M HClO ₄ + 1 M EtOH-oplossing (T = 25 °C en v = 10 mV/s)	65
Figuur 3.10: (a) SVG op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 'n suur elektroliet (C = 0.1 M HClO ₄) (b) SVG vir die EOR op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 0.1 M HClO ₄ + 1 M EtOH-oplossing (T = 25 °C en v = 10 mV/s)	66

Hoofstuk 4: Swaeldioksied-oksidasiereaksie (SO₂)

Figuur 4.1: Skematiese voorstelling van die Hibried-Swael-Siklus (HyS)	69
Figuur 4.2: Lugbesoedeling deur SO ₂ (g)	70
Figuur 4.3: Skematiese voorstelling van die werking van elektroliseerders	71
Figuur 4.4: SVG'e (slegs voorwaartse skandering) op Pt by verskillende E _{laag} in 1 M H ₂ SO ₄ + 100 mM SO ₂ . Skandeertempo 1 V/s en temperatuur 22 ± 1 °C (aangepas vanuit O'Brien <i>et al.</i> , 2012:F586)	76
Figuur 4.5: SVG'e (slegs voorwaartse skandering) op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrode by verskillende E _{laag} in 0.5 M H ₂ SO ₄ versadig met SO ₂ (g) (v = 10 mV/s, T = 25 °C en ω = 0 rpm)	83
Figuur 4.6: LP's vir die SOR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes by 0 rpm, 100 rpm, 400 rpm, 1 600 rpm en 2 500 rpm in 0.5 M H ₂ SO ₄ versadig met SO ₂ (g) (v = 10 mV/s en T = 25 °C)	84
Figuur 4.7: SVG'e (slegs voorwaartse skandering) op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes by verskillende E _{laag} in 0.5 M H ₂ SO ₄ + 100 mM Na ₂ SO ₃ -oplossing (v = 10 mV/s, T = 25 °C en ω = 0 rpm)	86
Figuur 4.8: Opsomming van die (a) aanvangspotensiale (E _s), (b) piekpotensiale (E _p) en (c) maksimum stroomdigtheid (i _p) op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes by verskillende E _{laag} in 0.5 M H ₂ SO ₄ + 100 mM Na ₂ SO ₃ -oplossing (v = 10 mV/s, T = 25 °C en ω = 0 rpm)	88
Figuur 4.9: LP's vir die SOR by E _{laag} = 0.1 V en 0.2 V op roterende Pt-skyfelektrode by 0 rpm, 100 rpm, 400 rpm, 1 600 rpm en 2 500 rpm in 0.5 M H ₂ SO ₄ + 100 mM Na ₂ SO ₃ -oplossing (v = 10 mV/s en T = 25 °C)	90
Figuur 4.10: LP's vir die SOR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes by 0 rpm, 100 rpm, 225 rpm, 400 rpm, 1 600 rpm en 2 025 rpm in 0.5 M H ₂ SO ₄ + 100 mM Na ₂ SO ₃ -oplossing (v = 10 mV/s en T = 25 °C)	91
Figuur 4.11: Levich-grafieke vir die SOR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 0.5 M H ₂ SO ₄ + 100 mM Na ₂ SO ₃ -oplossing (T = 25 °C)	93

Figuur 4.12: Koutecky-Levich-grafieke vir die SOR by verskillende potensiale op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 0.5 M H ₂ SO ₄ + 100 mM Na ₂ SO ₃ -oplossing (T = 25 °C)	94
Figuur 4.13: Tafel-grafieke vir die SOR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 0.5 M H ₂ SO ₄ + 100 mM Na ₂ SO ₃ -oplossing (T = 25 °C)	96

LYS VAN TABELLE

LYS VAN TABELLE

Hoofstuk 2: Suurstof-reduksiereaksie (SRR)

Tabel 2.1:	Konsentrasies en verskaffers van elektroliete vir die SRR	18
Tabel 2.2:	Poleermediums vir die polering van die werkselektrodes.....	19
Tabel 2.3:	Opsomming van elektrochemiese eksperimente vir die SRR.....	20
Tabel 2.4:	Opsomming van aanvangspotensiale (E_s) en beperkende stroomdigthede (i_b) asook standaard-foutgrense by 0 rpm vir die SRR op die Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n alkaliese elektroliet ($C = 0.1 \text{ M KOH}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ en $v = 10 \text{ mV/s}$).....	27
Tabel 2.5:	Berekende aantal e^- met behulp van Koutecky-Levich-vergelyking asook i_k by vyf verskillende potensiale (oorpotensiale), in die gemengde beheerde gebied vir Pt en Pd, vir die SRR in 'n alkaliese elektroliet.....	30
Tabel 2.6:	Opsomming van aanvangspotensiale (E_s) en beperkende stroomdigtheid (i_b) by 0 rpm op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes vir die SRR in 'n suur elektroliet ($C = 0.1 \text{ M HClO}_4$) in die teenwoordigheid O_2 ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ en $v = 10 \text{ mV/s}$).....	36
Tabel 2.7:	Berekende aantal e^- met behulp van Koutecky-Levich-vergelyking asook i_k by vyf verskillende potensiale (oorpotensiale), in die gemengde beheerde gebied vir Pt en Pd, vir die SRR in 'n suur elektroliet.....	39

Hoofstuk 3: Etanol-oksidasiereaksie (EOR)

Tabel 3.1:	Opsomming van elektrochemiese eksperimente vir die EOR in 'n alkaliese en suur elektroliete	51
Tabel 3.2:	Opsomming van aanvangspotensiale (E_s), piekpotensiale (E_p) en maksimum stroomdigtheid (i_p), asook standaard-foutgrense by 0 rpm vir die EOR op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes in 1 M KOH + 1 M EtOH-oplossing ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ en $v = 10 \text{ mV/s}$).....	59
Tabel 3.3:	E_a vir die EOR in 1 M KOH + 1 M EtOH-oplossing op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes by verskillende potensiale.....	64

Hoofstuk 4: Swaeldioksied-oksidasiereaksie (SO₂)

Tabel 4.1:	Konsentrasies en verskaffers van elektroliete vir die SOR.....	80
Tabel 4.2:	Opsomming van elektrochemiese eksperimente vir die SOR.....	80
Tabel 4.3:	Opsomming van die aanvangspotensiale (E _s), piekpotensiale (E _p) en maksimum stroomdigtheid (i _p) asook standaard-foutgrense by 0 rpm vir die SOR op die Pt- en Pd-skyfelektrodes in 0.5 M H ₂ SO ₄ + 100 mM Na ₂ SO ₃ -oplossing (v = 10 mV/s en T = 25 °C).....	92
Tabel 4.4:	Aantal e ⁻ bereken deur Koutecky-Levich-vergelyking asook i _k by vyf verskillende potensiale (oorpotensiale), in die gemengde beheerde gebied vir Pt en Pd, vir die SOR	95

LYS VAN DIAGRAMME

Hoofstuk 1: Inleiding

- Diagram 1.1: Skematiese voorstelling van die inligting wat uit siklovoltammetrie (SV) verkry kan word 4
- Diagram 1.2: Skematiese voorstelling van die inligting wat uit liniêre polarisasiekrommes (LP) verkry kan word 5

Hoofstuk 2: Suurstof-reduksiereaksie (SRR)

- Diagram 2.1: Skematiese voorstelling van die reaksiemeganisme vir die suurstof-reduksiereaksie (SRR) 8
- Diagram 2.2: Kondisies van die elektrochemiese prosedure vir die voorbereiding van die werkselektrode vir die SRR in beide suur en alkaliese elektroliete (25 °C).... 20

Hoofstuk 3: Etanol-oksidasiereaksie (EOR)

- Diagram 3.1: Skematiese voorstelling van die reaksiemeganisme vir die EOR..... 47
- Diagram 3.2: Kondisies van die elektrochemiese prosedure vir die voorbereiding van die werkselektrode vir die EOR in beide suur en alkaliese elektroliete (T = 25 °C) 50

Hoofstuk 4: Swaeldioksied-oksidasiereaksie (SO₂)

- Diagram 4.1: Kondisies van elektrochemiese prosedure vir die voorbereidingsprosedure vir die werkselektrode (T = 25 °C) 79

LYS VAN AFKORTINGS EN EENHEDE

LIST OF ABBREVIATIONS AND UNITS

Beskrywing	Afkorting	Eenheid
Silwer/Silwerchloried	Ag/AgCl	0.196 V m.v.n. SWE
Goud	Au	
Chrono-amperometrie	CA	
Konsentrasie van elektroliet	C_0	mol/cm^3
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ / EtOH	
Metanol	CH_3OH	
Asynsuur	CH_3COOH	
Perchloraat	ClO_4^-	
Koolstofmonoksied	CO	
Koolstofdiksied	CO_2	
Karbonate/Bikarbonate	CO_3^{2-} / HCO_3^-	
Direkte alkoholbrandstofselle	DABS	
Direkte etanolbrandstofselle	DEBS	
Elektron(e)	e^-	
Aktiveringsenergie	E_a	kJ/mol

Beskrywing	Afkorting	Eenheid
Laer potensiaalgebied	E_{laag}	V
Omkeerbare potensiaal	E°	V
Etanol-oksidasiereaksie	EOR	
Piekpotensiaal	E_p	V
Aanvangspotensiaal	E_s	V
Faraday se konstante	F	$9.64853 \times 10^4 \text{ C/mol}$
Protone	H^+	
Waterstof	H_2	
Water	H_2O	
Waterstofperoksied	H_2O_2	
Swaelsuur	H_2SO_4	
Perchloorsuur	HClO_4	
Stroomdigtheid	i	mA/cm^2
Beperkende stroomdigtheid	i_b	mA/cm^2
Kinetiese stroomdigtheid	i_k	mA/cm^2
Maksimum stroomdigtheid	i_p	mA/cm^2
Iridium	Ir	
Kaliumhidrokied	KOH	
Liniêre polarisasie(s)	LP	

Beskrywing	Afkorting	Eenheid
Met verwysing na	m.v.n.	
Aantal elektrone	n	
Oorpotensiaal	η	V
Stikstof	N ₂	
Suurstof	O ₂	
Hidroksiedione	OH ⁻	
Palladium	Pd	
Palladiumoksied	PdO	
Platinumgroepmetale	PGM'e	
Platinum	Pt	
Platinumoksied	PtO	
Gaskonstante	R	8.314 J/K.mol
Rodium	Rh	
Rotasies per minuut	rpm	
Rutenium	Ru	
Swael	S	
Swaeldioksied-gedepolariseerde elektroliseerders	SDE	
Swaeldioksied	SO ₂	
Sulfaat	SO ₄ ²⁻	

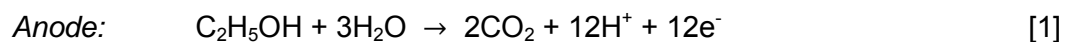
Beskrywing	Afkorting	Eenheid
Swaeldioksied-oksidasiereaksie	SOR	
Suurstof-reduksiereaksie	SRR	
Siklovoltammetrie(s)	SV	
Siklovoltammogram(me)	SVG(e)	
Standaard-waterstofelektrode	SWE	V
Temperatuur	T	K
Kinematiese viskositeitskonstante	ν	cm ² /s
Skandeertempo	ν	mV/s
Rotasiesnelheid	ω	s ⁻¹
X-straaldiffraksie	XSD	

HOOFSTUK 1: INLEIDING

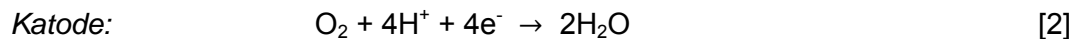
HOOFSTUK 1: INLEIDING

1.1 Agtergrond

Laetemperatuur-brandstofselle is toestelle wat chemiese energie in elektriese energie omskakel en kan help met die energieprobleem in ons samelewing (Shao, 2011:2433). Brandstofselle kan met waterstof (H₂) of H₂-ryke brandstowwe (byvoorbeeld metanol (CH₃OH), etanol (C₂H₅OH), ensovoort) gevul word. Die voordeel van H₂-ryke brandstowwe is dat dit makliker is om te hanteer, stoor en te vervoer as H₂ (Antolini & Gonzalez, 2010:3431). By die anode van brandstofselle vind die oksidasie van H₂-ryke brandstowwe plaas. Die protone (H⁺) wat tydens die reaksie, vorm migreer deur die protonuitruilmembraan en reageer met 'n oksidant (suurstof (O₂) of lug) saam met die elektrone (e⁻) wat deur die eksterne stroombaan beweeg by die katode om water (H₂O) te vorm. Die reaksies word deur die volgende reaksieskemas voorgestel (Haynes & Lide, 2011:5-83, Lai *et al.*, 2010:91).



$$E^0 = 0.100 \text{ V m.v.n. SWE}$$



$$E^0 = 1.23 \text{ V m.v.n. SWE}$$

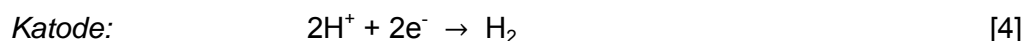
Vir beide anode en katode word platinum (Pt) katalisatore oor die algemeen gebruik. Die probleem met Pt as katalisator is die koste daaraan verbonde asook die stadige reaksiekinetika vir die suurstof-reduksiereaksie (SRR) (Wang, 2005:1). Vir die SRR het onlangse studies op palladium (Pd) katalisatore gefokus (Mustain & Prakash, 2007a:A671, Savadogo *et al.*, 2004:79, Shao, 2011:2433), aangesien Pd heelwat goedkoper is as Pt en Pd sover die hoogste aktiwiteit toon in vergelyking met ander edelmetaal-elektrodes soos rodium (Rh), iridium (Ir), goud (Au), rutenium (Ru), ensovoort (Pt uitgesluit) (Nørskov *et al.*, 2004:17890). Verskeie navorsers (Cui *et al.*, 2009, Liang *et al.*, 2009, Su *et al.*, 2009, Wang *et al.*, 2009, Xie *et al.*, 2011) het ook al Pd as katalisator vir die etanol-oksidasiereaksie (EOR) ondersoek. Xie *et al.* (2011:882) se studie het getoon dat Pd beter aktiwiteit teenoor Pt toon vir die EOR in 'n alkaliese elektroliet, maar volgens Cui *et al.* (2009:15639) vind geen

reaksie vir die elektro-oksidasië van etanol in 'n suur elektroliet met Pd as katalisator plaas nie.

Die Hibried-Swael-Siklus (HyS) het ook die potensiaal om grootskaalse $H_2(g)$ te produseer (Gorensek *et al.*, 2009:6089). Die HyS bestaan uit twee tipes reaksies naamlik termies en elektrochemies. In die hoë-temperatuur-gedeelte (termiese reaksie) van die HyS ontbind swaelsuur (H_2SO_4) en vorm swaeldioksied (SO_2), suurstof (O_2) en H_2O as produkte (Lu & Ammon, 1982:563). In die lae-temperatuur-gedeelte (elektrochemiese reaksie) van die HyS, word Swaeldioksied-gedepolariseerde elektroliseerders (SDE) gebruik. By die anode van die elektroliseerder word die SO_2 wat in die hoë-temperatuur-gedeelte van die HyS gevorm het na H_2SO_4 geoksideer en die H^+ wat tydens die reaksie vorm, migreer deur die protonuitruilmembraan en ondergaan reduksie by die katode om $H_2(g)$ te vorm, soos aangedui in die volgende reaksieskemas (Haynes & Lide, 2011:5-82, Lu & Ammon, 1982:563, O'Brien *et al.*, 2010a:574):



$$E^0 = 0.158 \text{ V m.v.n. SWE}$$



$$E^0 = 0 \text{ V m.v.n. SWE}$$

'n Voordeel van die SDE is die feit dat 'n laer omkeerbare potensiaal van 0.158 V met verwysing na standaard-waterstofelektrode (SWE) benodig word teenoor die teoretiese waarde van 1.229 V met verwysing na SWE vir waterelektroliseerders (Gorensek *et al.*, 2009:6090, Lokkiluoto *et al.*, 2010:105, Lu & Ammon, 1982:563). Die Swaeldioksied-oksidasiereaksie (SOR) is dus van industriële belang (O'Brien *et al.*, 2010a:574), beide vanuit 'n omgewings- en energie-oogpunt, aangesien SO_2 omgeskakel word in H_2SO_4 en $H_2(g)$ in die proses gevorm word. Die effektiwiteit van die SOR is afhanklik van die tipe materiaal van die anode (Scott & Taama, 1999:3421), die voorbereidingsprosedure van die werkselektrode (Quijada *et al.*, 1995:105), die pH van die elektroliet (Scott & Taama, 1999:3421), die oplosbaarheid van SO_2 , asook die laer potensiaalgebied (E_{laag}) (O'Brien *et al.*, 2010b:F112, Quijada *et al.*, 1995:107).

Die elektro-oksidasië van waterige SO_2 in 'n suur elektroliet is al breedvoerig bestudeer op Pt-elektrodes aangesien Pt as katalisator oor die algemeen by die anode van SDE gebruik word. Daar is wel al verskeie studies gedoen op Au, maar baie min op Pd. Die bestudering van E_{laag} is van belang aangesien 'n verhoging in die SOR verkry word as geadsorbeerde

SO₂ gereduseer word na geadsorbeerde swael (S), maar 'n oormaat geadsorbeerde S beïnvloed die oksidasiekinetika (Quijada *et al.*, 1995:105). Verskeie E_{1aag} is al op Pt en Au bestudeer, maar nog geen studies is op Pd gedoen nie. Die konsentrasie van H₂SO₄ affekteer ook die oksidasie reaksie aangesien 'n toename in H₂SO₄-konsentrasie 'n afname in die oplosbaarheid van SO₂ veroorsaak (Gorensek *et al.*, 2009:6092), asook 'n afname in aktiwiteit (Scott & Taama, 1999:3425, Struck *et al.*, 1980:488). Volgens Scott en Taama (1999:3425) lewer 0.5 M H₂SO₄ hoër aktiwiteit as 3 M of 5 M H₂SO₄.

SO₂(g) is een van die skadelikste gasse en dit word as een van die grootste oorsake van lugbesoedeling beskou (West & Gaeke, 1956:1816). Die lugbesoedeling word veroorsaak deur die vrystelling van SO₂(g) wat vorm as neweproduk tydens die verbranding van swaelbevattende steenkool, olies en die affinering van erts (West & Gaeke, 1956:1816). Die SDE is dus voordelig aangesien afvalgasse van industrieë gebruik kan word om 'n omgewingsvriendelike energiedraer in die vorm van H₂(g) te produseer.

1.2 Probleemstelling en Motivering

Groot druk word op energiebronne geplaas as gevolg van omgewingsaspekte soos aardverwarming, maar ook as gevolg van 'n tekort aan energiebronne. 'n Moontlike oplossing vir die probleem is die gebruik van H₂(g) omrede H₂(g) 'n goeie energiedraer is met die voordeel dat wanneer H₂(g) reageer en energie lewer slegs H₂O as produk vorm. H₂(g) het gevolglik die potensiaal om fossielbrandstowwe van motorvoertuie te vervang (Lokkiluoto *et al.*, 2010:105) en dit is derhalwe van groot belang om 'n proses te ontwikkel waarmee H₂(g) op groot skaal geproduseer kan word. Die HyS het die potensiaal om H₂(g) grootskaals te produseer.

Die nadeel van die gebruik van die HyS en brandstofselle is dat 'n groot hoeveelheid Pt benodig word vir effektiewe werking van beide die SDE en brandstofselle en dit is nie koste-effektief om Pt alleen as katalisator vir die SDE en brandstofselle te gebruik nie. Gevolglik is dit noodsaaklik om goedkoper katalisatore te bestudeer om vas te stel of beter elektro-katalitiese aktiwiteit as dié van Pt vir die produksie van H₂(g) verkry kan word.

1.3 Doelstellings en Doelwitte

Hierdie is 'n vergelykende studie van platinumgroepmetale (PGM'e), naamlik polikristallyne Pt en Pd as katalisatore vir die produksie van H₂(g) in elektroliseerders, asook brandstofselle met verskeie reaksies. Die reaksies waarop gefokus gaan word, is die SRR in suur en alkaliese elektroliete, die EOR in suur en alkaliese elektroliete, asook die SOR in 'n suur elektroliet, met die hoofokus die SOR. Die bestudering van die SRR en EOR dien slegs as

voorbereiding vir die bestudering van die SOR. Die SRR en EOR word bestudeer aangesien dit algemene reaksies is wat by die katode en anode onderskeidelik van brandstofselle voorkom, en hierdie reaksies op Pt is intensief deur verskeie navorsers ondersoek (Sepa *et al.*, 1981, Srejjic *et al.*, 2011, Nørskov *et al.*, 2004, Schmidt *et al.*, 2001, Mustain & Prakash, 2007a, Jeon *et al.*, 2010). In hierdie studie word bekende reaksies (SRR en EOR) eerste bestudeer ten einde vertrouwd te raak met die elektrochemiese tegnieke, asook analyses, voordat die hoofreaksie, naamlik SOR, uitgevoer word. Deur bekende reaksies eerste te bestudeer kan literatuur as kontrole gebruik word. Die EOR sal as goeie voorbereiding dien vir die SOR, aangesien vir beide die reaksies verskillende intermediêre spesies, wat die elektrode-oppervlak oor 'n tydperk kan vergiftig, voorkom en die reaksiemeganismes van hierdie reaksies is baie kompleks. Etanol word bo metanol verkies aangesien etanol herwinbaar is (Kutz *et al.*, 2011:181), minder giftig is en etanol maklik deur die fermentasie van suikerbevattende roumateriale geproduseer kan word (Wang *et al.*, 2009:1672).

Tydens hierdie studie word daar van verskillende elektrochemiese tegnieke gebruik gemaak, naamlik siklovoltammetrie (SV), roterende skyfelektrode (RSE) en liniêre polarisasies (LP). Die volgende vloedigramme (Diagramme 1.1 en 1.2) gee 'n uitleg van hierdie studie om te illustreer watter belangrike inligting uit die verskillende elektrochemiese tegnieke verkry kan word ten einde die sukses van hierdie studie te verseker.

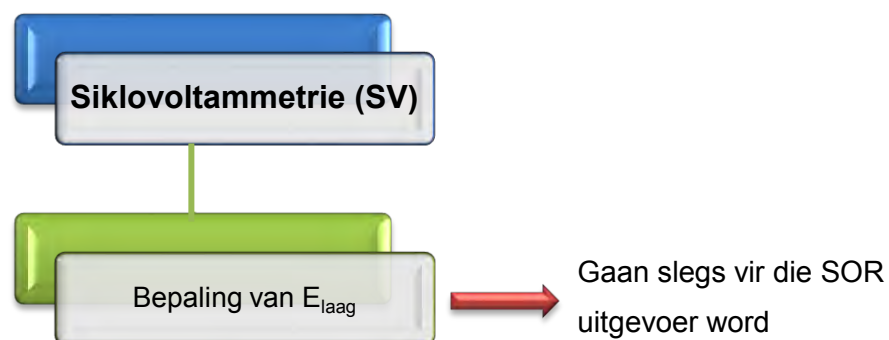


Diagram 1.1: Schematiese voorstelling van die inligting wat uit siklovoltammetrie (SV) verkry kan word

Verskeie E_{laag} gaan vir die katalisatore vir die SOR bestudeer word ten einde vas te stel watter E_{laag} die hoogste elektro-katalitiese aktiwiteit vir elke katalisator lewer. Die bestudering van verskeie E_{laag} is baie belangrik aangesien die hoeveelheid S wat op die elektrode-oppervlak adsorbeer, 'n invloed het op die elektro-katalitiese aktiwiteit vir die SOR. Vir die SRR en EOR is die adsorpsie van S op die elektrode-oppervlak uit die aard van die saak nie teenwoordig nie, en derhalwe word verskeie E_{laag} nie vir SRR en EOR uitgevoer nie.

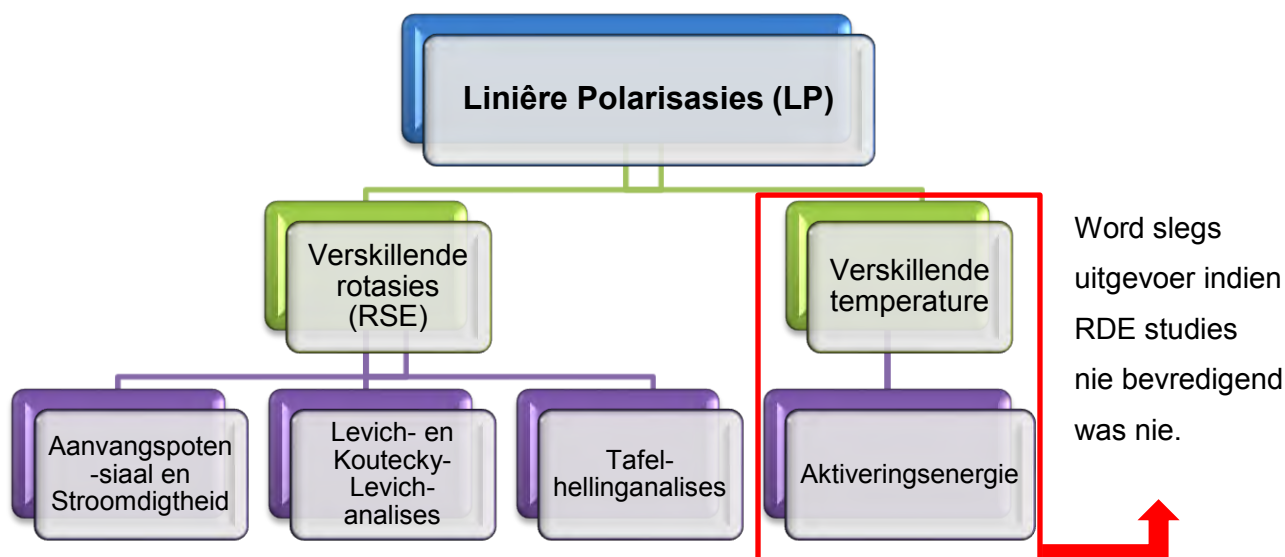


Diagram 1.2: Skematiese voorstelling van die inligting wat uit liniêre polarisasiekrommes (LP) verkry kan word

Eerstens gaan LP's by verskillende rotasies uitgevoer word. Uit die resultate gaan die aanvangspotensiale (E_s), piekpotensiale (E_b/E_p) en beperkende/maksimum stroomdigthede (i_b/i_p) van Pt en Pd vir die verskeie reaksies met mekaar vergelyk word. Uit die metode kan afgelei word op watter katalisator oksidasie of reduksie (E_s) makliker plaasvind, asook op watter katalisator die reaksie kineties gunstiger is (i_b/i_p). Levich- en Koutecky-Levich-analises word aangewend ten einde die aantal e^- betrokke tydens die reaksie te bereken en ook vas te stel of die reaksiemeganismes van die verskeie reaksies met potensiaal verander. Koutecky-Levich-analises word verder gebruik om kinetiese stroomdigtheidwaardes (i_k) te bereken wat verder benodig word vir Tafel-hellinganalises. Tafel-hellinganalises word uitgevoer sodat Tafel-hellings vir Pt en Pd bereken kan word wat dus 'n aanduiding sal wees of die reaksiemeganismes wat op Pt en Pd voorkom soortgelyk is of verskil. Hierdie spesifieke analises is gekies aangesien daar nog nie baie literatuur oor die analises vir die SOR is nie.

Uit literatuur blyk dit dat daar nie altyd vir RSE-studies 'n tendens tussen stroomdigtheid en toenemende rotasiesnelheid voorkom nie. Indien dit die geval is, kan van die bogenoemde analises (Levich- en Koutecky-Levich-analises) nie uitgevoer word nie. As dit wel die geval is, gaan die elektro-katalitiese aktiwiteit by verskillende temperature bestudeer word, sodat die aktiveringsenergie (E_a) van die reaksies bereken kan word. Tafel-hellinganalises is wel moontlik indien daar nie 'n tendens tussen stroomdigtheid en toenemende rotasiesnelheid voorkom nie. Al probleem wat dan ontstaan is dat die Tafel-hellinganalises by 0 rotasies per

minuut (rpm) uitgevoer word en dus sal al die kinetiese komponente (byvoorbeeld massa-oordrag na die elektrode-oppervlak) nie in ag geneem word nie.

Hierdie studie is slegs 'n inleidende en vergelykende studie tussen polikristallyne Pt en Pd en dus word daar geensins gepoog om die reaksiemeganismes op te klaar nie.

Hoofstukke 2 en 3 handel oor die SRR en EOR, onderskeidelik, wat dien as voorbereiding vir die SOR. Hoofstuk 4 handel oor die SOR, terwyl Hoofstuk 5 al die werk wat tydens die studie uitgevoer is, saamvat ten einde tot 'n gevolgtrekking te kom of Pd beter elektrokatalitiese aktiwiteit in vergelyking met Pt toon vir die verskeie reaksies.

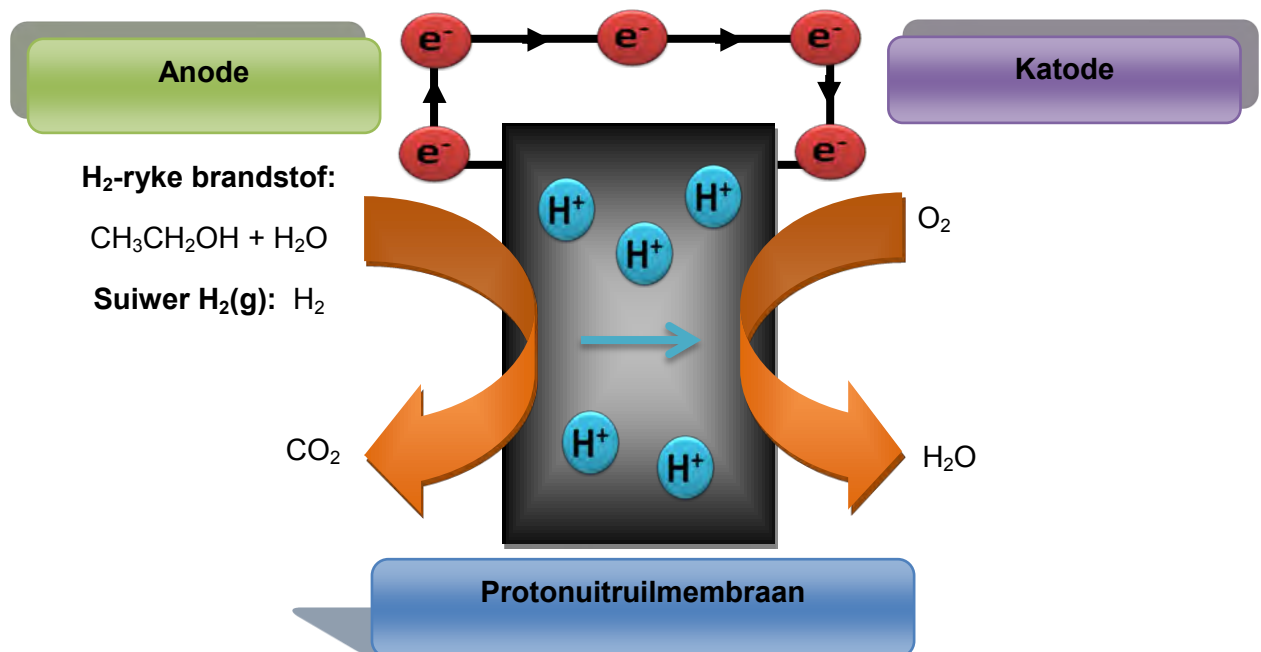
HOOFSTUK 2: HOOFSTUK 3:

SUURSTOF-REDUKSIEREAKSIE (SRR) SUURSTOF-REDUKSIEBEWAKSIE (SRB)

2.1 Literatuur

2.1.1 Agtergrond

Brandstofselle, veral laetemperatuur-brandstofselle, is energie-opwekkingstoestelle wat kan help met die energie- en omgewingsprobleme in ons samelewing (Shao, 2011:2433). Suiwer $H_2(g)$ of H_2 -ryke brandstowwe soos etanol, metanol, ensovoorts kan deur die anode van brandstofselle vloe (Wang, 2005:1). Die voordeel van brandstofselle waardeur suiwer $H_2(g)$ vloe, is dat geen skadelike produkte vorm nie, maar brandstofselle waardeur H_2 -ryke brandstowwe vloe, dra min by tot lugbesoedeling (Wang, 2005:1). Die voordeel van H_2 -ryke brandstowwe is dat dit makliker is om te stoor, hanteer en te vervoer as $H_2(g)$ (Antolini & Gonzalez, 2010:3431). Figuur 2.1 is 'n voorstelling van 'n eenvoudige brandstofselle waar $H_2(g)$ of H_2 -ryke brandstof deurvloei.



Figuur 2.1: Voorstelling van 'n eenvoudige brandstofselle

Brandstofselle het 'n anode en katode wat geskei word deur 'n protonuitruilmembraan. By die anode vind oksidasie van $H_2(g)$ of H_2 -ryke brandstowwe plaas en vorm H^+ en e^- , asook neweprodute (byvoorbeeld koolstofdioksied (CO_2)) as H_2 -ryke brandstowwe gebruik word. 'n Volledige beskrywing van die anodereaksie kan in Hoofstuk 3 verkry word. Die H^+ wat by die anode vorm, migreer deur die protonuitruilmembraan en reageer met 'n oksidant (O_2 of lug) saam met die e^- wat deur die eksterne stroombaan na die katode vloei om H_2O te vorm (Shao, 2011:2433).

Die SRR is die belangrikste reaksie in energie-omskakelsisteme soos brandstofselle (Song & Zhang, 2008:89) en dit is van industriële belang vir elektrochemie asook elektro-katalisatore (Katsounaros *et al.* 2012:7384).

Die algemeenste reaksiemeganisme vir die SRR by die katode word skematies in Diagram 2.1 voorgestel (Wang, 2005:2, Yu *et al.*, 2003:169).

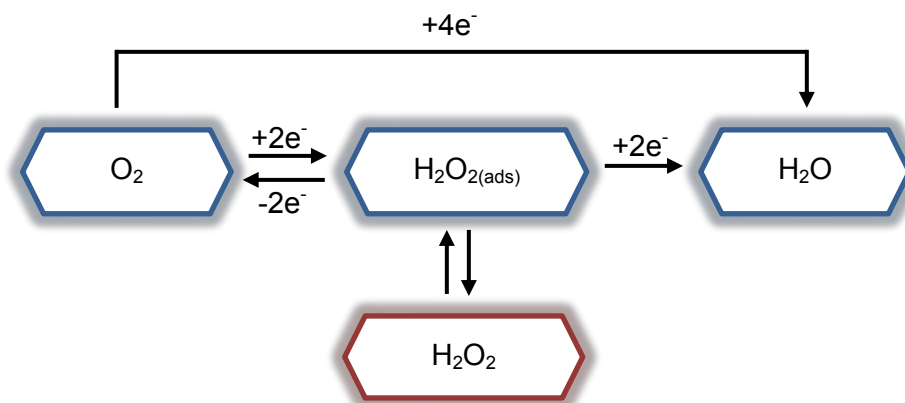


Diagram 2.1: Skematiese voorstelling van die reaksiemeganisme vir die suurstof-reduksiereaksie (SRR)

Die eerste proses behels die vorming van H_2O deur 'n $4 e^-$ -proses (Katsounaros *et al.*, 2012:7384, Song & Zhang, 2008:89, Wang, 2005:2). Geen intermediêre spesies vorm langs hierdie reaksieweg nie. Die $4 e^-$ -reduksie van O_2 na H_2O in alkaliese en suur elektroliete word in die volgende reaksieskemas saam met die standaard-elektrodepotensiaal met verwysing na (m.v.n.) SWE voorgestel (Song & Zhang, 2008:90).

Elektroliet	Reaksieskema	Standaard-elektrodepotensiaal (m.v.n. SWE)	Vergelyking
<i>Suur</i>	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$E^0 = 1.229 \text{ V}$	[5]
<i>Alkaliese</i>	$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	$E^0 = 0.401 \text{ V}$	[6]

In brandstofselle word vergelykings 5 en 6 verkies (Song & Zhang, 2008:89).

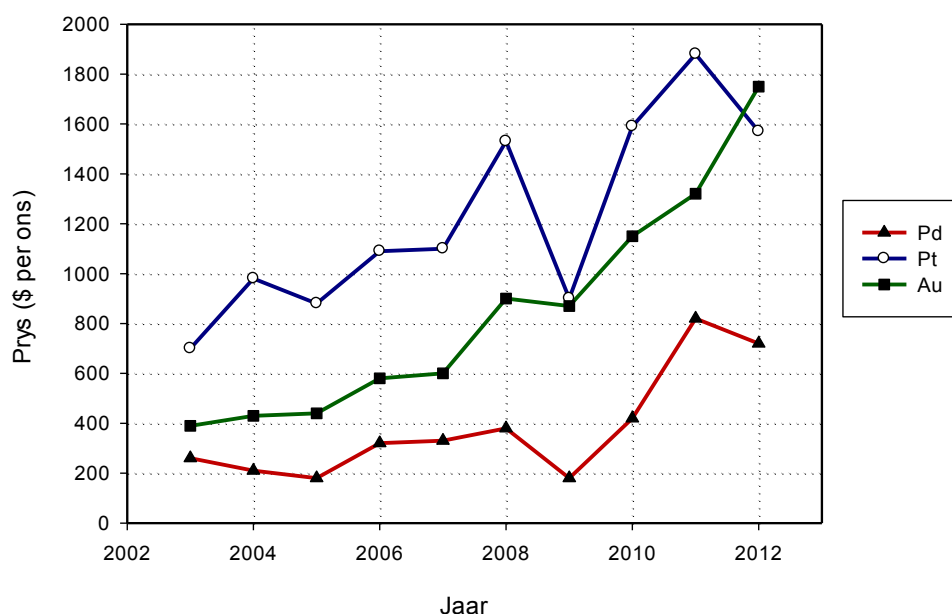
Reaksieweg 2 is 'n 2 e⁻-proses waar O₂ gereduseer word na waterstofperoksied (H₂O₂) (Katsounaros *et al.*, 2012:7384, Song & Zhang, 2008:89, Wang, 2005:2). H₂O₂ kan verder gereduseer word na H₂O deur 'n 2 e⁻-reduksieproses. Die 2 e⁻-reduksie van O₂ na H₂O₂ en die 2 e⁻-reduksie van H₂O₂ na H₂O in alkaliese en suur elektroliete word in die volgende reaksieskemas saam met die standaard-elektrodepotensiaal m.v.n. SWE voorgestel (Bard & Faulkner, 2001:809, Ramaswamy & Mukerjee, 2012:6, Song & Zhang, 2008:90).

Elektroliet	Reaksieskema	Standaard-elektrodepotensiaal (m.v.n. SWE)	Vergelyking
<i>Suur</i>	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	$E^0 = 0.695 \text{ V}$	[7]
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	$E^0 = 1.763 \text{ V}$	[8]
<i>Alkaliese</i>	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	$E^0 = -0.065 \text{ V}$	[9]
	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	$E^0 = 0.867 \text{ V}$	[10]

Die probleem met reaksieweg 2 is dat onvolledige reduksie van O₂ na H₂O (vergelings 7 en 9) reaktiewe intermediêre spesies kan vorm, wat verder na skadelike vryradikale omgeskakel kan word (Wang, 2005:2).

'n Pt-katalisator is die mees praktiese elektro-katalisator wat vir die SRR gebruik word (Jeon *et al.*, 2010:5318, Song & Zhang, 2008:89), maar die koste en beperkte bronne van die edelmetaal verhinder die kommersialisasie van brandstofselle (Shao, 2011:2434).

Figuur 2.2 is 'n voorstelling van die Pt-prys (\$ per ons) die afgelope 10 jaar in vergelyking met ande



Figuur 2.2: Pryse (\$ per ons) van edelmetale die afgelope 10 jaar (Monex, 2013)

Dit is dus nie koste-effektief om Pt alleen as katalisator te gebruik nie aangesien die koste daaraan verbonde baie hoog is. Verskeie studies is al gedoen om die katode-katalisator vir die SRR te verbeter, asook om die koste te verlaag (Jeon *et al.*, 2010:5318).

'n Verdere probleem met die gebruik van Pt as katalisator is die stadige reaksiekinetika vir die SRR (Schmidt *et al.*, 2001:41, Wang, 2005:1). As gevolg van die koste en skaarste aan Pt (Morozan *et al.*, 2011:1238) asook die stadige reaksiekinetika op Pt moet alternatiewe katalisatore ondersoek word vir die SRR, aangesien die verbetering van die katode-katalisator 'n drastiese impak op die effektiwiteit van brandstofselle sal hê (Schmidt *et al.*, 2001:41). Dus benodig die katode 'n katalisator wat goedkoper is as Pt en beter elektro-katalitiese aktiwiteit toon as Pt om O_2 na H_2O te reduseer.

Onlangse navorsing het op Pd-katalisatore vir die SRR gefokus (Shao, 2011:2433) aangesien dit een van die belangrikste materiale is as gevolg van Pd se unieke elektro-katalitiese aktiwiteit in verskeie reaksies (Fang *et al.*, 2010:543). Pd is heelwat goedkoper as Pt (soos in Figuur 2.2 waargeneem kan word) en Nørskov *et al.* (2004:17890) se studie het getoon dat Pd sover die beste katalisator vir die SRR (Pt uitgesluit) is aangesien Pd die hoogste aktiwiteit vir die SRR lewer teenoor ander edelmetale soos Au, Rh, Ru, Ir, ensovoorts. Pd is ook meer beskikbaar in die wêreld as Pt (Savadoغو *et al.*, 2004:78). Volgens Shao (2011:2434) en Savadoغو *et al.* (2004:78) is Pd(111) se aktiwiteit laer as

Pt(111) in 'n suur elektroliet. Die laer aktiwiteit kan wees as gevolg van die anione (perchloraat (ClO_4^-), sulfaat (SO_4^{2-}), ensovoorts) wat sterker op Pd adsorbeer en veroorsaak dat die aktiewe posisies van Pd geblokkeer word vir verdere adsorpsie van O_2 (Shao, 2011:2437).

2.1.2 Elektrochemiese tegnieke

Om brandstofselle te verbeter moet katalisatore bestudeer word om vas te stel of daar 'n goedkoper en meer effektiewe katalisator as Pt is. Die effektiwiteit van brandstofselle hang af van die katalitiese aktiwiteit van die katalisatore (Khan *et al.*, 2009:429). Die algemeenste elektrochemiese tegnieke vir SRR-katalisatorstudies is SV, LP asook RSE-studies (Song & Zhang, 2008:93). Met behulp van hierdie tegnieke kan nuttige inligting aangaande die aktiwiteit, asook reaksiekinetika van die katalisatore ten opsigte van die spesifieke reaksie verkry word.

2.1.2.1 Siklovoltammetrie (SV)

SV is 'n nuttige elektrochemiese tegniek wat gebruik kan word om kwalitatiewe en kwantitatiewe inligting aangaande die katalisatore en elektrochemiese reaksies te verkry (Bard & Faulkner, 2001:395, Song & Zhang, 2008:95).

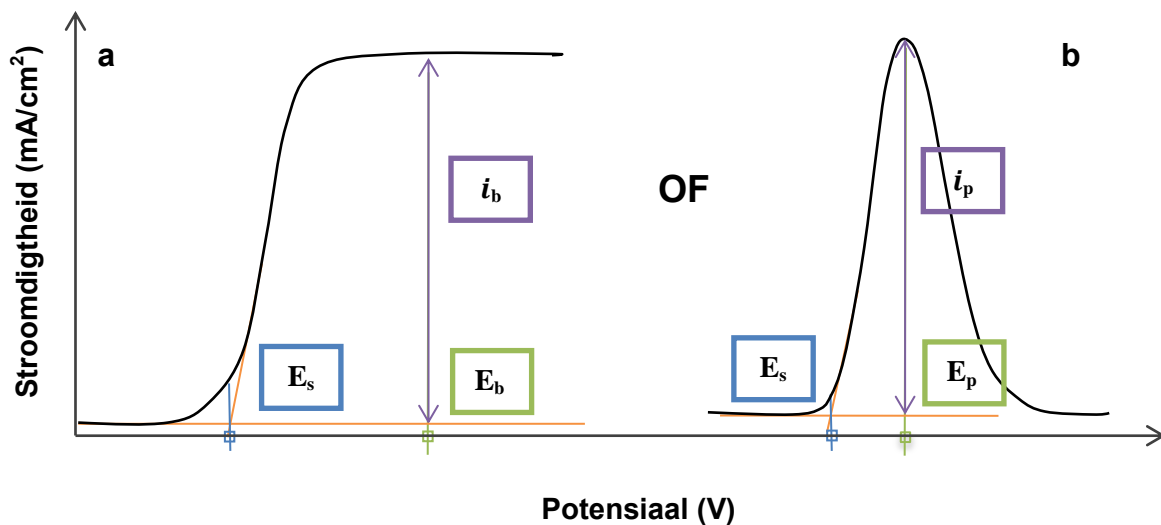
2.1.2.2 Liniêre polarisasies (LP-) en Roterende skyfelektrode (RSE-) studies

Met bogenoemde twee elektrochemiese tegnieke kan nuttige kwantitatiewe inligting aangaande die aktiwiteit van die katalisator, asook die reaksiemeganisme van die reaksie verkry word. Kwantitatiewe inligting behels die bepaling van E_s , E_p , i_p , i_k en Tafel-hellings asook die berekening van die aantal e^- betrokke in die reaksie. Die verskillende beheerde gebiede kan ook deur kwantitatiewe inligting onderskei word. Hier volg 'n kort beskrywing van die inligting wat uit die elektrochemiese tegnieke verkry kan word.

- **Aanvangspotensiaal (E_s), Piekpotensiaal (E_b / E_p) Beperkende/Maksimum stroomdigtheid (i_b/i_p)**

Uit die metode kan afgelei word op watter katalisator oksidasie/reduksie makliker elektrochemies plaasvind (E_s) asook op watter katalisator die reaksie meer kineties gunstig is (i_p/i_b) vir die spesifieke reaksie.

Eenvoudige LP-krommes word in Figuur 2.3a en 2.3b geïllustreer asook hoe E_s , E_b / E_p en i_b/i_p verkry word. Hierdie tegnieke word ook in Evans *et al.* (1983:290) en Alhalasah en Holze (2007:1610) se studies gedemonstreer.



Figuur 2.3: 'n Voorstelling van aanvangspotensiaal (E_s), piekpotensiale (E_b/E_p), beperkende/ maksimum stroomdigtheid (i_b/i_p)

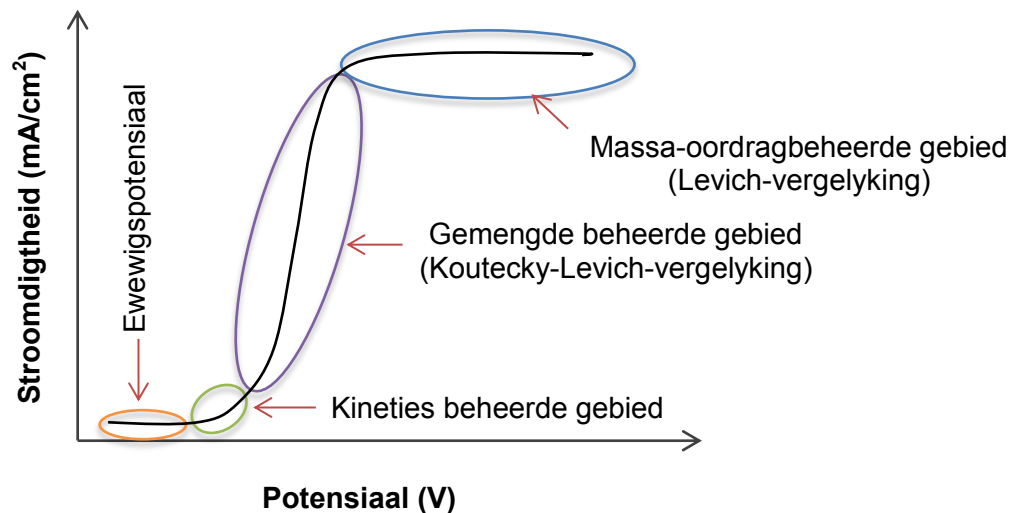
Hoe hoër die E_s hoe makliker vind reduksie plaas, maar in die geval van 'n oksidasie reaksie is 'n laer E_s meer gunstig. Hoe hoër die katodiese stroomdigtheid tydens 'n reduksie reaksie hoe meer kineties gunstig is die reaksie. In die geval van 'n oksidasie reaksie is 'n hoër anodiese stroomdigtheid meer kineties gunstig. Indien 'n plato vorm tydens die reaksie (Figuur 2.3a) word daar verwys na 'n beperkende stroomdigtheid (i_b) by 'n sekere potensiaal (E_b), maar nie alle reaksies bereik 'n plato nie, want vir sommige reaksies word die elektrode-oppervlakke geblokkeer deur, byvoorbeeld oksiede wat dus die reaksie inhibeer en dit kan 'n afname in stroomdigtheid tot gevolg hê (Figuur 2.3b). Indien dit die geval is, word daar verwys na 'n maksimum stroomdigtheid (i_p) met 'n piekpotensiaal (E_p).

- **Beheerde gebiede**

Figuur 2.4 is 'n eenvoudige voorstelling van die verskillende beheerde gebiede.

Vier verskillende gebiede kan in Figuur 2.4 waargeneem word, naamlik ewewigspotensiaal, kineties beheerde, gemengde beheerde asook massa-oordragbeheerde gebiede.

Die ewewigspotensiaal word gedefinieer waar die stroomdigtheid nul is en die konsentrasie van die oppervlak-spesies gelyk is aan die konsentrasie van die ladingselektroliet (Pletcher, 2009:32). Naby die ewewigspotensiaal ($i = 0$) is die stroomdigtheid onafhanklik van die rotasiesnelheid en hierdie gebied staan as die kineties beheerde gebied bekend (Pletcher, 2009:165). In die kineties beheerde gebied is die oordrag van e^- baie stadig en dus is hierdie gebied die snelheidbepalende stap (Pletcher, 2009:32).



Figuur 2.4: 'n Eenvoudige voorstelling van die verskillende beheerde gebiede

'n Toename in potensiaal veroorsaak 'n toename in stroomdigtheid, soos in Figuur 2.4 waargeneem kan word. Die toename in stroomdigtheid kan aan toenemende oksidasie of reduksie, afhangend van die reaksie, van geadsorbeerde spesies toegeskryf word. In hierdie potensiaalgebied is die massa-oordrag van spesies soortgelyk aan die tempo van e^- oordrag (Pletcher, 2009:32). Hierdie gebied word as die gemengde beheerde gebied gedefinieer. Die konsentrasie van die oppervlak-spesies neem af met toenemende stroomdigtheid (Pletcher, 2009:166), maar sodra die konsentrasie van die oppervlak-spesies nul is kan verdere verandering nie meer plaasvind nie en 'n plato vorm (Pletcher, 2009:166), soos in Figuur 2.4 waargeneem kan word. Die plato wat tydens die reaksie bereik word staan as die diffusieplato (massa-oordragbeheerde gebied) bekend (O'Brien *et al.*, 2012:F587, Pletcher, 2009:165).

Die RSE bied dus 'n goeie tegniek om te kan onderskei tussen ewewigspotensiaal, kinetiese, gemengde en massa-oordragbeheerde gebiede (Pletcher, 2009:165).

- **Levich- en Koutecky-Levich-analises**

As die diffusiekoëffisiënt bekend is, kan Levich- en Koutecky-Levich-vergelykings gebruik word om die aantal e^- betrokke in die reaksie te bereken (O'Brien *et al.*, 2010a:580,). Uit die Koutecky-Levich-analises kan vasgestel word of die reaksiemeganisme op verskillende katalisatore (vir 'n spesifieke reaksie) dieselfde is of verskil en die berekende aantal e^- is ook 'n aanduiding of die reaksiemeganisme met potensiaal verander (Treimer *et al.*, 2002:165). Die bepaling van die aantal e^- betrokke in 'n reaksie met behulp van die Levich- en Koutecky-Levich-vergelykings is nog geensins intensief ondersoek nie.

- Levich-vergelyking

Die volgende vergelyking staan bekend as Levich-vergelyking (O'Brien *et al.*, 2010a:580, Pletcher, 2009:164):

$$i = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_0\omega^{1/2} \quad [11]$$

waar i die stroomdigtheidlimiet (A/cm^2) is. D en C_0 is die diffusiekoëffisiënt (cm^2/s) en konsentrasie van die elektroliet (mol/cm^3), onderskeidelik en F is Faraday se konstante (9.64853×10^4 C/mol). ν is die kinematiese viskositeitskonstante (cm^2/s) en ω die rotasiesnelheid (s^{-1}) van die elektrode (O'Brien *et al.*, 2010a:580). n is die aantal e^- betrokke in die reaksie. Uit die verskillende LP-krommes by verskillende rotasiesnelhede kan 'n Levich-grafiek van i teenoor $\omega^{1/2}$ by 'n gegewe potensiaal, in die massa-oordragbeheerde gebied (sien Figuur 2.4), gestip word. Uit die Levich-analises kan vasgestel word of die reaksie massa-oordragbeheerd is by hoë oorpotensiale.

'n Toets vir 'n massa-oordragbeheerde reaksie is dat die stroomdigtheid onafhanklik is van potensiaal en 'n grafiek van i teenoor $\omega^{1/2}$ sal gevolglik liniêr wees met die lyn wat deur die oorsprong gaan (Pletcher, 2009:164).

- Koutecky-Levich-vergelyking

Die volgende vergelyking staan bekend as die Koutecky-Levich-vergelyking (Song & Zhang, 2008:97):

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_0\omega^{1/2}} \quad [12]$$

waar i_k die kinetiese stroomdigtheid is. Die ander simbole is reeds by Levich-vergelyking bespreek. Uit die verskillende LP-krommes by verskillende rotasiesnelhede kan 'n Koutecky-Levich-grafiek van $\frac{1}{i}$ teenoor $\frac{1}{\omega^{1/2}}$ by verskillende potensiale in die gemengde beheerde gebied (sien Figuur 2.4) gestip word (Treimer *et al.*, 2002:166). Deur gebruik te maak van die helling van die grafiek en vergelyking 12 kan die aantal e^- betrokke in die reaksie bereken word. Die i_k ($i_k = \frac{1}{y\text{-afsnit}}$)-waardes by die verskillende potensiale kan bereken word, wat verder benodig word vir die bepaling van Tafel-hellings.

Die SRR het 'n parallelle reaksiemeganisme (soos in Hoofstuk 2 Afdeling 2.1.1 Diagram 2.1 waargeneem kan word) wat dus aandui dat die aantal e^- betrokke in die reaksie tussen 2 e^- en 4 e^- moet wees (Mustain & Prakash, 2007a:A671). Vir die SRR in 'n suur elektroliet het

Mustain & Prakash (2007a:A671) se studie voorgestel dat 3.5 e⁻ met Pt as katalisator en 2.5 e⁻ met Pd as katalisator betrokke is in die reaksie. Dit beteken dus dat vir Pt-katalisator die 4 e⁻ reduksieproses (O₂ word na H₂O gereduseer) dominant is, maar die 2 e⁻ reduksieproses (O₂ word na H₂O₂ gereduseer) is dominant vir Pd-katalisator in 'n suur elektroliet (Mustain & Prakash, 2007a:A671).

As die aantal e⁻ betrokke in die reaksie, soos bereken deur die Koutecky-Levich-vergelyking, verskil van die aantal e⁻ betrokke in die reaksie soos bereken deur die Levich-vergelyking, dan vind die reaksie volgens 'n multistap-meganisme plaas (Treimer *et al.*, 2002:170), aangesien dit 'n aanduiding is dat die reaksiemeganisme met potensiaal verander.

▪ Tafel-hellinganalises

Tafel-grafieke kan gebruik word vir die evaluering van kinetiese parameters (Bard & Faulkner, 2001:103), asook die bepaling van die reaksiemeganisme.

Die Tafel vergelyking is as volg (Bard & Faulkner, 2001:92):

$$\eta = a + b \log(i) \quad [13]$$

'n Stip van η teenoor $\log(i)$ staan bekend as die Tafel-grafiek (Bard & Faulkner, 2001:103), met η die oorpotensiaal, a die y-afsnit van Tafel-grafiek, b is die Tafel-helling en i die stroomdigtheid. Aangesien 'n RSE-studie uitgevoer word, kan i_k -waardes bepaal word indien daar 'n monotoniese tendens van stroomdigtheid met rotasiesnelheid verkry is. Dit is dus voordeliger om i_k vir Tafel-hellinganalises in plaas van gewone stroomdigtheid (i) te gebruik aangesien kinetiese komponente (byvoorbeeld massa-oordrag) in ag geneem word. Die waarde van η vir die SRR word deur die volgende vergelyking bepaal (Pletcher, 2009:14):

$$\eta = E - E_{\text{ewewig}} \quad [14]$$

met $E = 0.401$ V vir 'n alkaliese elektroliet en $E = 1.229$ V vir 'n suur elektroliet.

Soos reeds genoem is die bepaling van die Tafel-hellings 'n nuttige tegniek vir die bepaling van die reaksiemeganisme. Vir elke reaksiemeganisme kan 'n teoretiese Tafel-helling bereken word (Co *et al.*, 2003:482). Die teoretiese Tafel-helling kan dus met eksperimentele Tafel-hellings vergelyk word om vas te stel presies watter reaksiemeganisme tydens die reaksie gevolg word. In hierdie studie gaan slegs die eksperimentele Tafel-helling bepaal word (met behulp van i_k indien moontlik) aangesien die bestudering van die

reaksiemeganismes buite die fokus van hierdie studie is. Die bepaling van die teoretiese Tafel-hellings is baie kompleks en vereis 'n studie op sy eie.

Vir die SRR kan twee Tafel-hellings verkry word afhangend van die tipe metaal, asook die potensiaalgebied (Song & Zhang, 2008:113). Volgens literatuur (Mustain & Prakash, 2007a:A668, Song & Zhang, 2008:113, Yu *et al.*, 2003:173) het Pt Tafel-hellings van 60 mV/dekade (hoë potensiale en lae stroomdigtheid) en 120 mV/dekade (lae potensiale en hoë stroomdigtheid) in alkaliese en suur elektroliete. Die rede vir twee Tafel-hellings is dat by hoë potensiale (>0.8 V in 'n suur elektroliet, >0.1 V in 'n alkaliese elektroliet) die metaaloppervlak 'n mengsel van Pt en platinumoksied (PtO) is, terwyl by lae potensiale die Pt-oppervlak uit suiwer Pt bestaan (Song & Zhang, 2008:113). Die verskillende Tafel-hellings is 'n aanduiding dat die reaksiemeganisme op suiwer Pt en PtO van mekaar verskil (Song & Zhang, 2008:113).

▪ **Aktiveringsenergie-analises (E_a)**

E_a is 'n nuttige faktor aangesien hoe laer die E_a -waarde hoe hoër die aktiwiteit, aangesien minder energie benodig word vir die reaksie om plaas te vind.

Die E_a van die reaksie kan deur die Arrhenius-vergelyking bepaal word. Die Arrhenius-vergelyking is as volg (Atkins & de Paula, 2006:807):

$$\ln i = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad [15]$$

waar i die maksimum stroomdigtheid (A/cm^2), E_a die aktiveringsenergie, T die temperatuur (K) en R die gaskonstante (8.314 J/K.mol) is. 'n Grafiek van $\ln i$ teenoor $\frac{1}{T}$ kan gestip word en uit die helling van die grafiek kan E_a bepaal word.

2.1.3 Fokus van die hoofstuk

Die hoofrede vir hierdie hoofstuk is dat dit dien as voorbereiding vir die SOR. Die rede vir die keuse van die SRR is omdat die reaksie al intensief ondersoek is en dit 'n algemene reaksie is wat by die katode van brandstofselle voorkom.

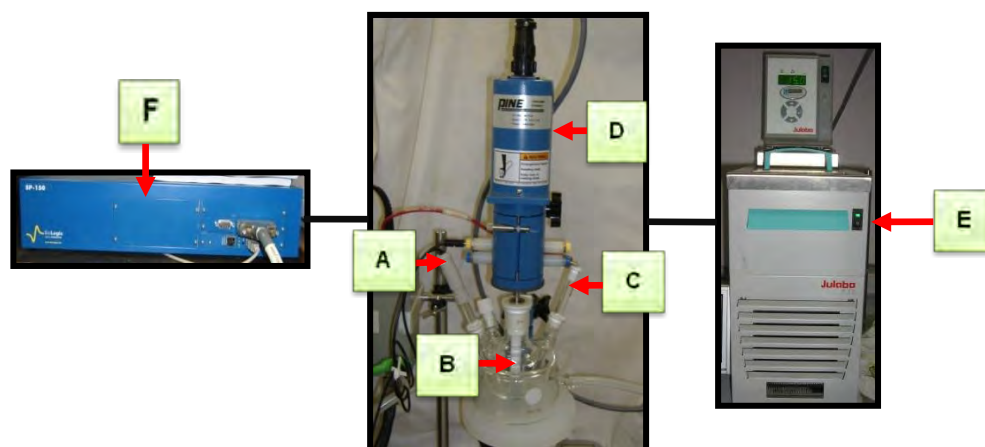
Die fokus van hierdie hoofstuk is om polikristallyne Pt- en Pd-katalisatore met mekaar te vergelyk deur gebruik te maak van verskillende elektrochemiese tegnieke (SV, LP en RSE). Eerstens gaan die E_s , E_b/E_p en i_b/i_p met mekaar vergelyk word, waarna die aantal e^- betrokke in die reaksie bepaal sal word deur gebruik te maak van Koutecky-Levich- en Levich-analises. Verder word i_k -waardes vanuit Koutecky-Levich-analises bereken, wat

verder benodig word vir Tafel-hellinganalises. In sommige gevalle is dit nie moontlik om Levich- en Koutecky-Levich-analises toe te pas nie. Indien dit die geval is, word die polikristallyne Pt en Pd met behulp van E_a vergelyk.

2.2 Eksperimenteel

2.2.1 Elektrochemiese opstelling

Die opstelling van die elektrochemiese eksperimente word in Figuur 2.5 geïllustreer.



Figuur 2.5: Elektrochemiese opstelling: A - Verwysingselektrode (Ag/AgCl), B - Werkselektrode (Pt en Pd), C - Teenelektrode (Pt-draad), D - Pine-roterende-elektrodespoedbeheer, E - Julabo F12-Waterbad, F - Bio-logic Science Instrument SP150-Potensiostaat

'n Drie-elektrode-opstelling met polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes, 5 mm in diameter, (vervaardiger: Pine Instruments) is as werkselektrode gebruik. Versadige silwer/silwerchloried (Ag/AgCl) (vervaardiger: Radiometer analytical) is as verwysingselektrode gebruik. Die afwykingspotensiaal m.v.n. SWE vir versadige Ag/AgCl is 0.196 V. Pt-draad is as teenelektrode gebruik. Die potensiaal van die werkselektrode is beheer met 'n Bio-Logic Science Instrument SP150-potensiostaat, terwyl die vloei van die stroom deur die teenelektrode gemeet word. Die potensiale in die verhandeling word gegee m.v.n. SWE, tensy anders vermeld. Al die eksperimente is by atmosferiese druk uitgevoer. Die temperatuur van die elektroliete (sien Tabel 2.1 vir elektroliete) in die elektrochemiese sel is beheer deur die Julabo F12-Waterbad.

2.2.2 Elektroliet-oplossings

Die elektroliet-oplossings wat vir die SRR voorberei is, word in Tabel 2.1 uiteengesit.

Tabel 2.1: Konsentrasies en verskaffers van elektroliete vir die SRR

Elektroliet	Konsentrasie	Verskaffer
70 % Perchloorsuur (HClO₄)	0.1 M HClO ₄	Sigma Aldrich
Kaliumhidroksied (KOH)	0.1 M KOH	Merck

In die studie is slegs van gedeïoniseerde H₂O (apparaat: Milli-Q plus) gebruik gemaak en al die sure en alkali is vooraf gestandaardiseer (Onbekend, 2010:5).

2.2.3 Voorbereidingsprosedures


Die voorbereidingsprosedures behels die voorbereiding van die werkselektrode deur middel van meganiese polering, asook elektrochemies. Die doel van die voorbereidingsprosedure is om die metaal-oppervlakke elke keer in dieselfde toestand voor elke eksperiment te kry, sodat herhaalbare resultate verkry kan word.

▪ Polering van die werkselektrode

Tabel 2.2 is 'n voorstelling van die poleermediums wat vir polering van die werkselektrode gebruik is.

Die werkselektrode is 90° met verwysing na die oppervlak van die medium gehou en in 'n figuur 8 beweging gepoleer. Die elektrode is eerstens gepoleer op die nylon-materiaal en gedeïoniseerde H₂O. Na polering op die nylon is die werkselektrode met gedeïoniseerde H₂O afgespoel en verder op die Buehler mikro-materiaal met 5.0 µm alumina gepoleer (let wel: die syfer 1 op die bottel is nie 'n aanduiding van die partikelgrootte van die alumina nie). Die werkselektrode is weer met gedeïoniseerde H₂O afgespoel en vir die laaste keer op die Buehler-mikro-materiaal met 0.05 µm alumina gepoleer. Na polering is die werkselektrode met gedeïoniseerde H₂O afgespoel en in 'n ultrasoniese bad met H₂O vir 5 minute geplaas sodat enige oormaat alumina verwyder kon word. Die werkselektrode is afgespoel met gedeïoniseerde H₂O en met stikstof (N₂) lug gedroog. Elektrochemiese prosedures is verder vir die skoonmaak van die werkselektrode uitgevoer.

Tabel 2.2: Poleermediums vir die polering van die werkselektrodes

Partikelgrootte		
Gedeïoniseerde H ₂ O	5.0 µm alumina	0.05 µm alumina
		
Nylon-materiaal	Buehler-mikro-materiaal	Buehler-mikro-materiaal
Medium		

- **Elektrochemiese prosedure**

Verskeie elektrochemiese tegnieke is vir die voorbereidingsprosedure getoets, maar die tegniek wat die beste gewerk het vir beide Pt en Pd vir die SRR was chrono-amperometrie (CA) gevolg deur SVG'e. Diagram 2.2 toon die kondisies waaronder CA en SV uitgevoer is.

Die elektrochemiese prosedure is in suur of alkaliese elektroliete uitgevoer, afhangend van die tipe reaksie. CA is vir 2 minute uitgevoer, direk gevolg deur 'n aantal SVG'e met skandeertempo van 50 mV/s. Voor enige elektrochemiese prosedure uitgevoer is, is N₂ deur die elektroliet vir 10 minute geborrel om al die O₂ en H₂ in die elektroliet te verplaas, sodat O₂ reduksie nie tydens die reaksie plaasvind nie. Die elektroliet vir die voorbereidingsprosedure vir 'n suur was 0.1 M perchloorsuur (HClO₄) en vir 'n alkali 0.1 M kaliumhidroksied (KOH). Vir elke eksperiment is 'n vars elektroliet gebruik.

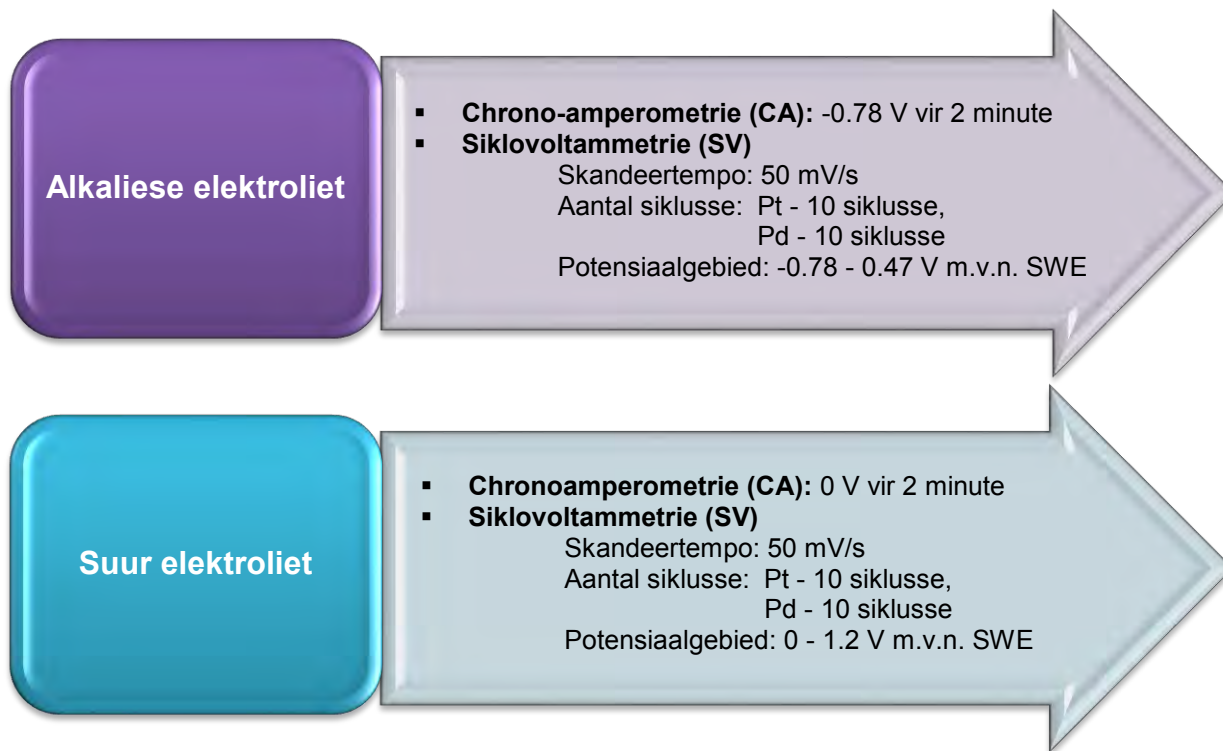


Diagram 2.2: Kondisies van die elektrochemiese prosedure vir die voorbereiding van die werkelektrode vir die SRR in beide suur en alkaliese elektroliete (25 °C)

2.2.4 Elektrochemiese eksperimente

'n Opsomming van die elektrochemiese eksperimente vir die SRR word in Tabel 2.3 weergegee.

Tabel 2.3: Opsomming van elektrochemiese eksperimente vir die SRR

Reaksie	Medium	Elektroliet	Skyf	Potensiaalgebied (m.v.n. SWE)
Suurstof-reduksiereaksie (SRR)	Suur	0.1 M HClO ₄ versadig met O ₂	Pt Pd	1.2 V - 0 V
	Alkalies	0.1 M KOH versadig met O ₂	Pt Pd	0.20 V - (-0.65 V)

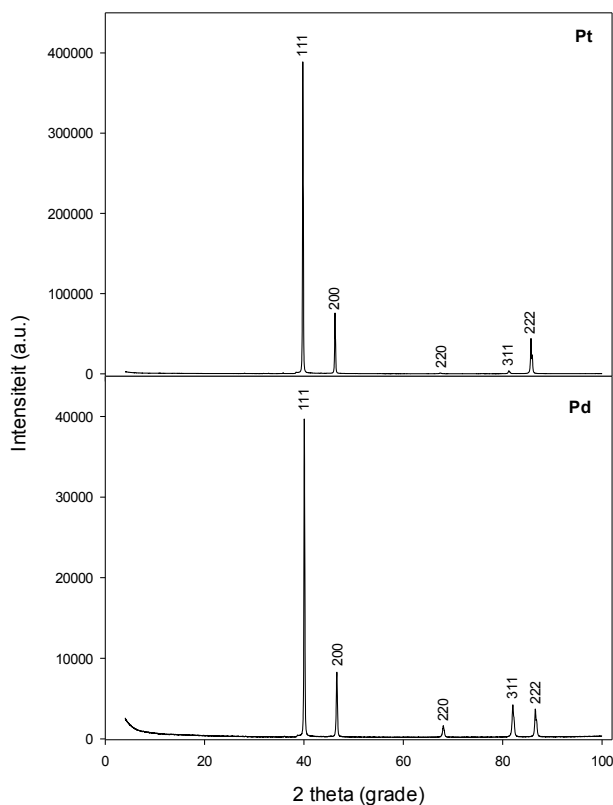
Voor enige elektrochemiese eksperiment uitgevoer is, is die voorbereidingsprosedure van die werkselektrode uitgevoer (Hoofstuk 2 Afdeling 2.2.3). Die elektroliete aangedui in Tabel 2.3 is versadig met O₂ deur vir 20 minute voor enige elektrochemiese eksperimente (Afdeling 2.2.3.1) met O₂ (Suiwerheid van O₂: 99.5%) te borrel.

2.2.4.1 Liniêre polarisasie (LP-) eksperimente by verskillende rotasiesnelhede

Skandering geskied oor die potensiaalgebied soos in Tabel 2.3 uiteengesit met 'n skandeertempo van 10 mV/s. Die werkselektrode is teen 0 rpm, 100 rpm, 400 rpm, 900 rpm en 2 500 rpm geroteer. Die eksperimente is by 25 °C en atmosferiese druk uitgevoer.

2.3 Resultate en Bespreking

Voor enige eksperimente vir hierdie studie uitgevoer is, is X-straaldiffraksie (XSD) op die katalisatore uitgevoer ten einde vas te stel wat die voorkeuroriëntasie van die kristalle op die oppervlak van Pt en Pd is. In Figuur 2.6 kan die XSD resultate vir beide Pt en Pd gesien word.



Figuur 2.6: XSD-spektrum van die Pt- en Pd-skyfelektrodes

Figuur 2.6 bevestig dat die katalisatore wel polikristallyn is met Pt(111) en Pd(111) as die voorkeuroriëntasie van die kristalle, soos in Figuur 2.6 waargeneem kan word.

2.3.1 Voorbereidingsprosedure

HClO₄ is as suur elektroliet gebruik in plaas van H₂SO₄ aangesien die aktiwiteit vir die SRR op die Pt-skyfelektrode afneem in die volgende anioonvolgorde: ClO₄⁻ > HSO₄⁻ (Schmidt *et al.*, 2001:46). Die rede vir die anioonvolgorde is dat ClO₄⁻ anione swak op die Pt-skyfelektrode adsorbeer en die elektrochemiese prosesse word in die teenwoordigheid van ClO₄⁻ anione nie geaffekteer nie (Srejjic *et al.*, 2011:3346). 'n Verdere rede vir die gebruik van HClO₄ is dat die teenwoordigheid van HSO₄⁻-anione Pt se aktiewe posisies blokkeer deur geadsorbeerde (bi)sulfate en dit veroorsaak 'n afname in aktiwiteit (Schmidt *et al.*, 2001:43).

Verskeie voorbereidingsprosedures is bestudeer, byvoorbeeld slegs polering, slegs CA, slegs SV, CA gevolg deur SV en SV gevolg deur CA. Die voorbereidingsprosedure wat die beste herhaalbaarheid gelewer het in beide alkaliese en suur elektroliete was CA gevolg deur SV.

CA is uitgevoer by die potensiale soos in Diagram 2.2 (Hoofstuk 2 Afdeling 2.2.3) uiteengesit is. Deur CA aan te wend word enige metaaloksied wat tydens die elektrochemiese eksperimente op die metaal-oppervlak gevorm is gereduseer sodat 'n suiwer metaal-oppervlak verkry kan word. SVG'e is vervolgens uitgevoer ten einde enige spesies wat nog moontlik op die metaal-oppervlak teenwoordig is weg te oksideer of te reduseer. Die doel van SVG'e was om 'n skoon, herhaalbare metaal-oppervlak voor elke eksperiment te verkry. Die SVG'e is dus herhaaldelik in die H₂- en O₂-ontwikkeling-reaksiegebied geskandeer tot 'n skoon en stabiele oppervlak verkry is (Srejjic *et al.*, 2011:3346).

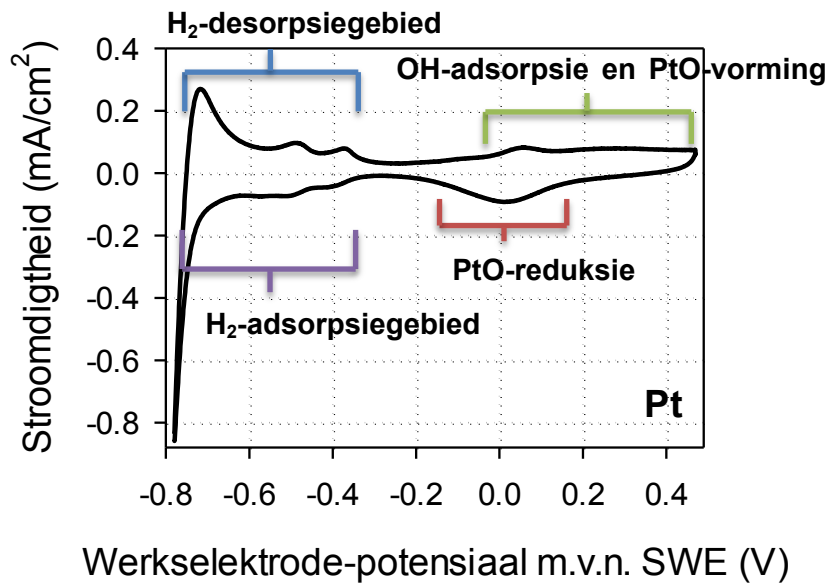
2.3.2 Alkaliese elektroliet

2.3.2.1 Siklovoltammetrie (SV)

SVG'e vir die SRR op die Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n alkaliese elektroliet in die afwesigheid van O₂ is eers bestudeer alvorens die aktiwiteit vir die reduksie van O₂ op Pt en Pd bestudeer is. Deur die SVG'e te bestudeer in die afwesigheid van O₂ kan verskillende kwalitatiewe inligting aangaande die metaal-oppervlak verkry word.

▪ **Platinum (Pt)**

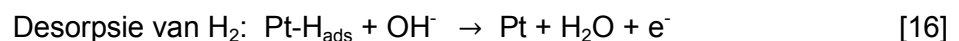
'n SVG vir die SRR op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 'n alkaliese elektroliet (0.1 M KOH) in die afwesigheid van O₂ kan in Figuur 2.7 gesien word. Die skandeertempo was 50 mV/s by 25 °C.



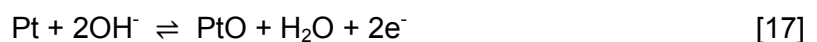
Figuur 2.7: SVG vir die SRR op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 'n alkaliese elektroliet ($C = 0.1 \text{ M KOH}$) in die afwesigheid van O_2 ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ en $v = 50 \text{ mV/s}$)

Vier anodiese peke tydens die voorwaartse skandering en vier katodiese peke tydens die terugwaartse skandering word in Figuur 2.7 waargeneem.

Die eerste drie anodiese peke tydens die voorwaartse skandering kan aan die H_2 -desorpsiegebied toegeskryf word (Prabhuram & Manoharan, 1998:55, Sethuraman & Weidner, 2010:17). Die reaksie word deur die volgende reaksieskema voorgestel (Liang *et al.*, 2009:2204).



Na die H_2 -desorpsiegebied volg 'n dubbellaag waarna hidroksiedione (OH^-) adsorbeer en die vorming van 'n minder aktiewe PtO-monolaag op die metaal-oppervlak plaasvind (Liang *et al.*, 2009:2204, Prabhuram & Manoharan, 1998:55, Srejjic *et al.*, 2011:3346).



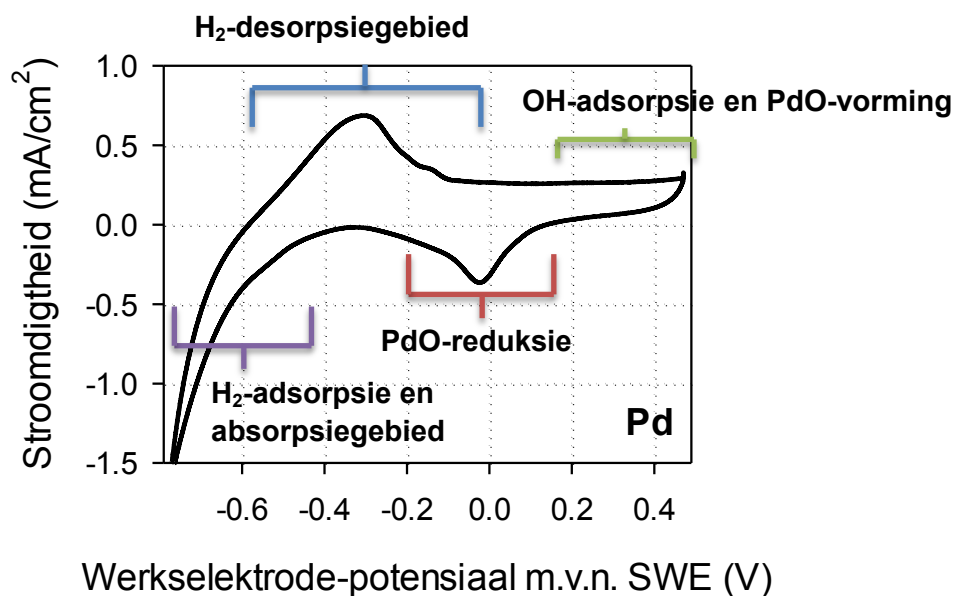
Tydens die terugwaartse skandering vind oppervlakreduksie van PtO plaas (vergelyking 17) gevolg deur 'n dubbellaag en drie katodiese peke wat aan die H_2 -adsorpsiegebied toegeskryf kan word (Pletcher, 2009:136, Prabhuram & Manoharan, 1998:55, Sethuraman & Weidner, 2010:17).

In die H_2 -desorpsie- en H_2 -adsorpsiegebied word 3 peke waargeneem. Dit is as gevolg van H_2 -adsorpsie op Pt se verskillende kristalvlakke (Mustain & Prakash, 2007b:32).

Die SVG'e van die voorbereidingsprosedure was herhaalbaar wat dus aandui dat die metaal-oppervlak elke keer in dieselfde toestand was voor enige RSE-eksperiment. Die SVG'e in Figuur 2.7 het goed ooreengestem met SVG'e wat in literatuur gerapporteer is (Hayes *et al.*, 2008:46, Prabhuram & Manoharan, 1998:55, Sethuraman & Weidner, 2010:17).

- **Palladium (Pd)**

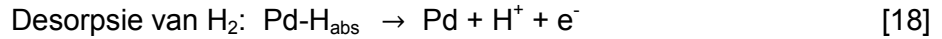
'n SVG vir die SRR op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 'n alkaliese elektroliet (0.1 M KOH) in die afwesigheid van O₂ kan in Figuur 2.8 waargeneem word. Die skandeertempo was 50 mV/s by 25 °C.



Figuur 2.8: SVG vir die SRR op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 'n alkaliese elektroliet (C = 0.1 M KOH) in die afwesigheid van O₂ (T = 25 °C en v = 50 mV/s)

Die SVG in Figuur 2.8 het goed ooreengestem met literatuur (Fang *et al.*, 2010:544, Liang *et al.*, 2009:2204). Die twee anodiese pieke tydens die voorwaartse skandering dui aan dat twee verskillende elektrochemiese prosesse op die metaal-oppervlak plaasvind (Liang *et al.*, 2009:2204). Tydens die voorwaartse skandering word slegs twee anodiese pieke waargeneem en nie vier soos in die geval van Pt nie.

Die eerste anodiese piek tydens die voorwaartse skandering is 'n aanduiding van die H₂-desorpsiegebied (Prabhuram *et al.*, 1998:936, Liang *et al.*, 2009:2204, Sethuraman & Weidner, 2010:17). Die reaksie in die desorpsiegebied word deur die volgende reaksieskema voorgestel (Liang *et al.*, 2009:2204).



Die tweede anodiese piek kan met oppervlak-oksidasie (vorming van palladiumoksied, PdO) geassosieer word (Liang *et al.*, 2009:2204).

Twee katodiese pieke word tydens die terugwaartse skandering waargeneem waarvan die eerste katodiese piek aan oppervlakreduksie toegeskryf kan word (Liang *et al.*, 2009:2204). Volgens Fang *et al.* (2010:543) en Liang *et al.* (2009:2204) kom adsorpsie (soos in die geval van Pt) sowel as absorpsie van H₂ op Pd voor en dit beteken dus dat die tweede katodiese piek tydens die terugwaartse skandering met die H₂-absorpsie- en adsorpsiegebied geassosieer kan word. Dit is moontlik die rede hoekom Pd slegs een anodiese piek in die H₂-desorpsiegebied gelewer het en nie drie soos in die geval van Pt nie.

Die SVG'e van die voorbereidingsprosedure was herhaalbaar, wat dus aandui dat die metaal-oppervlak elke keer in dieselfde toestand was voor enige RSE eksperiment.

2.3.2.2 Liniêre polarisasies (LP-) en Roterende skyfelektrode (RSE-) studies

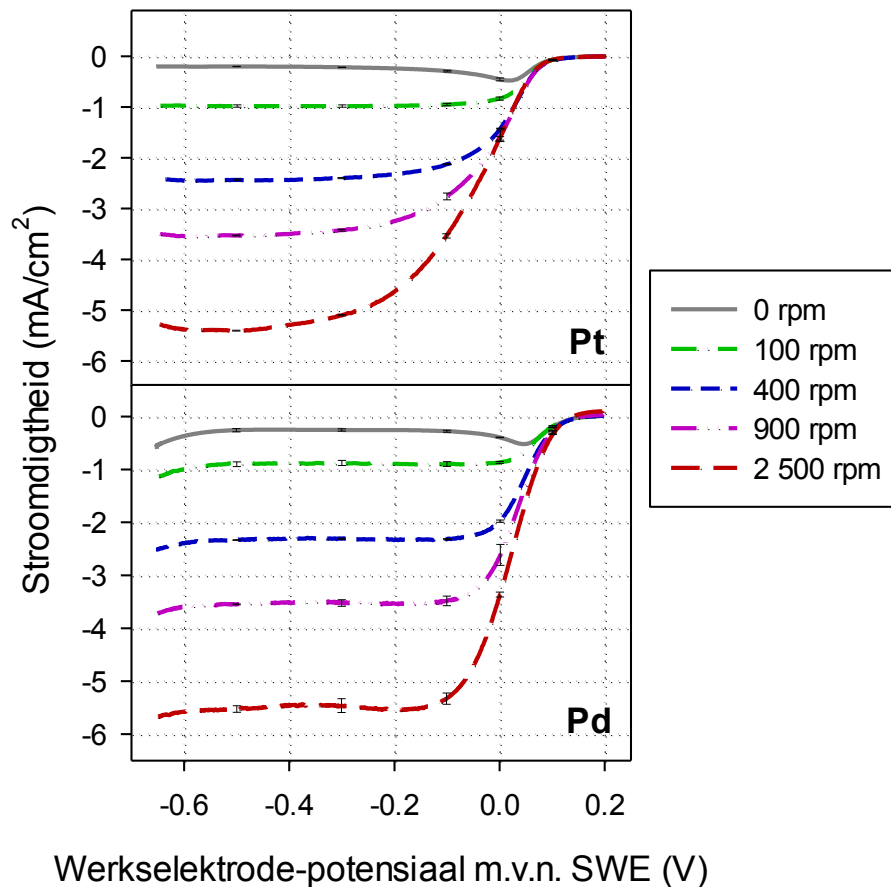
Die LP's by verskillende rotasiesnelhede vir die SRR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n alkaliese elektroliet (0.1 M KOH) kan in Figuur 2.9 waargeneem word. Die skandeertempo was 10 mV/s oor 'n potensiaalgebied van 0.2 V tot -0.65 V m.v.n. SWE.

Die standaard-foutgrense op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes vir die SRR in 'n alkaliese elektroliet is relatief klein wat dui op goeie herhaalbaarheid (Figuur 2.9). Dit beteken dus dat die voorbereidingsprosedure voldoende was vir die SRR in 'n alkaliese elektroliet.

Die verskillende beheerde gebiede (ewewigspotensiaal, kineties, gemengde en massa-oordrag) is reeds in Afdeling 2.1.2.2 bespreek. By die beginpotensiaal (0.2 V) adsorbeer 'n klein hoeveelheid OH⁻ op Pt en Pd. Dit wil dus voorkom asof die metaal-oppervlakke by hoë potensiale (lae oorpotensiale) 'n mengsel van Pt/PtO en Pd/PdO is. Soos die potensiaal afneem is die katodiese stroomdigtheid afhanklik van rotasiesnelheid. Hierdie toename in stroomdigtheid kan aan die toenemende reduksie van O₂ (vergelykings 6 of 9 en 10) op die Pt- en Pd-skyfelektrodes toegeskryf word.

Dit is duidelik dat 'n toename in rotasiesnelheid 'n toename in stroomdigtheid tot gevolg het. 'n Toename in rotasiesnelheid vergemaklik die massa-oordrag van die molekulêre O₂ na die metaal-oppervlak wat 'n toename in stroomdigtheid tot gevolg het (Mustain & Prakash, 2007b:33). Aangesien 'n toename in stroomdigtheid met 'n toename in rotasiesnelheid verkry is, kan die resultate verkry vanaf LP's by verskillende rotasiesnelhede gebruik word vir die stip van Koutecky-Levich- en Levich-grafieke om die aantal e⁻ betrokke in die reaksie,

asook i_k te bereken. i_k -waardes word verder benodig vir die bepaling van Tafel-hellings. Vervolgens kan E_s en i_b van beide katalisatore ook bepaal word. Uit bogenoemde analyses kan 'n gevolgtrekking gemaak word oor hoe die SRR in 'n alkaliese elektroliet op Pt en Pd met mek:



Figuur 2.9: LP's asook standaard-foutgrense vir die SRR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes by 0 rpm, 100 rpm, 400 rpm, 900 rpm en 2 500 rpm in 'n alkaliese elektroliet ($C = 0.1 \text{ M KOH}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ en $v = 10 \text{ mV/s}$)

Die bestaan van 'n diffusieplato dui daarop dat die aktiewe posisies van die katalisatore nie geblokkeer raak tydens die reaksie nie en reduksie van O_2 kan dus voortdurend plaasvind. Pd vorm baie vinniger 'n plato as Pt en dit wil voorkom of Pd beter aktiwiteit as Pt toon aangesien Pd 'n hoër stroomdigtheid by hoër potensiale (lae oorpotensiale), vir al die rotasies, gelewer het. Aangesien die stroomdigtheid baie vinniger toeneem met Pd as katalisator wil dit voorkom of elektron-oordrag vinniger op Pd as op Pt plaasvind. Vervolgens ontstaan die gemengde beheerde gebied by hoër potensiale (laer oorpotensiale) by Pd as by Pt (Figuur 2.9).

Vir die SRR is E_a nie bestudeer nie aangesien dit moontlik was om die Levich- en Koutecky-Levich-analises toe te pas.

- **Aanvangspotensiale (E_s) en Beperkende Stroomdigtheid (i_b)**

Tabel 2.4 is 'n opsomming van E_s en i_b by 0 rpm op die Pt- en Pd-skyfelektrodes vir die SRR in 'n alkaliese elektroliet (0.1 M KOH) in die teenwoordigheid van O_2 (soos verkry uit Figuur 2.9). Die E_s en i_b is by 0 rpm vergelyk aangesien die oplossing by 0 rpm diffusiebeperk is.

Tabel 2.4: Opsomming van aanvangspotensiale (E_s) en beperkende stroomdigthede (i_b) asook standaard-foutgrense by 0 rpm vir die SRR op die Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n alkaliese elektroliet ($C = 0.1$ M KOH, $T = 25$ °C en $v = 10$ mV/s)

Katalisatore	E_s (V m.v.n. SWE)	$ i_{(-0.5 \text{ V m.v.n. SWE})} $ (mA/cm ²)
Pt	$0.127 \pm 5.420 \times 10^{-4}$	$0.201 \pm 5.480 \times 10^{-3}$
Pd	$0.131 \pm 4.200 \times 10^{-5}$	0.256 ± 0.030

Pt en Pd het 'n soortgelyke E_s getoon, soos in Tabel 2.4 waargeneem kan word. Die soortgelyke E_s kan moontlik wees as gevolg van die soortgelyke bindingsterkte van die geadsorbeerde spesies op die elektrode-oppervlakke. Die soortgelyke E_s kan ook wees as gevolg van die oksied wat by soortgelyke potensiale vorm op Pt en Pd. By 'n potensiaal van -0.5 V was Pd se katodiese stroomdigtheid hoër as dié van Pt. Dit beteken dus dat die SRR in 'n alkaliese elektroliet kineties gunstiger is op Pd as op Pt. Dit bevestig dus die waarneming wat reeds in Figuur 2.9 gemaak is.

Deur slegs E_s en i_b te bestudeer, kom dit dus voor of Pd beter aktiwiteit as Pt toon vir die SRR in 'n alkaliese elektroliet as gevolg van soortgelyke waardes van E_s , maar met hoër katodiese stroomdigtheid.

- **Levich- en Koutecky-Levich-analises**

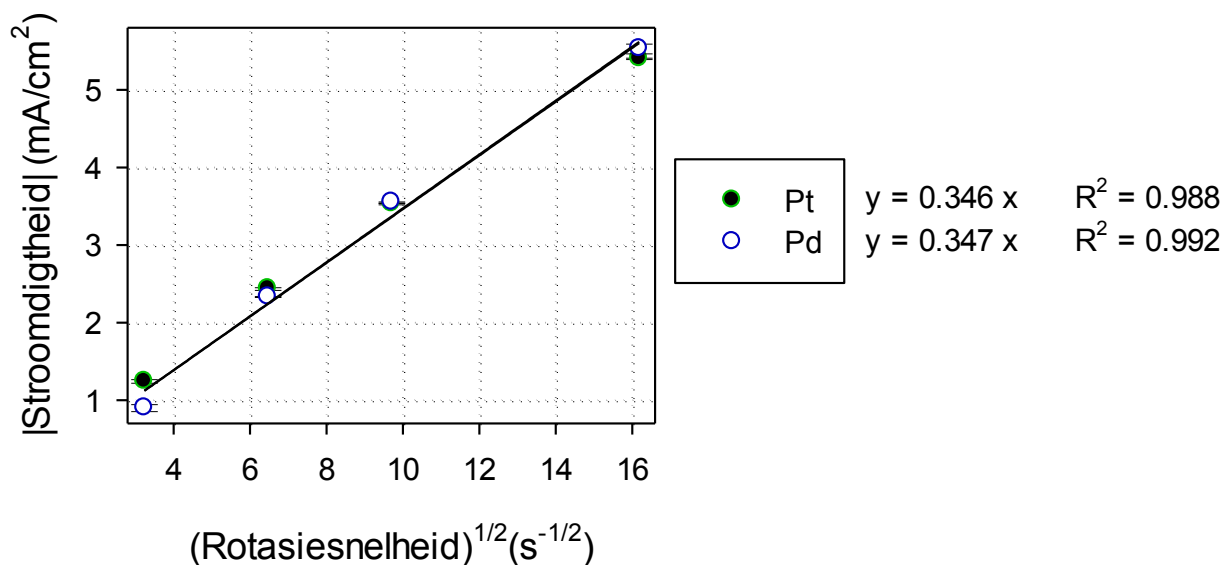
- Levich-grafieke

Soos reeds bespreek in Afdeling 2.1.2.2 is 'n toets vir 'n massa-oordragbeheerde reaksie vir RSE eksperimente, dat die stroomdigtheid onafhanklik van potensiaal is en 'n grafiek van i

teenoor $\omega^{1/2}$ is gevolglik liniêr, met die lyn wat deur die oorsprong gaan (Pletcher, 2009:164).

Dit wil voorkom of die SRR op Pt en Pd massa-oordragbeheerd is by lae potensiale (hoë oorpotensiale) aangesien 'n plato vorm waar die stroomdigtheid onafhanklik is van die rotasiesnelheid (Figuur 2.9). Om die aanname te bevestig is Levich-grafieke (i teenoor $\omega^{1/2}$) gestip.

Levich-grafieke (i teenoor $\omega^{1/2}$), asook standaard-foutgrense vir die SRR by -0.5 V op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n alkaliese elektroliet (0.1 M KOH) word in Figuur 2.10 aangedui. Alle datapunte wat vir Levich-grafieke gebruik is, is uit Figuur 2.9 in die massa-oordragbeheerde gebied verkry. -0.5 V is gebruik vir Levich-grafieke aangesien albei



Figuur 2.10: Levich-grafieke asook standaard-foutgrense vir die SRR by -0.5 V op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n alkaliese elektroliet (C = 0.1 M KOH en T = 25 °C)

By lae potensiale (hoë oorpotensiale) is die SRR op Pt en Pd massa-oordragbeheerd aangesien 'n stip van i teenoor $\omega^{1/2}$ liniêr is en die lyn gaan deur die oorsprong (Figuur 2.10). Hierdie aanname bevestig die waarneming wat reeds vanuit Figuur 2.9 gemaak is.

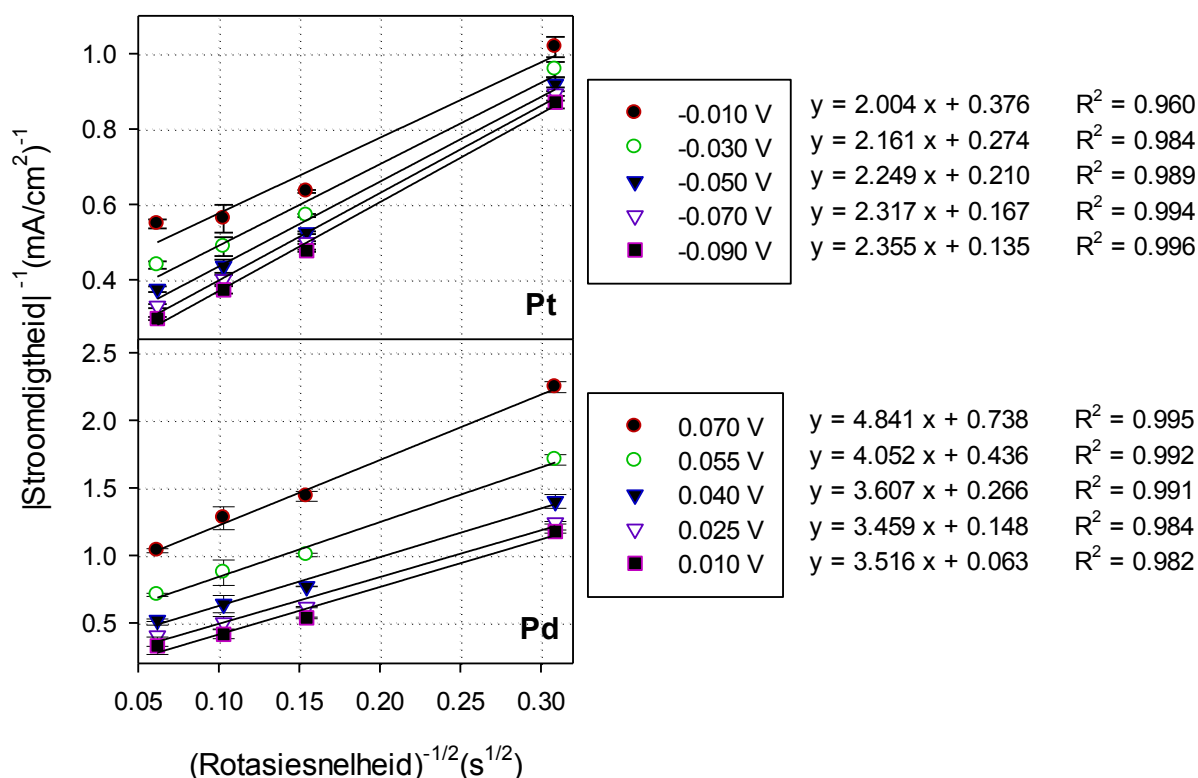
Vervolgens kan die Levich-vergelyking (vergelyking 11) tesame met die Levich-grafiek (Figuur 2.10) gebruik word om die aantal e^- betrokke in die reaksie te bereken. Deur vergelyking 11 te herrangskik, kan die aantal e^- as volg bereken word:

$$n = \frac{i}{\omega^{1/2}} \cdot \frac{1}{0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}C_0} \quad [19]$$

Die simbole is reeds in Hoofstuk 2 Afdeling 2.1.2.2 bespreek. Vir 0.1 M KOH by 25 °C is die diffusiekoëffisiënt $1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, die kinematiese viskositeitskonstante $0.010 \text{ cm}^2/\text{s}$ en die konsentrasie van opgeloste O_2 in die elektroliet $1.2 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3$ (Song & Zhang, 2008:99). Die aantal e^- betrokke tydens die reaksie in 'n alkaliese elektroliet, is bereken as 3.151 en 3.161 vir Pt- en Pd-katalisatore, onderskeidelik. Alle berekeninge kan in Bylaag B Adeling B.1 verkry word.

- Koutecky-Levich-grafieke

Koutecky-Levich-grafieke (i^{-1} teenoor $\omega^{-1/2}$), asook standaard-foutgrense vir die SRR by verskillende potensiale op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n alkaliese elektroliet (0.1 M KOH) kan in Figuur 2.11 waargeneem word. Alle datapunte wat vir Koutecky-Levich-grafieke gebruik is, is uit Figuur 2.9 in die gemengde beheerde gebied verkry. Pt en Pd se gemengde beheerde gebiede kom by verskillende potensiaalgebiede voor aangesien Pd



Figuur 2.11: Koutecky-Levich-grafieke asook standaard-foutgrense vir die SRR by verskillende potensiale op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n alkaliese elektroliet (C = 0.1 M KOH en T = 25 °C)

Aangesien die lyne in Figuur 2.11 nie parallel is vir beide Pt en Pd nie, blyk dit dat die reaksiemeganisme verskillend is by verskillende potensiale. Om die aanname te bevestig is die aantal e^- betrokke in die reaksie by vyf verskillende potensiale, in die gemengde beheerde gebied, deur middel van die Koutecky-Levich-vergelyking (vergelyking 12) bereken. Deur vergelyking 12 te herrangskik kan die volgende vergelyking verkry word:

$$n = \frac{i}{\omega^{1/2}} \cdot \frac{1}{0.62FD^{2/3}v^{-1/6}C_0} + \frac{1}{i_k} \quad [20]$$

As gevolg van die parallelle reaksiemeganisme vir die SRR (Diagram 2.1 in Hoofstuk 2 Afdeling 2.1.1) moet die berekende aantal e^- betrokke in die reaksie tussen 2 en 4 wees. Die berekende aantal e^- asook i_k by vyf verskillende potensiale vir Pt en Pd word in Tabel 2.5 weergegee.

Tabel 2.5: Berekende aantal e^- met behulp van Koutecky-Levich-vergelyking asook i_k by vyf verskillende potensiale (oorpotensiale), in die gemengde beheerde gebied vir Pt en Pd, vir die SRR in 'n alkaliese elektroliet

Pt				Pd			
Potensiaal (V) m.v.n. SWE	η (V) m.v.n. SWE	Aantal e^-	i_k (mA/cm ²)	Potensiaal (V) m.v.n. SWE	η (V) m.v.n. SWE	Aantal e^-	i_k (mA/cm ²)
-0.010	0.411	4.311	2.799	0.070	0.331	1.696	1.355
-0.030	0.431	4.212	3.644	0.055	0.346	2.264	2.292
-0.050	0.451	4.046	4.753	0.040	0.361	2.456	3.764
-0.070	0.471	3.928	6.002	0.025	0.376	2.613	6.766
-0.090	0.491	3.865	7.418	0.010	0.391	2.624	15.848

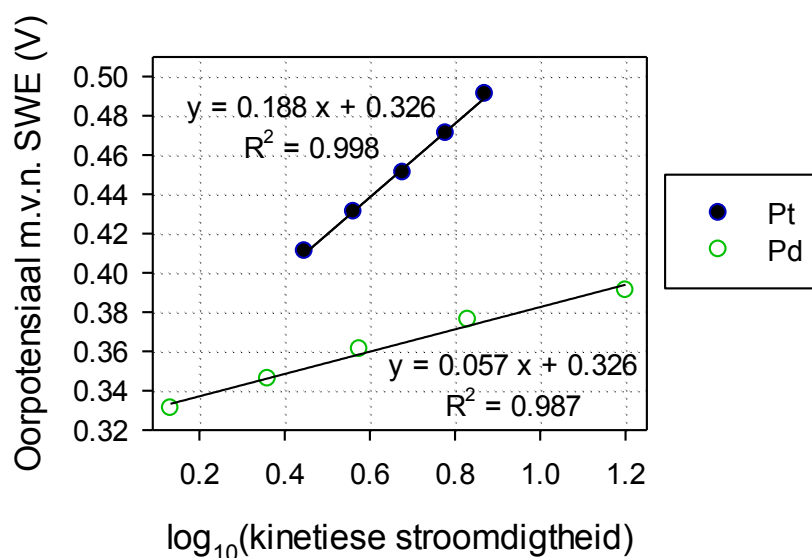
Die aantal e^- betrokke tydens die reaksie verskil met potensiaal, soos in Tabel 2.5 waargeneem kan word, wat dus weereens bevestig dat die reaksiemeganisme op Pt en Pd verander soos wat die potensiaal verander. Verder wil dit voorkom of die reaksiemeganisme op Pt verskil van die reaksiemeganisme op Pd aangesien daar 'n verskil in die berekende aantal e^- is (Tabel 2.5). Op die Pt- en Pd-skyfelektrodes is die aantal e^- bereken deur die

Koutecky-Levich-vergelyking en Levich-vergelyking verskillend. Dit beteken dus dat die SRR in 'n alkaliese elektroliet op die Pt- en Pd-skyfelektrodes volgens twee of meer agtereenvolgende ladingsoordragstappe plaasvind (Treimer *et al.*, 2002:171) aangesien die aantal e^- betrokke tydens die reaksie by hoë en lae potensiale van mekaar verskil.

Deur die berekende aantal e^- in ag te neem kom dit voor of die 4 e^- -reduksieproses op Pt optree tydens die SRR in alkaliese elektroliet.

▪ Tafel-hellinganalises

Tafel-grafieke (η teenoor $\log_{10}(i_k)$), asook hulle vergelykings vir die SRR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n alkaliese elektroliet (0.1 M KOH) kan in Figuur 2.12 waargeneem word. Soos reeds genoem, is die waardes van i_k uit die Koutecky-Levich-grafiek (Figuur 2.11) by vyf verskillende potensiale bereken. Die waarde van η is bereken soos reeds in Hoofstuk 2 Afdeling 2.1.2.2 bespreek is. Die i_k -waardes by verskillende oorpotensiale wat vir Tafel-hellinganalises gebruik is, is in Tabel 2.5 waargeneem.



Figuur 2.12: Tafel-grafieke vir die SRR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n alkaliese elektroliet (C = 0.1 M KOH en T = 25 °C)

Die doel van die Tafel-hellinganalises was om die Tafel-helling van elke katalisator te bereken. Die Tafel-hellings van Pt en Pd kan bevestig of die reaksiemeganisme op Pt en Pd van mekaar verskil soos reeds gespekuleer die geval blyk te wees aan die hand van Koutecky-Levich-analises.

Volgens die literatuur, soos reeds genoem, word twee Tafel-hellings verkry naamlik 60 mV/dekade en 120 mV/dekade vir die SRR op Pt en Pd (Mustain & Prakash,

2007a:A668, Song & Zhang, 2008:113, Yu *et al.*, 2003:173). 'n Tafel-helling van ongeveer 120 mV/dekade stel voor dat die reaksie op 'n oksiedvrye oppervlak (lae potensiale, hoë stroomdigthede) plaasvind, terwyl 'n Tafel-helling van ongeveer 60 mV/dekade op 'n oppervlak plaasvind wat met geadsorbeerde OH⁻ spesies bedek is (hoë potensiale, lae stroomdigthede) (Srejjic *et al.*, 2011:3350). In die potensiaalgebied waar die metaal-oppervlak oksiedvry is, is die hoof geadsorbeerde spesies die anione (ClO₄⁻) (Chen & Kucernak, 2004:3270).

In hierdie studie het Pt en Pd, in 'n alkaliese elektroliet, 'n Tafel-helling van 187 mV/dekade en 57 mV/dekade onderskeidelik gelever (Figuur 2.12). Pt en Pd se Tafel-hellings verskil wat daarop dui dat die reaksiemeganismes vir die SRR op polikristallyne Pt en Pd verskillend is. Hierdie aanname bevestig die spekulasie oor die reaksiemeganisme by Koutecky-Levich-analises. Pd se een Tafel-helling (57 mV/dekade) is soortgelyk aan literatuurwaardes, maar het Pd slegs een Tafel-helling gelever en nie twee soos in literatuur gerapporteer is nie. Die afwesigheid van die tweede Tafel-helling (120 mV/dek) by die Pd-katalisator kan wees as gevolg van die oksied wat nog op die metaal-oppervlak teenwoordig is en wat dus veroorsaak dat die anione nie op 'n skoon metaal-oppervlak kan adsorbeer nie.

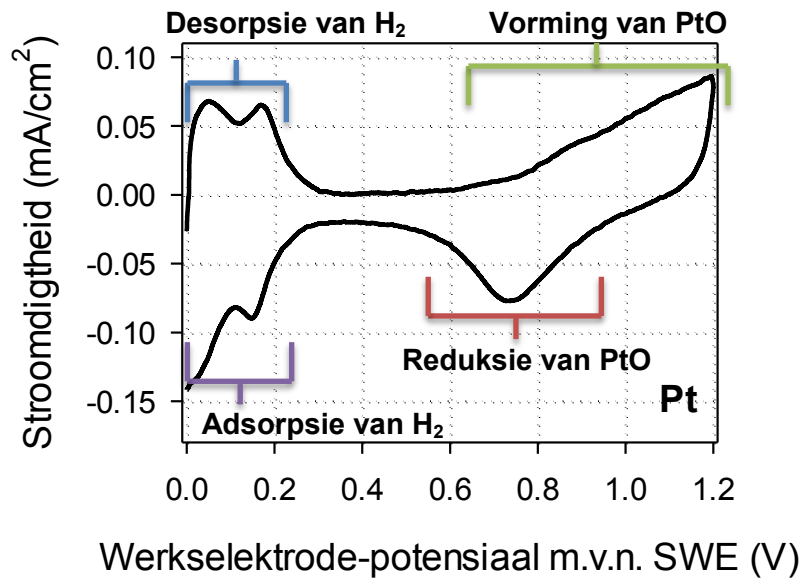
Pt het slegs een Tafel-helling gelever, maar die Tafel-helling stem nie ooreen met literatuurwaardes nie. Moontlike redes vir die verskil in Tafel-helling kan wees as gevolg van 'n kleiner potensiaalgebied wat gebruik is en/of die feit dat die literatuur slegs navorsingbevindinge wat op 0 rpm berus, rapporteer vir Tafel-hellinganalises, en nie op al die rotasiesnelhede soos in hierdie studie nie. Die moontlike rede vir die afwesigheid van die lae Tafel-helling (60 mV/dekade) met Pt as katalisator, kan wees as gevolg van die katodiese stroomdigtheid wat onderdruk word by hoë potensiale (lae oorpotensiale) waar die laer Tafel-helling normaalweg waargeneem word (Chen & Kucernak, 2004:3270) of dit kan wees as gevolg van die vertraging met die vorming van die oppervlak-oksied en die adsorpsie van OH⁻ spesies (Chen & Kucernak, 2004:3269).

2.3.2 Suur elektroliet

2.3.2.1 Siklovoltammetrie (SV)

▪ Platinum (Pt)

'n SVG vir die SRR op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 'n suur elektroliet (0.1 M HClO₄) in die afwesigheid van O₂ word in Figuur 2.13 weergegee.



Figuur 2.13: SVG vir die SRR op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 'n suur elektroliet ($C = 0.1 \text{ M HClO}_4$) in die afwesigheid van O_2 ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ en $v = 50 \text{ mV/s}$)

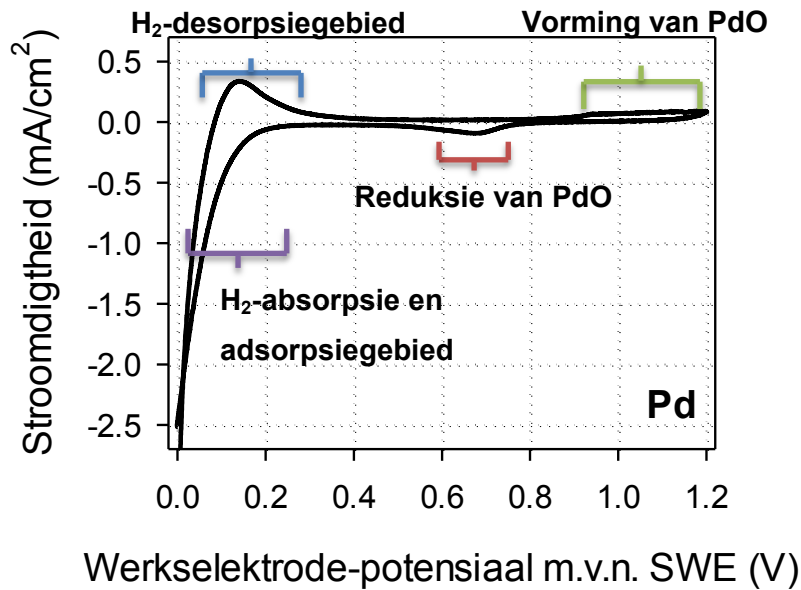
Op Pt word drie anodiese pieke tydens die voorwaartse skandering waargeneem waarvan die eerste twee anodiese pieke met die H₂-desorpsiegebied geassosieer word (Prabhuram & Manoharan, 1998:56). Na die H₂-desorpsiegebied volg 'n dubbellaag waarna 'n minder aktiewe PtO-monolaag op die metaal-oppervlak vorm (Prabhuram & Manoharan, 1998:56).

Tydens die terugwaartse skandering vind oppervlakreduksie plaas, gevolg deur 'n dubbellaag en twee katodiese pieke wat aan die H₂-adsorpsiegebied toegeskryf kan word.

- **Palladium (Pd)**

'n SVG vir die SRR op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 'n suur elektroliet (0.1 M HClO₄) in die afwesigheid van O₂ kan in Figuur 2.14 gesien word.

Tydens die voorwaartse skandering word twee anodiese pieke met die Pd-skyfelektrode waargeneem. Die eerste anodiese piek tydens die voorwaartse skandering, word aan die H₂-desorpsiegebied toegeskryf (Prabhuram & Manoharan, 1998:56). Na die H₂-desorpsiegebied volg 'n dubbellaag waarna 'n minder aktiewe PdO-monolaag op die metaal-oppervlak vorm (Prabhuram & Manoharan, 1998:56). Tydens die terugwaartse skandering vind oppervlakreduksie plaas gevolg deur 'n dubbellaag en een katodiese piek wat met H₂-absorpsie en adsorpsiegebied geassosieer kan word. Die moontlike rede vir slegs een anodiese pieke in die H₂-desorpsiegebied is reeds in Afdeling 2.3.2.1 geformuleer.



Figuur 2.14: SVG vir die SRR op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 'n suur elektroliet ($C = 0.1 \text{ M HClO}_4$) in die afwesigheid van O_2 ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ en $v = 50 \text{ mV/s}$)

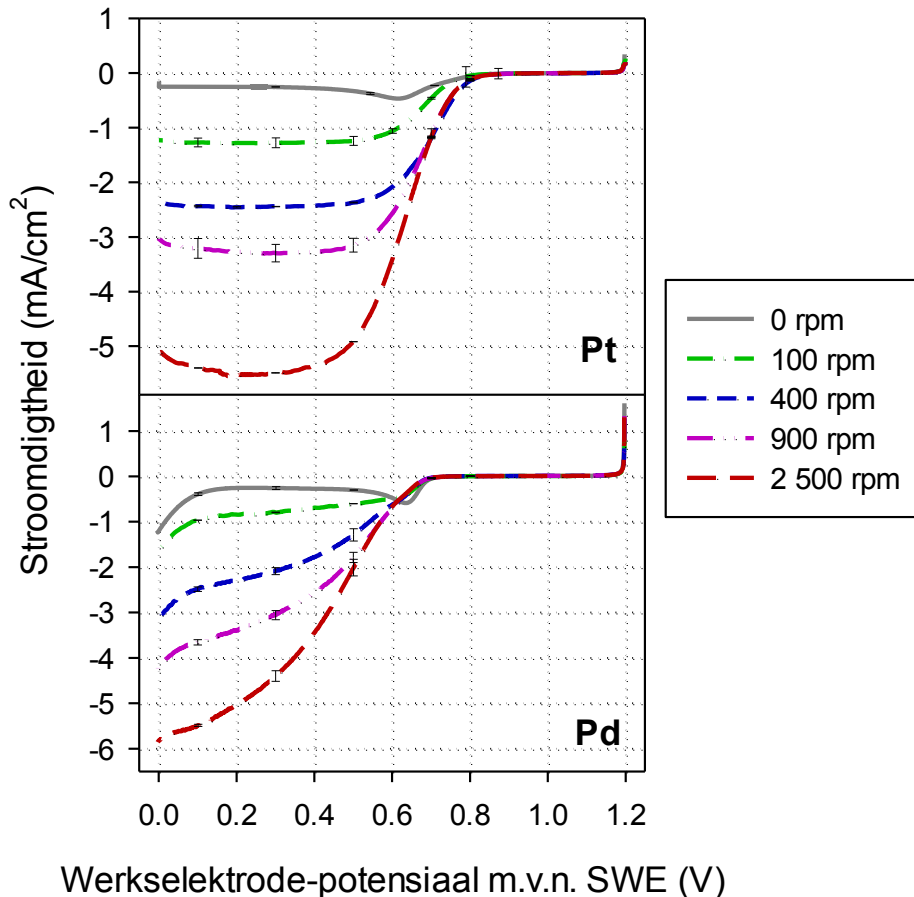
2.3.2.2 Liniêre Polarisasies (LP-) en Roterende skyfelektrode (RSE-) studies

Die LP's by verskillende rotasiesnelhede vir die SRR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n suur elektroliet (0.1 M HClO_4) kan in Figuur 2.15 waargeneem word. Die skandeertempo was 10 mV/s oor 'n potensiaalgebied van 1.2 V tot -0.003 V m.v.n. SWE.

Die standaard-foutgrense, by verskillende potensiale en rotasiesnelhede vir die SRR in 'n suur elektroliet, kan in Figuur 2.15 gesien word. Die data was herhaalbaar, wat dus beteken dat die voorbereidingsprosedure voldoende was vir die SRR in 'n suur elektroliet.

Vir die SRR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n suur elektroliet kan vier gebiede naamlik ewewigspotensiaal, kinetiese, gemengde en massa-oordragbeheerde gebiede waargeneem word. Beskrywing oor die gebiede kan in Hoofstuk 2 Afdeling 2.1.2.2 verkry word. Die reduksie van O_2 in 'n suur elektroliet vind volgens vergelykings 5 of 7 en 8 plaas.

Dit wil voorkom of die SRR in 'n suur elektroliet op Pd nie massa-oordragbeheerd is by lae potensiale (hoë oorpotensiale) nie aangesien daar nie 'n plato vorm waar die stroomdigtheid onafhanklik van die potensiaal is nie (Figuur 2.15). Dit was nie van nut om die eindpotensiaalgebied laer as -0.003 V te neem nie aangesien by laer potensiale H_2 -ontwikkeling 'n rol begin speel. Op Pt wil dit wel voorkom of die reaksie massa-oordragbeheerd is by lae potensiale (hoë oorpotensiale) as gevolg van die plato wat vorm. Hierdie aannames kan met Levich-analises (i teenoor $\omega^{1/2}$) bevestig word.



Figuur 2.15: LP's asook standaard-foutgrense vir die SRR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes by 0 rpm, 100 rpm, 400 rpm, 900 rpm en 2 500 rpm in 'n suur elektroliet ($C = 0.1 \text{ M HClO}_4$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ en $v = 10 \text{ mV/s}$)

By hoë potensiale (laer oorpotensiale) toon Pt hoër stroomdigtheid as Pd vir die verskillende rotasiesnelhede (Figuur 2.15) en wil dit voorkom of die reaksie baie stadiger op Pd as op Pt plaasvind aangesien 'n baie skerper toename in stroomdigtheid met potensiaal op Pt verkry is. Deur die waarnemings in ag te neem is dit moontlik dat die SRR beter elektro-katalitiese aktiwiteit vir Pt as katalisator toon aangesien meer energie benodig word vir die reaksie om op Pd plaas te vind. Hierdie aanname word deur Shao (2011:2434) en Savadogo *et al.* (2004:78) se studies ondersteun aangesien hulle voorgestel het dat ClO_4^- -anione baie sterker op Pd adsorbeer en dus veroorsaak dat laer elektro-katalitiese aktiwiteit vir Pd verkry word. Verder kan ook waargeneem word dat Pt se gemengde beheerde gebied by 'n hoër potensiaalgebied (laer oorpotensiaal) as Pd se gemengde beheerde gebied voorkom.

▪ **Aanvangspotensiale (E_s) en Beperkende Stroomdigtheid (i_b)**

Die E_s en i_b (met standaard-foutgrense) vir die SRR in 'n suur elektroliet (0.1 M HClO₄) by 0 rpm vir polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes word weergegee in Tabel 2.6 waarvan die data vanuit Figuur 2.15 verkry is.

Tabel 2.6: Opsomming van aanvangspotensiale (E_s) en beperkende stroomdigtheid (i_b) by 0 rpm op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes vir die SRR in 'n suur elektroliet (C = 0.1 M HClO₄) in die teenwoordigheid O₂ (T = 25 °C en $v = 10$ mV/s)

Katalisator	E_s (V m.v.n. SWE)	$ i_b (0.3 \text{ V m.v.n. SWE}) $ (mA/cm ²)
Pt	$0.758 \pm 8.501 \times 10^{-3}$	$0.253 \pm 5.742 \times 10^{-3}$
Pd	0.695 ± 0.011	$0.258 \pm 3.213 \times 10^{-2}$

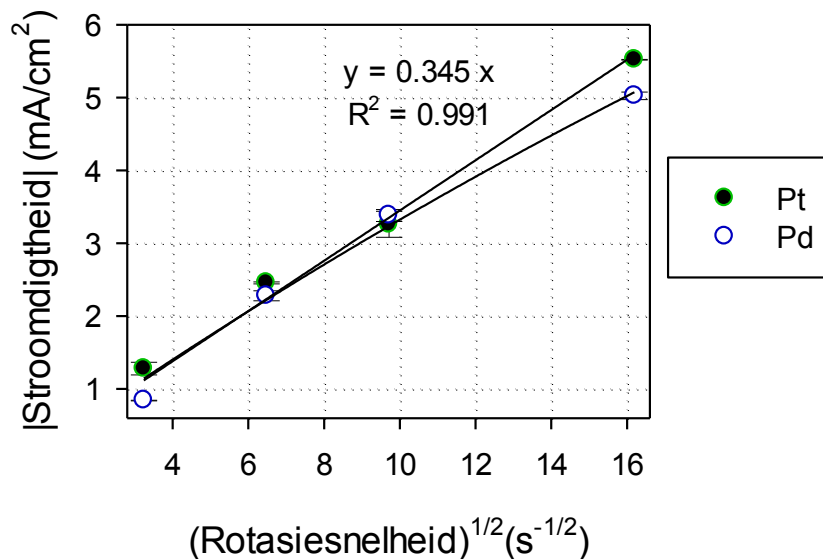
Pt het 'n hoër E_s as Pd (Tabel 2.6) getoon wat dus voorstel dat die SRR vinniger begin plaasvind op Pt as op Pd. Hierdie aanname bevestig die waarneming wat reeds in Figuur 2.15 gemaak is. Die verskil in E_s is moontlik as gevolg van die geadsorbeerde spesies se bindingsterkte op die elektrode-oppervlakke. Twee moontlike redes vir die hoër E_s kom na vore, naamlik dat die geadsorbeerde spesies (die aktiewe spesie en/of die produk) baie (i) sterker of (ii) swakker op Pd adsorbeer as op Pt. Hoe sterker die inkomende aktiewe spesies/produkte op Pd adsorbeer, hoe moeiliker is dit vir reduksie om plaas te vind aangesien die aktiewe posisies van die elektrode-oppervlak geblokkeer word, maar as die inkomende aktiewe spesies swak op die elektrode-oppervlak adsorbeer neem dit langer vir reduksie om plaas te vind. Soos reeds in Afdeling 2.3.3.2 bespreek, wil dit voorkom of die inkomende aktiewe spesies baie sterk op Pd adsorbeer en dus veroorsaak dat hoër E_s verkry is.

By 'n potensiaal van 0.3 V het Pt en Pd soortgelyke katodiese stroomdigthede getoon. Dit lyk of die SRR in 'n suur elektroliet kineties meer gunstig is op Pt as gevolg van soortgelyke stroomdigthede, maar Pt het 'n hoër E_s as Pd getoon. Dit beteken dus minder energie word benodig vir die reaksie om plaas te vind op Pt as op Pd. Dit bevestig dus die waarnemings wat reeds in Afdeling 2.3.3.2 gemaak is.

▪ **Levich- en Koutecky-Levich-analises**

- Levich-grafieke

Levich-grafieke (i teenoor $\omega^{1/2}$) asook standaard-foutgrense vir die SRR by 0.2 V op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n suur elektroliet (0.1 M HClO₄) kan in Figuur 2.16 waargeneem.



Figuur 2.16: Levich-grafieke asook standaard-foutgrense vir die SRR by 0.2 V op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n suur elektroliet (C = 0.1 M HClO₄ en T = 25 °C)

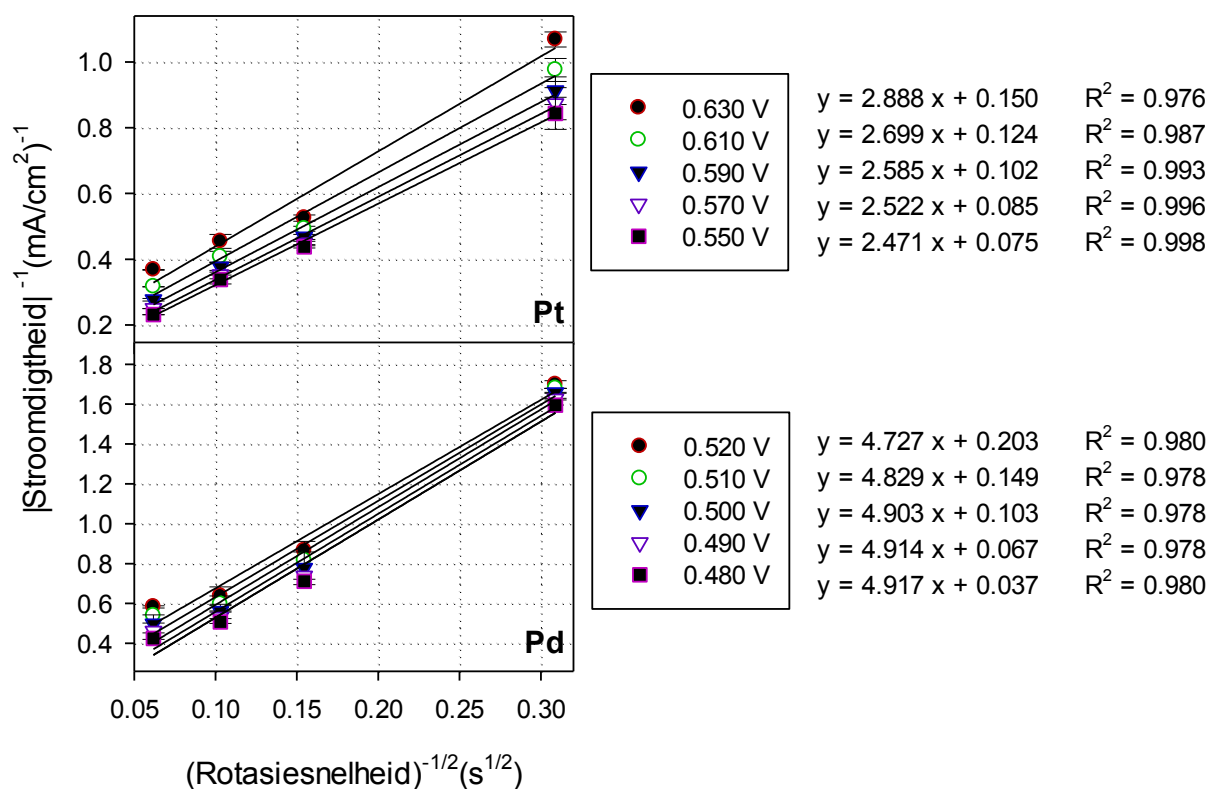
Die Levich-grafiek (Figuur 2.16) bevestig dat die SRR in 'n suur elektroliet op die polikristallyne Pd-skyfelektrode nie massa-oordragbeheerd is by lae potensiale (hoë oorpotensiale) nie aangesien daar nie 'n liniêre verhouding tussen i en $\omega^{1/2}$ bestaan nie. Dit beteken dus dat in die massa-oordragbeheerde gebied nie net massa-oordrag van molekulêre O₂ 'n rol speel nie, maar ook kinetiese komponente (byvoorbeeld elektron-oordrag). Die SRR op Pt was wel massa-oordragbeheerd as gevolg van die liniêre verband tussen i en $\omega^{1/2}$ en die lyn gaan deur die oorsprong (Figuur 2.16).

Die aantal e⁻ betrokke in die reaksie op Pt is dus op dieselfde manier bereken soos wat vroeër beskryf is vir 'n alkaliese elektroliet (Hoofstuk 2 Afdeling 2.3.2.2). Vir Pd kan die aantal e⁻ betrokke in die reaksie nie deur Levich-vergelyking bereken word nie aangesien die reaksie nie massa-oordragbeheerd was nie. Vir 0.1 M HClO₄ by 25 °C is die diffusiekoëffisiënt 1.193 x 10⁻⁵ cm²/s, kinematiese viskositeitskonstante 0.010 cm²/s en konsentrasie van opgeloste O₂ in die elektroliet 1.260 x 10⁻⁶ mol/cm³ (Shao *et al.*, 2006:10411).

Die aantal e^- betrokke vir die SRR in 'n suur elektroliet met Pt as katalisator is bereken as 2.961.

- Koutecky-Levich-grafieke

Koutecky-Levich-grafieke (i^{-1} teenoor $\omega^{-1/2}$) vir die SRR by verskeie potensiale op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n suur elektroliet (0.1 M HClO₄) kan in Figuur 2.17 waargeneem word. Al die datapunte wat vir Koutecky-Levich-grafieke gebruik is, is uit Figuur 2.15 in die gemengde beheerde gebied verkry. Die standaard-foutgrense by die



Figuur 2.17: Koutecky-Levich-grafieke, asook standaard-foutgrense vir die SRR by verskillende potensiale op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in suur elektroliet (C = 0.1 M HClO₄ en T = 25 °C)

Die parallelle lyne vir Pd (Figuur 2.17) is 'n aanduiding dat die reaksiemeganisme dieselfde bly soos die potensiaal verander, maar die reaksiemeganisme op Pt verander met potensiaal.

'n Liniêre verband bestaan tussen i^{-1} en $\omega^{-1/2}$ (Figuur 2.17) en dus kan die aantal e^- betrokke vir die SRR in 0.1 M HClO₄ op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes bereken word

(Treimer *et al.*, 2002:166). Dieselfde beginsel vir die bepaling van die aantal e^- is gevolg soos vir 'n alkaliese elektroliet verduidelik is (Hoofstuk 2 Afdeling 2.3.2.2).

Net soos in die geval van die alkaliese elektroliet word die aantal e^- betrokke tydens die reaksie in die gemengde beheerde gebied asook i_k -waardes by vyf verskillende potensiale vir Pt en Pd as katalisator weergegee in Tabel 2.7.

Tabel 2.7: Berekende aantal e^- met behulp van Koutecky-Levich-vergelyking asook i_k by vyf verskillende potensiale (oorpotensiale), in die gemengde beheerde gebied vir Pt en Pd, vir die SRR in 'n suur elektroliet

Pt				Pd			
Potensiaal (V) m.v.n. SWE	η (V) m.v.n. SWE	Aantal e^-	i_k (mA/cm ²)	Potensiaal (V) m.v.n. SWE	η (V) m.v.n. SWE	Aantal e^-	i_k (mA/cm ²)
0.630	0.599	2.970	6.653	0.520	0.709	1.814	4.921
0.610	0.619	3.177	8.078	0.510	0.719	1.776	6.707
0.590	0.639	3.318	9.785	0.500	0.729	1.750	9.747
0.570	0.659	3.400	11.723	0.490	0.739	1.745	15.015
0.550	0.679	3.471	13.387	0.480	0.749	1.744	26.954

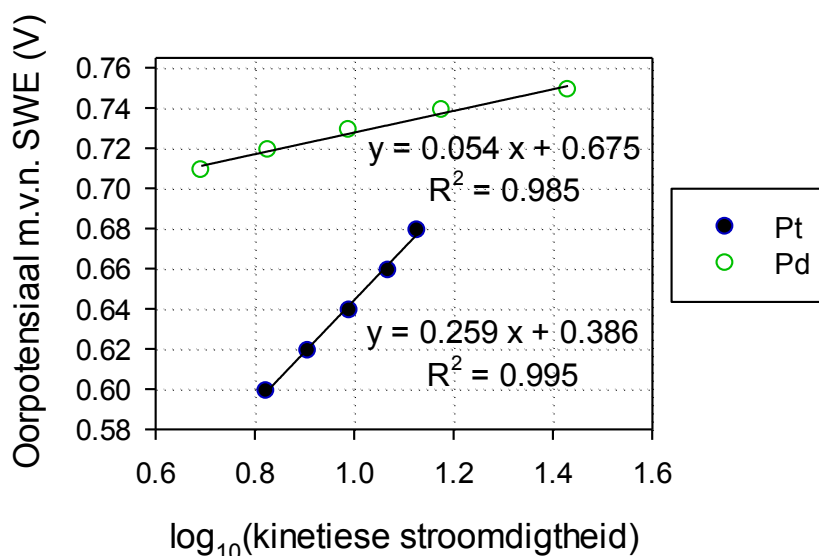
Deur die berekende aantal e^- in ag te neem word dit bevestig dat Pd se reaksiemeganisme dieselfde bly terwyl Pt se reaksiemeganisme verander met potensiaal. Soos reeds genoem, kan die SRR slegs volgens 'n 2 e^- of 4 e^- reduksieproses plaasvind. Aangesien die reaksiemeganisme op Pd dieselfde bly en die berekende aantal e^- ongeveer 2 is, kan daar met sekerheid gesê word dat die 2 e^- reduksieproses (vergelyking 7) dominant op Pd is in 0.1 M HClO₄. Hierdie stelling word deur Mustain & Prakash (2007a:A671) se studie ondersteun.

Dit wil voorkom of die SRR in 'n suur elektroliet op polikristallyne Pt volgens 'n multistapmeganisme plaasvind aangesien die waardes van n (aantal e^-) bereken deur die Koutecky-Levich-vergelyking verskil van die waarde van n bereken deur die Levich-vergelyking.

Die i_k -waardes asook die oorpotensiale wat in Tabel 2.7 weergegee is, is verder gebruik vir die Tafel-hellinganalises.

- **Tafel-hellinganalises**

Tafel-grafieke (η teenoor $\log_{10}(i_k)$), asook hulle vergelykings vir die SRR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n suur elektroliet (0.1 M HClO₄) kan in Figuur 2.18 gesien word. Die waardes van n is bereken soos reeds in Hoofstuk 2 Afdeling 2.1.2.2 bespreek is.



Figuur 2.18: Tafel-grafieke vir die SRR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n suur elektroliet (C = 0.1 M HClO₄ en T = 25 °C)

Pt en Pd het Tafel-hellings van 259 mV/dekade en 54 mV/dekade onderskeidelik gelewer. Pd se Tafel-helling waarde is naby aan literatuurwaardes, maar Pt verskil drasties. Die rede vir 'n hoër Tafel-helling vir Pt is moontlik die gebruik van 'n potensiaalgebied, vir die Koutecky-Levich analise en die daaropvolgende Tafel-stip, en die feit dat literatuur slegs 0 rpm in ag geneem het en nie al die rotasiesnelhede nie. Net soos in die geval van 'n alkaliese elektroliet word weereens slegs een Tafel-helling vir elke katalisator verkry en nie twee soos in literatuur gevind word nie. Die rede vir slegs een Tafel-helling met Pt en Pd as katalisator is reeds in Hoofstuk 2 Afdeling 2.3.2.2 bespreek.

Pt en Pd het verskillende Tafel-hellings getoon, wat dus 'n aanduiding is dat reaksiemeganisme wat op Pt optree, verskil van die reaksiemeganisme wat op Pd optree. Hierdie aanname stem ooreen met die spekulasie wat oor die reaksiemeganisme gemaak is by die berekening van die aantal e^- deur middel van Koutecky-Levich-analises.

2.4 Gevolgtrekkings

In hierdie hoofstuk is die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes vergelyk deur gebruik te maak van verskeie elektrochemiese tegnieke (SV, LP en RSE). Uit die elektrochemiese tegnieke is verskeie analyses uitgevoer naamlik:

- Vergelyking van E_s en i_b .
- Die berekening van die aantal e^- betrokke in die reaksie deur gebruik te maak van Koutecky-Levich- en Levich-analises.
- i_k -waardes is bepaal vanuit Koutecky-Levich analise wat benodig is vir Tafel-hellinganalises.

2.4.1 Alkaliiese elektroliet

Pd het beter elektro-katalitiese aktiwiteit as Pt getoon vir die SRR in 'n alkaliiese elektroliet as gevolg van soortgelyke E_s , maar Pd het hoër katodiese stroomdigtheid as Pt gelewer.

Die SRR in 'n alkaliiese elektroliet op Pt en Pd is massa-oordragbeheerd aangesien 'n plato tydens die RSE-studie gevorm het waar die stroomdigtheid onafhanklik is van die potensiaal. Uit die Levich-grafieke is bevestig dat die SRR in 'n alkaliiese elektroliet wel massa-oordragbeheerd is op Pt en Pd aangesien daar 'n liniêre verband tussen i en $\omega^{1/2}$ bestaan en die lyn deur die oorsprong gaan. Die aantal e^- betrokke in die reaksie op Pt en Pd is as 3.151 en 3.161, onderskeidelik bereken, met behulp van Levich-analises.

Uit die Koutecky-Levich-analises is gevind dat die reaksiemeganisme op Pt en Pd met potensiaal verander aangesien 'n grafiek van i^{-1} teenoor $\omega^{-1/2}$ nie parallelle lyne gelewer het nie en die aantal e^- bereken (Pt tussen 4.311 e^- en 3.865 e^- in die potensiaalgebied van -0.010 V tot -0.090 V en Pd tussen 1.696 e^- en 2.624 e^- in die potensiaalgebied van 0.070 V tot 0.010 V) verskil met potensiaal. Dit het dus voorgekom of die $4e^-$ reduksieproses dominant is op Pt. Die berekende aantal e^- vir Pt en Pd verskil van mekaar wat 'n aanduiding is dat die reaksiemeganisme wat op Pt en Pd voorkom van mekaar verskil. Die SRR in 'n alkaliiese elektroliet op Pt en Pd vind volgens 'n multistap-meganisme plaas, aangesien die berekende waardes van n deur Koutecky-Levich-analises verskil van die berekende waarde van n deur Levich-analises. Uit die Koutecky-Levich-analises is die i_k -waardes by vyf verskillende potensiale bepaal wat dus verder gebruik is vir die Tafel-hellinganalises.

Tafel-hellings van 188 mV/dekade en 57 mV/dekade is vir Pt en Pd onderskeidelik verkry in dieselfde potensiaalgebied waar Koutecky-Levich-analises uitgevoer is. Die verskillende Tafel-hellings het bevestig dat die reaksiemeganisme wat op Pt en Pd voorkom wel van mekaar verskil.

2.4.2 Suur elektroliet

Eerstens in E_s en i_b vir Pt en Pd by 0 rpm vergelyk om vas te stel watter katalisator beter elektro-katalitiese aktiwiteit toon. Daar is gevind dat Pt beter elektro-katalitiese aktiwiteit teenoor Pd toon vir die SRR in 'n suur elektroliet as gevolg van soortgelyke stroomdigthede, maar Pt het 'n hoër E_s as Pd getoon.

Die SRR in 'n suur elektroliet op Pd is nie massa-oordragbeheerd by lae potensiale (hoë oorpotensiale) nie aangesien daar nie 'n diffusieplato tydens die RSE-studie gevorm het nie en uit die Levich-analises is gevind dat daar nie 'n liniêre verband tussen i en $\omega^{1/2}$ ontstaan nie. Die reaksie op Pt is wel massa-oordragbeheerd aangesien daar 'n diffusieplato en 'n liniêre verband tussen i en $\omega^{1/2}$ bestaan. Aangesien die SRR nie massa-oordragbeheerd is op Pd nie, is die aantal e^- betrokke in die reaksie nie deur Levich-analises bereken nie terwyl die aantal e^- vir Pt bereken is as 2.961 met behulp van Levich-analises.

Daar is verder vasgestel dat die reaksiemeganisme op Pt en Pd van mekaar verskil aangesien die berekende aantal e^- vanuit die Koutecky-Levich-analises verskillend was en verskillende Tafel-hellings (Pt: 259 mV/dekade en Pd: 54 mV/dek) is verkry. Uit die Koutecky-Levich-analises is gevind dat die meganisme op Pt met potensiaal verskil aangesien 'n grafiek van i^{-1} teenoor $\omega^{-1/2}$ in die potensiaalgebied van 0.630 V tot 0.550 V nie parallelle lyne gelewer het nie en die berekende aantal e^- met behulp van Koutecky-Levich-analises verskil met potensiaal. Dit wil ook voorkom of die SRR in 'n suur elektroliet op Pt volgens 'n multistap-meganisme plaasvind aangesien die aantal e^- bereken deur Koutecky-Levich-analises verskil van die aantal e^- bereken deur die Levich-analises. Pd het wel parallelle lyne gelewer en die berekende aantal e^- het konstant gebly in die potensiaalgebied van 0.520 V tot 0.480 V. Die reaksiemeganisme op Pd bly dus dieselfde en verander nie met potensiaal soos in die geval van Pt nie. Verder is i_k -waardes uit die Koutecky-Levich-analises bereken wat benodig was vir Tafel-hellinganalises.

Die studie was slegs 'n vergelykende studie tussen Pt en Pd en dus is die reaksiemeganisme nie dieper bestudeer nie.

Deur die bogenoemde resultate in ag te neem, kan die volgende gevolgtrekkings derhalwe gemaak word:

- Pd toon beter elektro-katalitiese aktiwiteit as Pt vir die SRR in 'n alkaliese elektroliet, maar Pt toon beter aktiwiteit as Pd in 'n suur elektroliet.
- Vir beide suur en alkaliese elektroliete wil dit voorkom of die reaksiemeganisme op Pt en Pd van mekaar verskil.
- In 'n suur elektroliet lyk dit of Pd nie geskik is vir brandstofselle nie, maar eerder vir die produksie van H_2O_2 in industrieë aangesien die $2 e^-$ -proses dominant is op Pd.

HOOFSTUK 3: HOOFSTUK 3:

ETANOL-OKSIDASIEREAKSIE (EOR) ETANOL-OKSIDASIEREAKSIE (EOR)

3.1 Literatuur

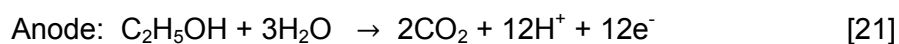
3.1.1 Inleiding

Die oksidasie van klein organiese molekules op Pt en ander edelmetaal-oppervlakke is die onderwerp van talle ondersoekte die laaste paar jare. Die studie het belangstelling gewek as gevolg van die belofte wat organiese brandstowwe as potensiële energiebron inhou (Zerihun & Gründler, 1998:57).

Volgens Iwasita (2002:3663) is metanol die organiese molekule wat al die intensiefste ondersoek is, aangesien metanol redelik maklik is om elektrochemies na CO_2 te oksideer. Etanol het die laaste paar jaar al hoe meer belangstelling gewek aangesien etanol meer voordele as metanol bied. Etanol is minder giftig as metanol (Lai & Koper, 2009:10446), dit is herwinbaar (Kutz *et al.*, 2011:181) en kan maklik deur die fermentasie van suiker-bevattende roumateriale geproduseer word (Wang *et al.*, 2009:1672). Etanol het dus die potensiaal om metanol te vervang. Die elektro-oksidasiereaksie van etanol word veral vir direkte alkoholbrandstofselle (DABS's) gebruik.

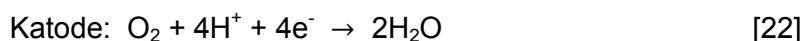
Direkte etanolbrandstofselle (DEBS's) is elektrochemiese toestelle wat chemiese energie, wat in etanol gestoor word, direk omskakel na elektriese energie (Liang *et al.*, 2009:2203). Volgens Wakabayashi *et al.* (2002:E62) toon DABS's groot belofte as primêre kragbron vir voertuie en vervoerbare toestelle aangesien vloeibare brandstowwe gebruik kan word wat makliker is om te aan te vul, stoor (Yu & Scott, 2005:91), hanteer en te vervoer in vergelyking met H_2 (Antolini & Gonzalez, 2010:3431). Figuur 2.1 in Hoofstuk 2 Afdeling 2.1.1 is 'n skematiese voorstelling van die werking van DEBS'e.

Die waterige etanol-oplossing word na die anode gevoer waar etanol geoksideer word om CO_2 te produseer en e^- en H^+ vry te stel. Hierdie reaksie staan as die etanol-oksidasiereaksie (EOR) bekend.



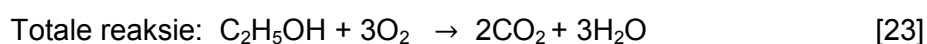
$$E^0 = 0.100 \text{ V m.v.n. SWE}$$

Die H^+ migreer deur die protonuitruilmembraan na die katode terwyl die e^- deur 'n eksterne stroombaan na die katode beweeg. Die e^- en H^+ reageer met 'n oksidant (lug of O_2) by die katode en produseer H_2O . Die reaksie by die katode is reeds volledig in Hoofstuk 2 Afdeling 2.1.1 bespreek.



$$E^0 = 1.229 \text{ V m.v.n. SWE}$$

Die algehele reaksie van DEBS's kan dus as volg voorgestel word:



DEBS's kan in twee groepe verdeel word, naamlik suur en alkaliese tipe DEBS's. Die elektro-oksidatie van etanol in 'n alkaliese elektroliet is nog nie so intensief ondersoek soos in 'n suur elektroliet nie aangesien CO_2 wat tydens die reaksie geproduseer word met OH^- in die elektroliet kan reageer en aanleiding gee tot die vorming van karbonate of bikarbonate ($\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$) (Antolini & Gonzalez, 2010:3440) wat dus die deaktivering van die elektroliet tot gevolg het oor 'n tydperk (Lai & Koper, 2009:10446). Die afgelope paar jare het die EOR in 'n alkaliese elektroliet al hoe meer belangstelling gewek as gevolg van nuwe tegnieke wat ontwikkel is om die opgeloste CO_2 uit die elektroliet te verwyder voordat dit met OH^- reageer en $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ vorm (Lai & Koper, 2009:10446).

In 'n suur elektroliet is die elektrode-materiaal beperk aangesien slegs 'n beperkte hoeveelheid stabiel is in 'n suur elektroliet (Lai *et al.*, 2010:92). 'n Voordeel vir die gebruik van 'n alkaliese elektroliet is die moontlikheid om nie-edelmetale as katalisatore te gebruik (Antolini & Gonzalez, 2010:3432) aangesien die reaksie in 'n alkaliese elektroliet by laer oorpotensiale plaasvind en dit verlaag dus oppervlakvergiftiging van CO spesies. Oor die algemeen word Pt as anodekatalisator vir die EOR in brandstofselle gebruik, maar die probleem met die gebruik van Pt is dat 'n groot hoeveelheid Pt benodig word vir die effektiewe werking van DEBS's (Liang *et al.*, 2009:2203). Dit is nie koste-effektief om skoon Pt as katalisator te gebruik nie en dus om die werking van DEBS's meer koste-effektief te maak, moet goedkoper elektro-katalisatore as Pt vir die EOR bestudeer word (Gupta *et al.*, 2004:169) om vas te stel of goedkoper elektro-katalisatore beter elektro-katalitiese aktiwiteit toon as Pt. 'n Elektro-katalisator wat die afgelope paar jare vir die EOR ondersoek word, is

Pd aangesien dit heelwat goedkoper is as Pt (soos in Hoofstuk 2 Afdeling 2.1.1 Figuur 2.2 gesien kan word) en as gevolg van Pd se unieke bestandheid teen oppervlakvergiftiging (Liu *et al.*, 2007:2334). Volgens Liu *et al.* (2007) toon Pd beter elektro-katalitiese aktiwiteit as Pt vir die EOR in 'n alkaliese elektroliet, maar Pd toon geen aktiwiteit vir die EOR in 'n suur elektroliet nie. Cui *et al.* (2009:15639) se studie het ook getoon dat Pd geen aktiwiteit in 'n suur elektroliet toon nie.

Dit is belangrik om die moontlike meganismes wat tydens EOR optree in gedagte te hou, want uit die verskillende reaksiemeganismes kan vasgestel word watter reaksiemeganisme oor die algemeen in brandstofselle verkies word.

3.1.2 Reaksiemeganismes vir die EOR by die anode van brandstofselle

Tydens die EOR kom verskeie etanol-oksidasieweë gelyktydig voor en lewer dikwels ongewenste produkte en lanklewende intermediêre soos CO, asetaldehyd (CH_3CHO) en asynsuur (CH_3COOH) (Kutz *et al.*, 2011:181).

Die algemeenste reaksiemeganisme vir die EOR word in Diagram 3.1 voorgestel (Lai & Koper, 2009:10446):

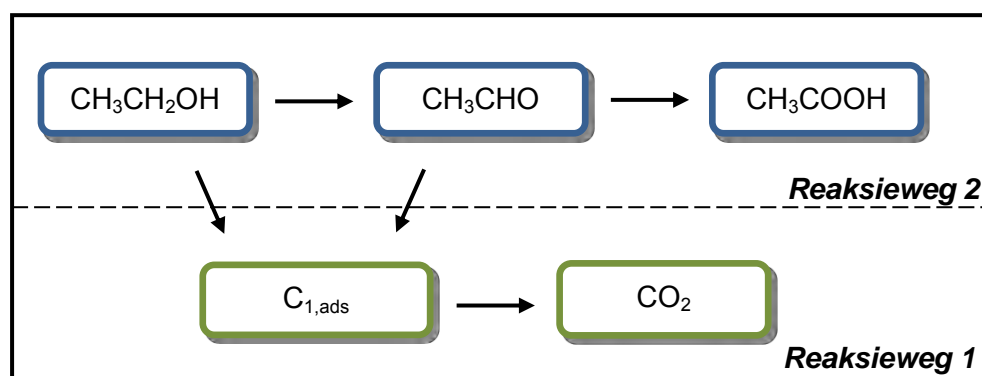


Diagram 3.1: Schematiese voorstelling van die reaksiemeganisme vir die EOR

In reaksieweg 2 bly die koolstof-koolstof-binding van etanol behoue, maar tydens reaksieweg 1 breek die koolstof-koolstof-binding van etanol en asetaldehyd (Lai *et al.*, 2010:102).

Reaksieweg 2 word etanol na asetaldehyd en asynsuur geoksideer deur slegs $4 e^-$ oor te dra in die proses (Lai & Koper, 2009:10446). Asynsuur kan nie verder geoksideer word nie en lei dus tot 'n doodloop in die reaksieweg (Kutz *et al.*, 2011:181). Hierdie reaksieweg is hoofsaaklik dominant op Pt in die teenwoordigheid van sterk adsorberende anione soos fosfate (Lai *et al.*, 2010:103).

Tydens reaksieweg 1 kom twee effekte met betrekking tot die C-C-bindingsbreking voor naamlik (Sun *et al.*, 2009:12):

- *Positiewe effek op die reaksie:* Dit voorsien $C_{1,ads}$ -spesies (CO , CH_x) wat vir verdere oksidasie na CO_2 benodig word.
- *Negatiewe effek op die reaksie:* Dieselfde spesies kan die aktiewe posisies van die oppervlak blokkeer sodat verdere reaksie nie kan plaasvind nie. Die geadsorbeerde CO kan aanleiding gee tot die vergiftiging van die katalisator (Yu & Scott, 2005:91, Zerihun & Gründler, 1998:57) en kan ook aanleiding gee tot die uiteindelijke vervanging van die katalisator.

In 'n suur elektroliet is CO_{ads} die oorheersende spesie by $E < 0.5$ V m.v.n. Ag/AgCl, maar deur die potensiaal te verhoog na $E > 0.5$ V m.v.n. Ag/AgCl veroorsaak dit die verwydering van CO en die adsorpsie van asetaat-anione (Kutz *et al.*, 2011:181). 'n Verdere oplossing vir die vergiftigingprobleem is om 'n alkaliese elektroliet te gebruik (Yu & Scott, 2005:91) aangesien CH_x en CO by laer oorpotensiale geoksideer word in 'n alkaliese elektroliet as in 'n suur elektroliet en dit versterk dus die selektiwiteit ten gunste van reaksieweg 1 (Lai *et al.*, 2010:103). Volledige oksidasie na CO_2 voorsien 'n hoë opbrengs van $12 e^-$ (Kutz *et al.*, 2011:181). Hierdie reaksieweg is hoofsaaklik merkbaar op Pt in die teenwoordigheid van swak adsorberende anione soos ClO_4^- en OH^- (Lai *et al.*, 2010:103). In brandstofselle word reaksieweg 1 verkies.

Om die C-C-binding vir die totale oksidasie na CO_2 te breek, is 'n groot probleem vir die EOR (Antolini, 2007:2). Nie alle katalisatore is in staat om die C-C-binding in etanol en asetaldehyd te breek nie. Volgens Sun *et al.* (2009:12) is die hoofparameter wat die C-C-bindingbreking vir die EOR affekteer temperatuur, aangesien die vorming van onvolledige oksidasieprodukte (C_2 -produkte), wat dominant is by kamertemperatuur, aansienlik verminder met toename in temperatuur. Die stroomeffektiwiteit vir CO_2 vorming neem drasties toe met toename in temperatuur tot en met 45% (Sun *et al.*, 2009:12).

3.1.3 Kinetiese analises

Soos reeds in Hoofstuk 2 genoem, is die algemeenste elektrochemiese tegnieke SV, LP en RSE vir die bepaling van elektro-katalitiese aktiwiteit van katalisatore. Uit die tegnieke kan verskeie analises gedoen word soos reeds volledig in Hoofstuk 2 Afdeling 2.1.2 geformuleer is.

In literatuur word die elektro-katalitiese aktiwiteit op katalisatore vir die EOR bepaal deur E_s , E_p en i_p te vergelyk, asook die bestudering van E_a (Su *et al.*, 2009:295, Wang *et al.*, 2009:1672, Xie *et al.*, 2011:882). Nog geen studies tot op hede het Koutecky-Levich-, Levich- en i_k -analises vir die EOR vir polikristallyne Pt en Pd ondersoek nie. Hayes *et al.* (2008:41) het 'n RSE-studie gedoen op polikristallyne Pt, maar het 'n afname in stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid verkry. Laing *et al.* (2009:2207) het Tafel-hellings by 0 rpm vir die EOR in 'n alkaliese elektroliet met Pd as katalisator gerapporteer. Uit Laing *et al.* (2009:2207) se studie was vasgestel dat die reaksiemeganisme wat op Pd optree tydens die EOR in 'n alkaliese elektroliet baie kompleks is en met potensiaal verander aangesien meer as een Tafel-helling (130 mV/dekade en 250 mV/dekade) verkry is.

3.1.4 Fokus van die hoofstuk

Die hooffokus vir die hoofstuk is die feit dat dit dien as voorbereiding vir die SOR. Vir die EOR en die SOR kom verskillende intermediêre spesies voor en beide reaksies se reaksiemeganismes is baie kompleks. Dus sal die EOR as goeie voorbereiding vir die SOR dien.

Polikristallyne Pt en Pd word met mekaar vergelyk deur middel van verskillende elektrochemiese tegnieke, naamlik SV, LP en RSE. Met die elektrochemiese tegnieke kan verskillende analises uitgevoer word ten einde die sukses van hierdie vergelyking te bepaal. Die analises is as volg:

- Die vergelyking van E_s , E_b/E_p en i_b/i_p .
- Die bepaling van die aantal e^- betrokke in die reaksie deur gebruik te maak van die Koutecky-Levich- en Levich-analises.
- Berekening van i_k vanuit Koutecky-Levich-analises.
- Bepaling van Tafel-hellings.

Die bogenoemde analises is volledig bespreek in Hoofstuk 2 Afdeling 2.1.2. Indien daar nie 'n toename in stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid verkry word nie, soos in die geval van Hayes *et al.* (2008:41) se studie, kan van die bogenoemde analises (Koutecky-Levich- en Levich-analises) nie uitgevoer word nie. As dit die geval is, word polikristallyne Pt en Pd ook vergelyk deur middel van E_a .

3.2 Eksperimenteel

3.2.1 Elektrochemiese opstelling

Die opstelling van die elektrochemiese eksperimente is reeds in Hoofstuk 2 Afdeling 2.2.1 geïllustreer.

Tydens die EOR is versadigde kalomel (vervaardiger: Radiometer analytical) in plaas van versadigde Ag/AgCl as verwysingselektrode gebruik. Die afwykingspotensiaal vir versadigde kalomel is 0.241 V m.v.n. SWE. Die elektrochemiese opstelling het verder dieselfde gebly soos in Hoofstuk 2 Afdeling 2.2.1 geformuleer.

3.2.2 Voorbereidingsprosedures

▪ Polering van werkselektrode

Die polering van die werkselektrode is reeds in Hoofstuk 2 Afdeling 2.2.3 verduidelik.

▪ Elektrochemiese prosedure

Verskeie elektrochemiese tegnieke is getoets vir die voorbereidingsprosedure vir die werkselektrode, maar die tegniek wat die beste herhaalbaarheid gelewer het vir beide polikristallyne Pt en Pd vir die EOR in beide alkaliese en suur elektroliet was slegs SVG. Diagram 3.2 toon die kondisies waaronder SVG uitgevoer is. Die prosedure is volledig in Hoofstuk 2 Afdeling 2.2.3 bespreek.

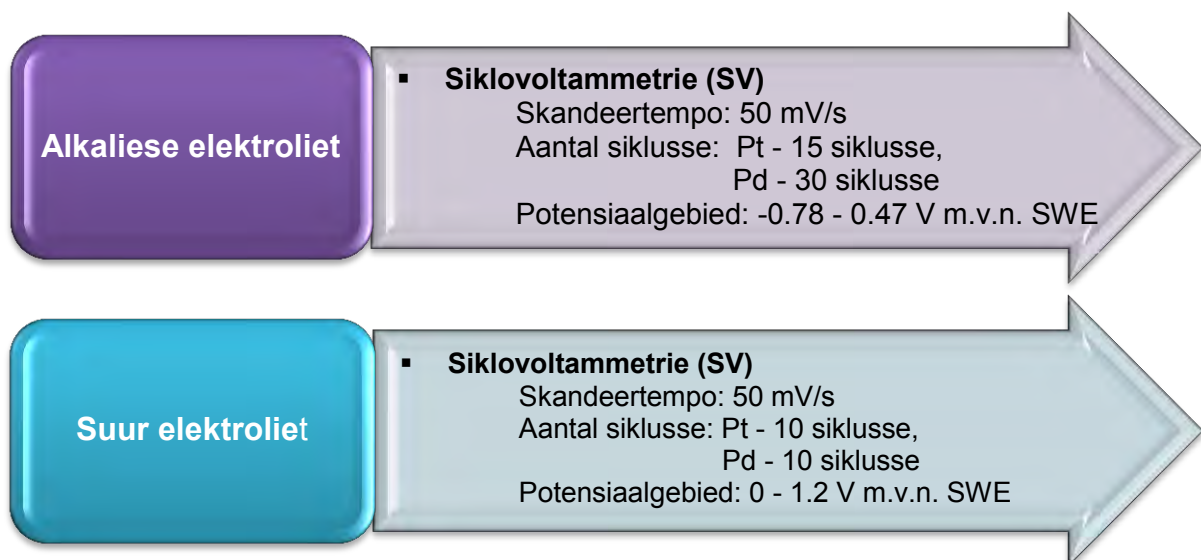


Diagram 3.2: Kondisies van die elektrochemiese prosedure vir die voorbereiding van die werkselektrode vir die EOR in beide suur en alkaliese elektroliete ($T = 25^{\circ}\text{C}$)

3.2.3 Elektrochemiese eksperimente

'n Opsomming van die elektrochemiese eksperimente vir die EOR in 'n suur en alkaliese elektroliete word in Tabel 3.1 weergegee.

Tabel 3.1: Opsomming van elektrochemiese eksperimente vir die EOR in 'n alkaliese en suur elektroliete

Reaksie	Medium	Elektroliet	Skyf	Potensiaalgebied (m.v.n. SWE)
Etanol- oksidasiereaksie (EOR)	Suur	0.1 M HClO ₄ + 1 M EtOH	Pt Pd	-0.003 V – 1.4 V
	Alkalies	0.1 M KOH + 1 M EtOH Of 1 M KOH + 1 M EtOH	Pt Pd	-0.78 V – 0.47 V

Voor enige elektrochemiese eksperiment uitgevoer is, is die voorbereidingsprosedure vir die werkselektrode uitgevoer (Hoofstuk 3 Afdeling 3.2.2) en Tabel 3.1 se elektroliete is versadig met N₂ vir 20 minute sodat enige O₂ uit die elektroliet verplaas kan word.

3.2.3.1 Siklovolttammetrie (SV-) eksperimente

Skandering geskied oor die potensiaalgebied soos in Tabel 3.1 uiteengesit met 'n skandeertempo van 10 mV/s. Die werkselektrode is nie geroteer nie en die eksperimente is by 25 °C en atmosferiese druk uitgevoer.

3.2.3.2 Liniêre polarisasie (LP-) eksperimente by verskillende rotasiesnelhede

Skandering geskied oor die potensiaalgebied soos in Tabel 3.1 uiteengesit met 'n skandeertempo van 10 mV/s. Die werkselektrode is teen 0 rpm, 100 rpm, 900 rpm en 1 600 rpm geroteer. Die eksperimente is by 25 °C en atmosferiese druk uitgevoer.

3.3 Resultate en Bespreking

3.3.1 Voorbereidingsprosedure

HClO₄ is weereens as suur elektroliet vir die voorbereidingsprosedure van die werkselektrode gebruik. Die rede hiervoor is reeds in Hoofstuk 2 Afdeling 2.3.1 bespreek.

Verskeie voorbereidingsprosedures is vir die werkselektrodes getoets vir die EOR in beide suur en alkaliese elektroliete. Eerstens is dieselfde voorbereidingsprosedures as wat vir die SRR gebruik is, gevolg, maar die metode het nie herhaalbare resultate gelewer nie.

Die beste voorbereidingsprosedure wat vir die werkselektrode vir die EOR in alkaliese en suur elektroliet gevind is, was slegs SVG'e. SVG'e is uitgevoer tot 'n stabiele en skoon SVG op die Pt- en Pd-skyfelektrode verkry is. In 'n alkaliese elektroliet is 15 en 30 siklusse vir Pt en Pd as katalisatore, onderskeidelik, uitgevoer. Die rede vir die aantal siklusse is as gevolg van die feit dat Pt by ongeveer 13 siklusse stabiliseer, maar Pd stabiliseer eers by ongeveer 28 siklusse in 'n alkaliese elektroliet. 'n Moontlike rede vir die verskil in siklusse is as gevolg van die intermediêre spesies/produkte wat vorm tydens die EOR in 'n alkaliese elektroliet wat baie meer stabiel is op Pd as op Pt en dus is die verwydering van die spesies baie moeiliker. In 'n suur elektroliet stabiliseer die siklusse vir Pt en Pd by ongeveer 8 siklusse en dus is slegs 10 siklusse op Pt en Pd in suur elektroliet uitgevoer.

3.3.2 Alkaliese elektroliet

3.3.2.1 Siklovoltammetrie (SV)

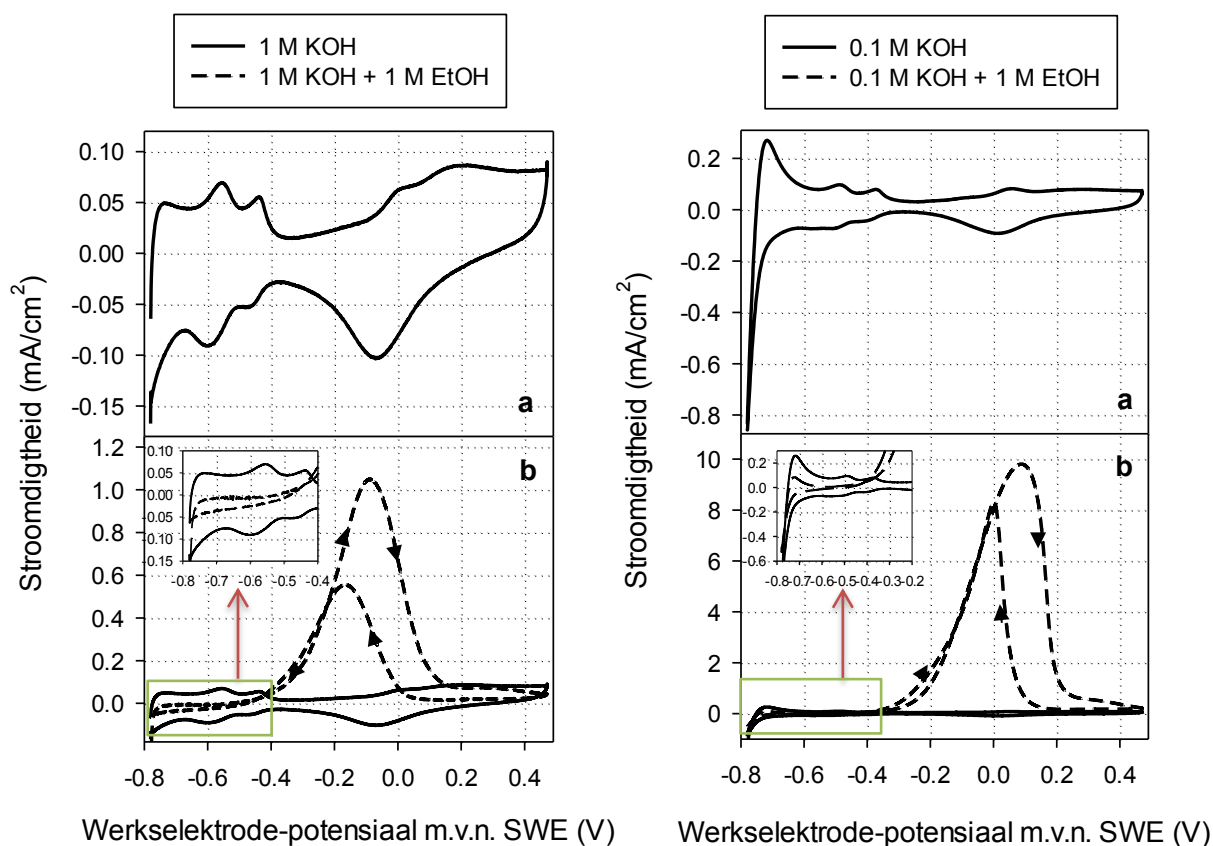
Verskillende KOH-konsentrasies is in die teenwoordigheid van 1 M EtOH bestudeer aangesien die KOH-konsentrasie in die teenwoordigheid van 1 M EtOH 'n invloed op die reaksiekinetika het (Liang *et al.*, 2009:2206). Dus is 0.1 M KOH en 1 M KOH in die teenwoordigheid van 1 M EtOH bestudeer om vas te stel wat die invloed van verskillende konsentrasies KOH in die teenwoordigheid van 1 M EtOH is.

▪ Platinum (Pt)

Die SVG-siklus op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 1 M KOH in die afwesigheid en teenwoordigheid van 1 M EtOH word in Figuur 3.1a en b, onderskeidelik, weergegee. Figuur 3.2a en b toon die SVG-siklus op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 0.1 M KOH in die afwesigheid en teenwoordigheid, onderskeidelik, van 1 M EtOH. Voor SVG'e uitgevoer is, is die voorbereidingsprosedures vir die werkselektrode uitgevoer (Hoofstuk 3 Afdeling 3.2.2).

'n Volledige beskrywing van die SVG'e in die afwesigheid van EtOH (Figuur 3.1a en 3.2a) kan in Hoofstuk 2 Afdeling 2.3.2.1 verkry word. Deur die SVG'e in die afwesigheid van EtOH te vergelyk, word waargeneem dat die desorpsie van H₂ afneem met toenemende KOH-konsentrasies (Figuur 3.1a en 3.2a). Dit is moontlik as gevolg van die hoër konsentrasie OH⁻ wat die aktiewe posisies van die elektrode-oppervlak blokkeer en dus veroorsaak dat desorpsie van H₂ in 1 M KOH afneem (Liang *et al.*, 2009:2206).

Die soliede lyn in Figuur 3.1b en 3.2b verwys na SVG-siklus op Pt in 1 M KOH en 0.1 M KOH, onderskeidelik, in die afwesigheid van 1 M EtOH. Deur die SVG-siklusse te vergelyk in die afwesigheid en die teenwoordigheid van 1 M EtOH kan 'n duidelike etanol-oksidasiepiek in die teenwoordigheid van 1 M EtOH waargeneem word.



Figuur 3.1: (a) SVG op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 1 M KOH (b) SVG vir die EOR op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 1 M KOH + 1 M EtOH-oplossing ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en $v = 10\text{ mV/s}$)

Figuur 3.2: (a) SVG op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 0.1 M KOH (b) SVG vir die EOR op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 0.1 M KOH + 1 M EtOH-oplossing ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en $v = 10\text{ mV/s}$)

Slegs anodiese pieke is tydens die voorwaartse en terugwaartse skandering in die teenwoordigheid van 1 M EtOH waargeneem (Figuur 3.1b en 3.2b). Dit dui aan dat die EOR in 'n alkaliese elektroliet 'n onomkeerbare reaksie is wat deur verskillende intermediêre stappe plaasvind (Khan *et al.*, 2008:810).

In die teenwoordigheid van 1 M EtOH word die H_2 -desorpsiegebied onderdruk soos in Figuur 3.1b en 3.2b waargeneem kan word. Volgens Liang *et al.*, (2009:2204) kan die

onderdrukking van die piek, in die H₂-desorpsiegebied, aan dissosiatiewe adsorpsie van etanol in die lae potensiaalgebied toegeskryf.

Die anodiese piek tydens die voorwaartse skandering kan met die oksidasie van geadsorbeerde etanolmolekules (Wang *et al.*, 2009:1673) en die oksidasie van intermediêre organiese spesies (Prabhuram & Manoharan, 1998:60) geassosieer word (Figuur 3.1b en 3.2b). Die stroomdigtheid van die anodiese piek in Figuur 3.1b en 3.2b tydens die voorwaartse skandering neem toe soos die potensiaal meer positief raak, maar bereik 'n maksimum stroomdigtheid en begin dan afneem soos die potensiaal meer positief raak. Die afname in stroomdigtheid was moontlik as gevolg van oppervlak-oksidasie wat by hoër potensiale begin plaasvind en die aktiewe posisies van die elektrode-oppervlak blokkeer wat dus verdere adsorpsie van etanol op die elektrode-oppervlak verhoed (Lai & Koper, 2009:10447, Liang *et al.*, 2009:2205, Prabhuram & Manoharan, 1998:57). Hierdie aanname word bevestig deur die SVG'e in die afwesigheid en teenwoordigheid van etanol te vergelyk aangesien die E_s van die vorming van PtO (Figuur 3.1a en 3.2b) ooreenstem met die potensiaal waar die EOR geïnhibeer word (Figuur 3.1b en 3.2b). Tydens die terugwaartse skandering word die oppervlak-oksied eers gereduseer waarna verdere oksidasie plaasvind totdat die potensiaal te negatief raak en 'n afname in stroomdigtheid tot gevolg het (Figuur 3.1b en 3.2b). Hierdie oksidasiepiek kan met die verwydering van koolstofbevattende spesies wat nie volledig in die voorwaartse skandering geoksideer is nie, geassosieer word (Wang *et al.*, 2009:1674).

Tydens die voorwaartse skandering was die E_s van die etanol oksidasie meer negatief (0.1 M KOH: -0.198 V en 1 M KOH: -0.507 V) soos die KOH-konsentrasie toeneem in die teenwoordigheid van 1 M EtOH, maar die E_p (0.1 M KOH: 0.088 V en 1 M KOH: -0.106 V) en stroomdigtheid (0.1 M KOH: 9.802 mA/cm² en 1 M KOH: 1.960 mA/cm²) neem af met toename in KOH-konsentrasie. Die negatiewe skuif van die E_s met toename in KOH-konsentrasie in die teenwoordigheid van 1 M EtOH is voordelig vir die EOR (Liang *et al.*, 2009:2206) aangesien hoër konsentrasies KOH makliker elektrochemies geoksideer word. Die rede vir die negatiewe skuif kan wees as gevolg van meer OH⁻-spesies wat by hoër konsentrasies KOH teenwoordig is (Li *et al.*, 2009:390). Die afname in stroomdigtheid met toename in KOH-konsentrasie in die teenwoordigheid van 1 M EtOH kan wees as gevolg van die adsorpsie van OH⁻ spesies wat dominant is op die elektrode-oppervlak en dus die elektrode-oppervlak blokkeer sodat verdere adsorpsie van etanol op die elektrode-oppervlak nie kan plaasvind nie (Liang *et al.*, 2009:2206).

Die anodiese piek tydens die terugwaartse skandering se E_s skuif meer negatief (0.1 M KOH: 0.088 V en 1 M KOH: 0.021 V) en die stroomdigtheid neem af (0.1 M KOH:

8.283 mA/cm² en 1 M KOH: 0.556 mA/cm²) soos KOH-konsentrasie toeneem in die teenwoordigheid van 1 M EtOH. Aangesien die E_s meer negatief is in 1 M KOH as in 0.1 M KOH tydens die terugwaartse skandering in die teenwoordigheid van 1 M EtOH, is dit moontlik dat die geadsorbeerde spesies op die elektrode-oppervlak meer stabiel is in 1 M KOH en dit kan dus verdere oksidasie van spesies inhibeer en aanleiding gee tot 'n afname in stroomdigtheid. 'n Verdere rede vir die laer stroomdigtheid tydens die terugwaartse skandering in 1 M KOH in die teenwoordigheid van 1 M EtOH kan wees dat die potensiaal te negatief raak sodat verdere oksidasie nie kan plaasvind nie (Lai & Koper, 2009:10447), en 'n afname in stroomdigtheid word verkry.

Pt het die hoogste stroomdigtheid in 0.1 M KOH as 1 M KOH in die teenwoordigheid van 1 M EtOH gelewer. Dit kom dus voor of die reaksie kineties meer gunstig is in 0.1 M KOH in die teenwoordigheid van 1 M EtOH op Pt. Die probleem met 0.1 M KOH in die teenwoordigheid van 1 M EtOH is dat herhaalbaarheid baie swak was. Hierdie waarneming kan in Bylaag A Figuur A.1 waargeneem word. Goeie herhaalbaarheid is in 1 M KOH in die teenwoordigheid 1 M EtOH verkry en dus is daar besluit om eerder 1 M KOH in die teenwoordigheid van 1 M EtOH vir hierdie studie te gebruik.

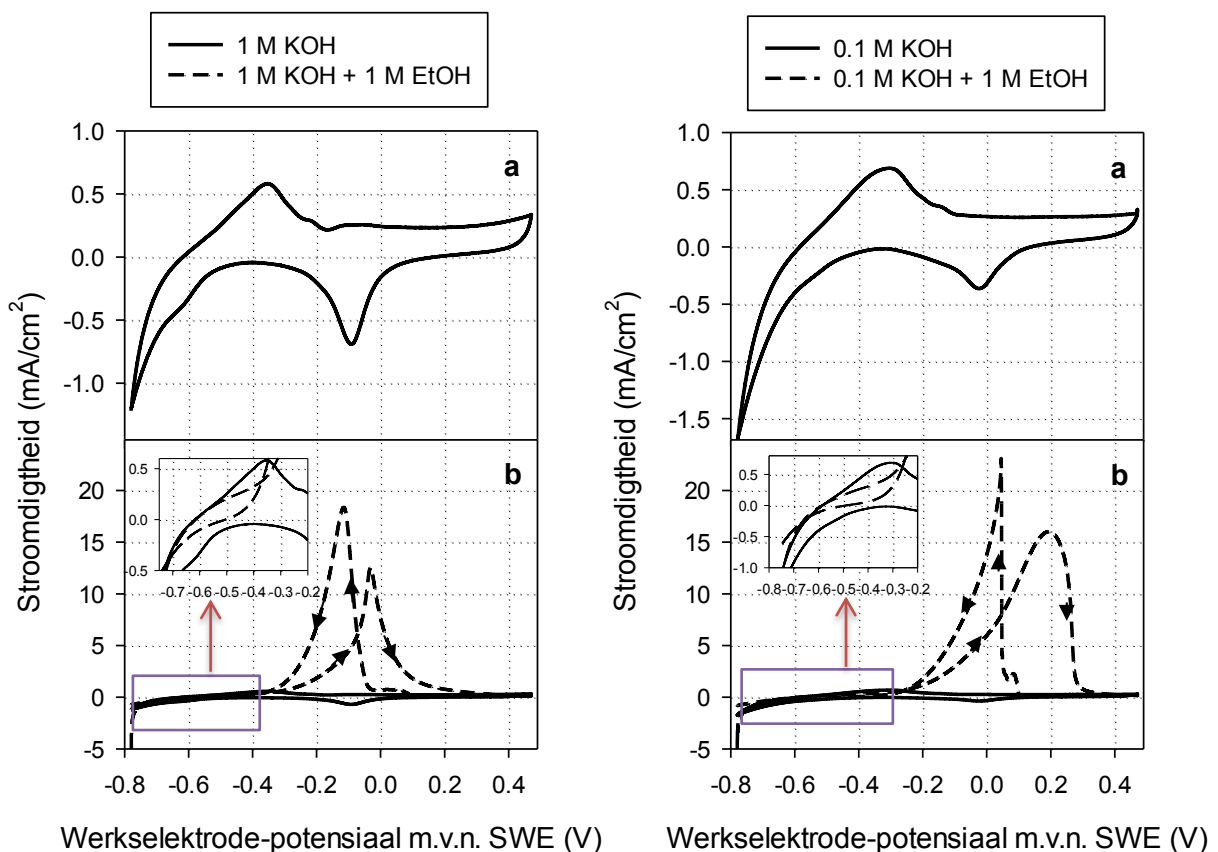
▪ **Palladium (Pd)**

Die SVG-siklus op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 1 M KOH in die afwesigheid en teenwoordigheid van 1 M EtOH kan in Figuur 3.3a en b, onderskeidelik, waargeneem word. Figuur 3.4a en b toon die SVG-siklus op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 0.1 M KOH in die afwesigheid en teenwoordigheid van 1 M EtOH, onderskeidelik. Voor enige SVG'e uitgevoer is, is die voorbereidingsprosedures vir die werkselektrode uitgevoer (Hoofstuk 3 Afdeling 3.2.2).

'n Volledige beskrywing van die SVG in die afwesigheid van etanol (Figuur 3.3a en 3.4a) kan in Hoofstuk 2 Afdeling 2.3.2.1 verkry word. Soos in die geval van Pt neem die H₂-desorpsiegebied se stroomdigtheid af. Die moontlike rede vir hierdie waarneming is reeds vir Pt bespreek.

Die soliede lyn in Figuur 3.3b en 3.4b verwys na die SVG in 1 M KOH en 0.1 M KOH, onderskeidelik, in die afwesigheid van 1 M EtOH. Deur die SVG'e te vergelyk in die afwesigheid en die teenwoordigheid van 1 M EtOH kan 'n duidelike etanol-oksidasiepiek waargeneem word in die teenwoordigheid van 1 M EtOH vir die Pd-katalisator. Die SVG'e in Figuur 3.3b stem ooreen met literatuur (Cui *et al.*, 2009:15640, Liang *et al.*, 2009:2204, Wang *et al.*, 2009:1674).

Die EOR in 'n alkaliese elektroliet op Pd is 'n onomkeerbare reaksie wat deur verskeie intermediêre stappe plaasvind (Khan *et al.*, 2008:812), aangesien slegs anodiese pieke tydens die voorwaartse en terugwaartse skandering waargeneem is. Soos in die geval van Pt word die H₂-desorpsiegebied in die teenwoordigheid van EtOH op Pd onderdruk (Figuur 3.3b en 3.4b). Die rede vir die onderdrukking van die H₂-desorpsiegebied is reeds vir Pt bespreek. Hierdie aanname stem ooreen met Liang *et al.* (2009:2204) se studie.



Figuur 3.3: (a) SVG op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 1 M KOH (b) SVG vir die EOR op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 1 M KOH + 1 M EtOH-oplossing ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en $v = 10\text{ mV/s}$)

Figuur 3.4: (a) SVG op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 0.1 M KOH (b) SVG vir die EOR op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 0.1 M KOH + 1 M EtOH-oplossing ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en $v = 10\text{ mV/s}$)

Die anodiese pieke tydens die voorwaartse en terugwaartse skandering in 0.1 M KOH en 1 M KOH in die teenwoordigheid van etanol is reeds vir Pt beskryf.

Tydens die voorwaartse skandering is die E_s meer negatief (0.1 M KOH: -0.076 V en 1 M KOH: -0.330 V), die E_p verlaag (0.1 M KOH: 0.194 V en 1 M KOH: -0.027 V) en die stroomdigtheid verlaag (0.1 M KOH: 16.005 mA/cm^2 en 1 M KOH: 15.662 mA/cm^2) soos die

konsentrasie van KOH toeneem in die teenwoordigheid van 1 M EtOH (Figuur 3.3b en 3.4b). Dieselfde aannames is vir Pt gemaak en die aannames is reeds vir Pt (Hoofstuk 3 Afdeling 3.3.2.1) bespreek. Pt het 'n laer E_s , E_p en i_p as Pd in die verskillende konsentrasies KOH in die teenwoordigheid van etanol tydens die voorwaartse skandering getoon. Dit beteken dus dat die EOR in die verskillende KOH-konsentrasies vinniger op Pt as op Pd begin plaasvind (Pt laer E_s), maar die reaksie is kineties gunstiger op Pd as op Pt (hoër stroomdigtheid).

Die anodiese pieke tydens die terugwaartse skandering (Figuur 3.3b en 3.4b) se stroomdigtheid hoër en die E_p laer as die voorwaartse skandering. Hierdie waarneming is ook gerapporteer in Cui *et al.*, (2009:15640), Liang *et al.*, (2009:2204) en Wang *et al.*, (2009:1674) se studies. In die teenwoordigheid van etanol is die E_s (0.1 M KOH: 0.101 V en 1 M KOH: -0.031 V) en E_p (0.1 M KOH: 0.045 V en 1 M KOH: -0.1157 V) meer positief en die stroomdigtheid (0.1 M KOH: 23.018 mA/cm² en 1 M KOH: 18.363 mA/cm²) is hoër in 0.1 M KOH. Die redes vir die waarnemings is reeds vir Pt beskryf.

Verskille tussen Pt en Pd is dat in die geval van Pt die anodiese pieke tydens die voorwaartse en terugwaartse skandering in dieselfde potensiaalgebied voorkom en laer stroomdigtheid is tydens die terugwaartse skandering verkry (Figuur 3.1b en 3.2b). Twee moontlike redes bestaan vir hierdie waarnemings, naamlik:

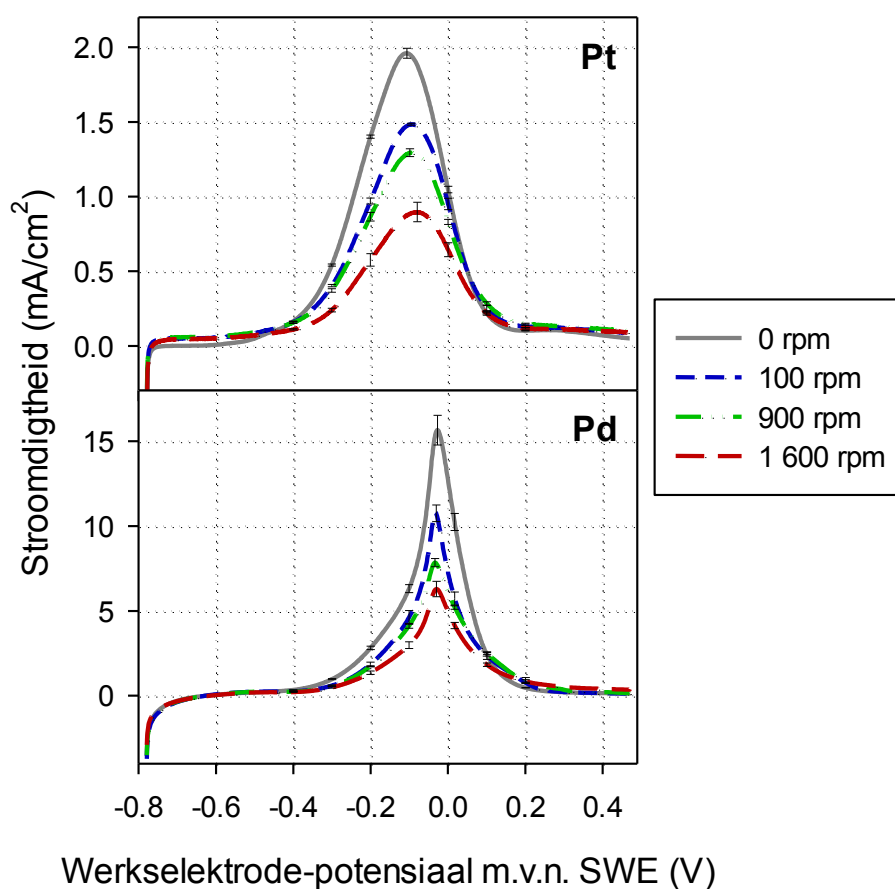
- (i) Soos reeds genoem, word die terugwaartse skandering met die verwydering van spesies wat nie volledig in die voorwaartse skandering geoksideer is nie, geassosieer (Wang *et al.*, 2009:1674). Aangesien Pt 'n laer stroomdigtheid vir die oksidasiepiek tydens die terugwaartse skandering as die voorwaartse skandering getoon het, wil dit voorkom of meer volledige oksidasie op Pt as op Pd tydens die voorwaartse skandering voorgekom het.
- (ii) Dit is ook moontlik dat die oksidasie tydens die terugwaartse skandering in die teenwoordigheid van oppervlak-oksied plaasvind aangesien die oksied op Pt nie volledig tydens die terugwaartse skandering gereduseer is nie en dus was van die aktiewe posisies van oppervlak geblokkeer wat volledige oksidasie verhoed.

Die EOR in 'n alkaliese elektroliet is kineties meer gunstig in 0.1 M KOH in die teenwoordigheid van 1 M EtOH op Pd aangesien 0.1 M KOH in die teenwoordigheid van 1 M EtOH die hoogste stroomdigtheid gelewer het. Beide die konsentrasies in die teenwoordigheid 1 M EtOH het goeie herhaalbaarheid getoon. Hierdie studie was 'n vergelykende studie tussen Pt en Pd en dus is besluit om die EOR vir beide Pt en Pd in

1 M KOH in die teenwoordigheid van 1 M EtOH te bestudeer, aangesien Pt onherhaalbare data in 0.1 M KOH in die teenwoordigheid van 1 M EtOH gelewer het.

3.3.2.2 Liniêre polarisasies (LP-) en Roterende skyfelektrode (RSE-) studies

Die LP's op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 1 M KOH in die teenwoordigheid van 1 M EtOH kan in Figuur 3.5 waargeneem word. Die skandeertempo was 10 mV/s in 'n potensiaal



Figuur 3.5: LP's vir die EOR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes by 0 rpm, 100 rpm, 900 rpm en 1 600 rpm in 1 M KOH + 1 M EtOH-oplossing ($T = 25^{\circ}\text{C}$ en $v = 10\text{ mV/s}$)

Indien die standaard-foutgrense in Figuur 3.5 bestudeer word, kom dit voor dat beide Pt en Pd goeie herhaalbaarheid getoon het vir die EOR in 'n alkaliese elektroliet by verskillende rotasiesnelhede. Dit is 'n aanduiding dat die voorbereidingsprosedure voldoende was vir die EOR.

Die anodiese pieke van die LP's vir beide Pt en Pd is reeds in Hoofstuk 3 Afdeling 3.3.2.1 bespreek.

Die EOR in 'n alkaliese elektroliet op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes het 'n afname in stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid gelewer (Figuur 3.5). Hierdie aanname stem ooreen met Hayes *et al.* (2008) se studie. 'n Toename in rotasiesnelheid veroorsaak dat meer etanol aan die elektrode-oppervlak blootgestel word, maar dit verhoog die waarskynlikheid dat nie-geadsorbeerde spesies wegbeweeg vanaf die elektrode-oppervlak voordat dit volledig geoksideer het (Hayes *et al.*, 2008:48). Hayes *et al.* (2008:41) meen dat 'n toename in rotasiesnelheid veroorsaak dat nie-geadsorbeerde spesies terug in die elektroliet beland voordat dit volledig geoksideer is.

Aangesien daar nie 'n tendens van toename in stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid verkry is nie, kan die aantal e^- betrokke tydens die EOR in 'n alkaliese elektroliet nie deur Koutecky-Levich- en Levich-analises bereken word nie. Vervolgens kan i_k -waardes wat vir Tafel-hellinganalises benodig word ook nie bereken word nie aangesien Koutecky-Levich-analises vereis word.

Polikristallyne Pt en Pd is dus met mekaar vergelyk deur middel van E_s , E_p , i_p , asook E_a . Verder is Tafel-hellinganalises by 0 rpm verkry, wat dus beteken dat nie al die kinetiese komponente in ag geneem word soos by SRR se Tafel-hellinganalises nie.

- **Aanvangspotensiale (E_s), Piekpotensiale (E_p) en Maksimum stroomdigtheid (i_p)**

E_s , E_p en i_p asook standaard-foutgrense vir die EOR op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes by 0 rpm in 1 M KOH in die teenwoordigheid van 1 M EtOH is in Tabel 3.2 uiteengesit. 0 rpm is gebruik aangesien die oplossing by 0 rpm diffusiebeperk is. Die waardes in Tabel 3.2 is uit Figuur 3.5 verkry, soos in Hoofstuk 2 Afdeling 2.1.2.2 Figuur 2.3 geïllustreer is.

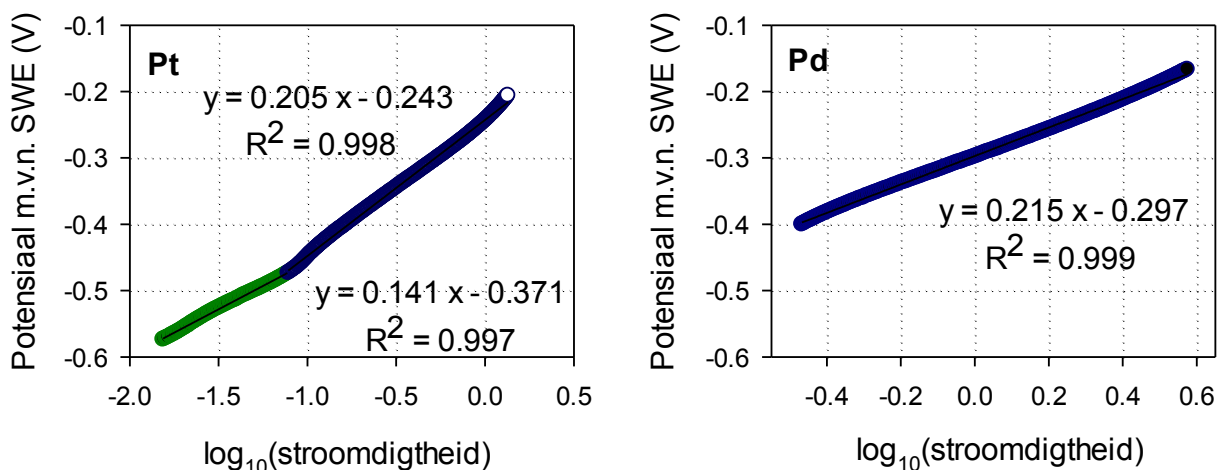
Tabel 3.2: Opsomming van aanvangspotensiale (E_s), piekpotensiale (E_p) en maksimum stroomdigtheid (i_p), asook standaard-foutgrense by 0 rpm vir die EOR op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes in 1 M KOH + 1 M EtOH-oplossing ($T = 25^\circ\text{C}$ en $v = 10\text{ mV/s}$)

Katalisator	E_s (V m.v.n. SWE)	E_p (V m.v.n. SWE)	$i_{p\text{ m.v.n. SWE}}$ (mA/cm ²)	$i_{-0.4\text{ V m.v.n. SWE}}$ (mA/cm ²)	$i_{-0.2\text{ V m.v.n. SWE}}$ (mA/cm ²)
Pt	$-0.507 \pm 7.721 \times 10^{-5}$	-0.106 ± 0.004	1.960 ± 0.033	0.164 ± 0.002	1.402 ± 0.011
Pd	$-0.330 \pm 7.124 \times 10^{-5}$	-0.027 ± 0.001	15.662 ± 0.878	0.341 ± 0.009	2.820 ± 0.101

Pt se E_s is laer as dié van Pd wat dus beteken dat die geadsorbeerde etanol makliker elektrochemies oksideer op Pt as Pd. Die hoër E_s vir Pd kan moontlik wees as gevolg van die inkomende aktiewe spesies wat langer neem om op die elektrode-oppervlak te adsorbeer of die intermediêre spesies/produkte wat baie sterk adsorbeer. Pd se i_p is hoër as dié van Pt soos in Tabel 3.2 gesien kan word. Pt se E_p is wel laer as Pd, maar by -0.106 V (Pt se E_p) is Pd se stroomdigtheid 6.037 mA/cm^2 wat 3 keer hoër is as Pt se stroomdigtheid van 1.960 mA/cm^2 . Verder kan ook waargeneem word dat by lae potensiale soos -0.4 V en -0.2 V Pd hoër stroomdigtheid as Pt gelewer het. Alhoewel Pt 'n laer E_s as Pd getoon het kom dit voor of die EOR in 'n alkaliese elektrolyet kineties meer gunstig is op Pd as op Pt.

▪ Tafel-hellinganalises

Tafel-grafieke vir polikristallyne Pt en Pd kan in Figuur 3.6 waargeneem word.



Figuur 3. 6: Tafel-grafieke vir die EOR by 0 rpm op polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n alkaliese elektrolyet (C = 0.1 M KOH en T = 25 °C)

Pt het Tafel-hellings van 141 mV/dekade en 205 mV/dekade getoon, terwyl Pd 'n Tafel-helling van 215 mV/dekade getoon het. Hierdie Tafel-hellings is soortgelyk aan Liang *et al.* (2009:2207) se bevindinge. By hoër potensiale het Pt en Pd soortgelyke Tafel-hellings getoon, wat 'n aanduiding is dat die reaksiemeganisme op Pt en Pd dieselfde is. Aangesien Liang *et al.* (2009:2207) twee Tafel-hellings vir Pd gerapporteer het en dit voorkom of die reaksiemeganisme wat op Pt en Pd optree dieselfde is, is die moontlike rede vir die afwesigheid van Pd se tweede Tafel-helling as volg:

- Soos reeds genoem het Pt 'n laer E_s as Pd getoon wat voorstel dat die inkomende aktiewe spesies langer neem om op Pd te adsorbeer of die inkomende aktiewe spesies/produkte adsorbeer baie sterk op Pd. As gevolg daarvan neem dit dus langer vir EOR om op Pd te begin plaasvind. In die potensiaalgebied waar Pt se tweede Tafel-helling (-0.575 V tot -0.469) voorkom, is daar nog geensins 'n toename in stroomdigtheid nie (Figuur 3.5).

'n Toename in potensiaal het 'n toename in Tafel-helling veroorsaak vir die Pt-katalisator (Figuur 3.6). Volgens Liang *et al.*, (2009:2207) se studie is die toename in Tafel-helling 'n aanduiding dat die kinetika van die reaksie nie net deur die adsorpsie van etanol beheer word nie, maar die EOR word ook deur ander oppervlakreaksies (byvoorbeeld die vorming van oppervlak-oksied) geaffekteer. Dit beteken dus dat die twee verskillende Tafel-hellings 'n aanduiding is dat die reaksiemeganisme wat op Pt optree met potensiaal verander.

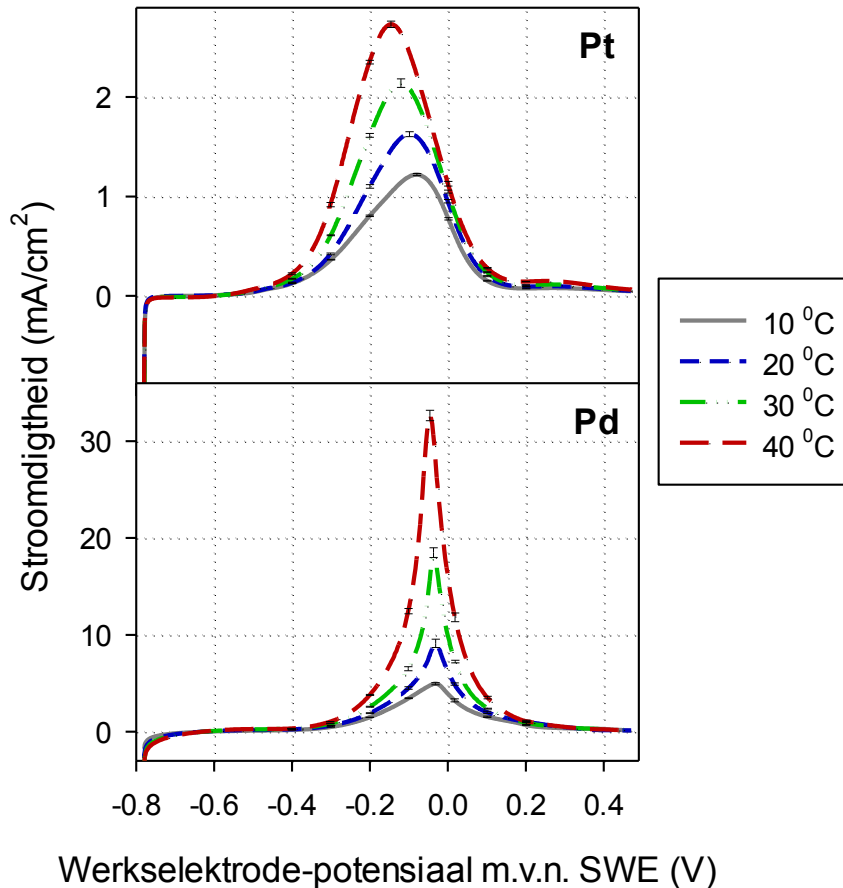
- **Aktiveringsenergie-analises (E_a)**

Die LP's, asook standaard-foutgrense vir die EOR by verskillende temperature in 1 M KOH in die teenwoordigheid van 1 M EtOH op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes kan in Figuur 3.7 waargeneem word. Die skandeertempo was 10 mV/s oor 'n potensiaalgebied van -0.75 V tot 0.47 V m.v.n. SWE.

Die standaard-foutgrense (Figuur 3.7) is relatief klein vir beide Pt en Pd, wat dus 'n aanduiding is van goeie herhaalbaarheid vir die EOR in 'n alkaliese elektroliet by verskillende temperature.

'n Toename in temperatuur lei tot 'n toename in stroomdigtheid en die E_s sowel as die E_p skuif meer negatief vir beide Pt en Pd. Dit beteken dus dat die elektro-katalitiese aktiwiteit op Pt en Pd vir die EOR met 'n toename in temperatuur verhoog (Wang *et al.*, 2009:1676). Warmte is 'n vorm van energie en met 'n toename in temperatuur word meer energie dus tot die sisteem toegevoeg, wat 'n toename in aktiwiteit veroorsaak.

Arrhenius-grafieke kan gestip word en uit die helling kan E_a bereken word. E_a is gebruik om die elektro-katalitiese aktiwiteit vir Pt en Pd vir die EOR in 'n alkaliese elektroliet te vergelyk (Wang *et al.*, 2009:1676) aangesien Levich- en Koutecky-Levich-analises nie toegepas kan word nie.

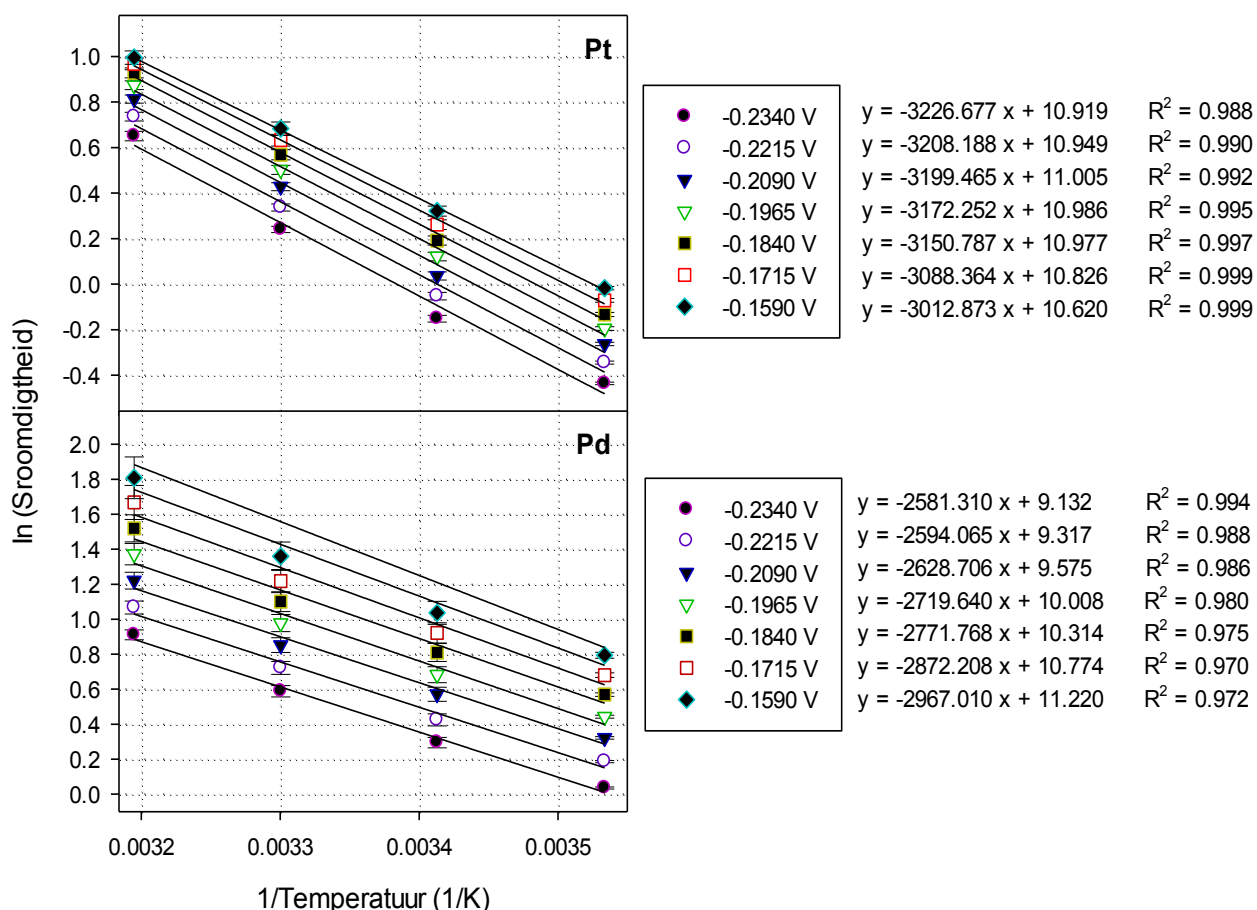


Figuur 3.7: LP's asook standaard-foutgrense vir die EOR op polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrode by verskillende temperatuur in 1 M KOH + 1 M EtOH-oplossing ($\omega = 0$ rpm en $v = 10$ mV/s)

Arrhenius-grafieke ($\ln i$ teenoor $\frac{1}{T}$), asook standaard-foutgrense vir die EOR by verskillende potensiale op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes in 1 M KOH + 1 M EtOH-oplossing word in Figuur 3.8 weergegee. Alle waardes wat vir Arrhenius-grafieke gebruik is, is uit Figuur 3.7 in die potensiaalgebied van -0.234 V tot -0.159 m.v.n. SWE verkry, aangesien die potensiaalgebied wat normaalweg vir DABS's gebruik word tussen -0.209 V tot -0.134 V m.v.n. SWE is (Su *et al.*, 2009:295).

'n Liniêre verband bestaan tussen $\ln i$ en $\frac{1}{T}$ vir beide Pt en Pd wat dus voorstel dat die reaksiemeganisme by elke potensiaal nie verander met temperatuur nie (Wang *et al.*, 2009:1677).

E_a is bereken deur gebruik te maak van die helling van die Arrhenius-grafieke (Figuur 3.8), asook die Arrhenius vergelyking (Vergelyking 15). Die E_a is bepaal in die potensiaalgebied vanaf -0.234 V tot -0.159 V m.v.n. SWE. Die berekende E_a -waardes kan in Tabel 3.3 verkry word. Alle berekeninge kan in Bylaag B Afdeling B.4 gesien word.



Figuur 3.8: Arrhenius-grafieke asook standaard-foutgrense vir die EOR by verskillende potensiale op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes in 'n alkaliese elektroliet (C = 1 M KOH) in die teenwoordigheid van 1 M EtOH

Die E_a -waardes in Tabel 3.3 stem goed ooreen met literatuur (Su *et al.*, 2009:297, Wang *et al.*, 2009:1677). Die E_a van Pd neem toe soos die potensiaal toeneem, maar die E_a -waardes van Pt neem af soos die potensiaal toeneem. Die E_a van Pd is laer as Pt in 'n potensiaalgebied van -0.234 V tot -0.159 V m.v.n. SWE wat normaalweg vir DEBS's gebruik word. Dit beteken dus dat minder energie benodig word vir die EOR om op Pd plaas te vind as op Pt in die potensiaalgebied van -0.234 V – (-0.159 V).

Pd toon dus beter elektro-katalitiese aktiwiteit as Pt vir die EOR in 'n alkaliese elektroliet in die potensiaalgebied wat normaalweg vir brandstofselle gebruik word. Hierdie gevolgtrekking word deur Xie *et al.* (2011:882) se studie ondersteun.

Verdere studies is nodig om vas te stel of Pd 'n moontlike plaasvervanger is vir Pt in brandstofselle aangesien daar eers vasgestel moet word of die C-C-binding by etanol en asetaldehyd breek en of volledige oksidasie van etanol na CO₂ plaasvind met Pd as

katalisator. Die in-diepte bestudering van die reaksiemeganisme was buite die fokus van hierdie studie en dus is die reaksiemeganisme nie verder bestudeer nie.

Tabel 3.3: E_a vir die EOR in 1 M KOH + 1 M EtOH-oplossing op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes by verskillende potensiale

	Katalisator	Potensiaalgebied m.v.n. SWE (V)						
		-0.2340	-0.2215	-0.2090	-0.1965	-0.1840	-0.1715	-0.1590
Aktiverings-energie (kJ/mol)	Pt	26.828	26.674	26.602	26.376	26.197	25.678	25.050
	Pd	21.462	21.568	21.856	22.612	23.046	23.881	24.669

3.3.3 Suurmedium

3.3.3.1 Siklovoitammetrie (SV)

Eerstens is 0.1 M HClO₄ in die afwesigheid en teenwoordigheid van 1 M EtOH bestudeer. Die rede daarvoor was om vas te stel of Pt en Pd aktief is vir die EOR in 'n suur elektroliet, weens die feit dat Cui *et al.* (2009:15639) en Liu *et al.* (2007:2334) geen reaksie op Pd vir die EOR in suur elektroliet gevind het nie, maar wel op Pt.

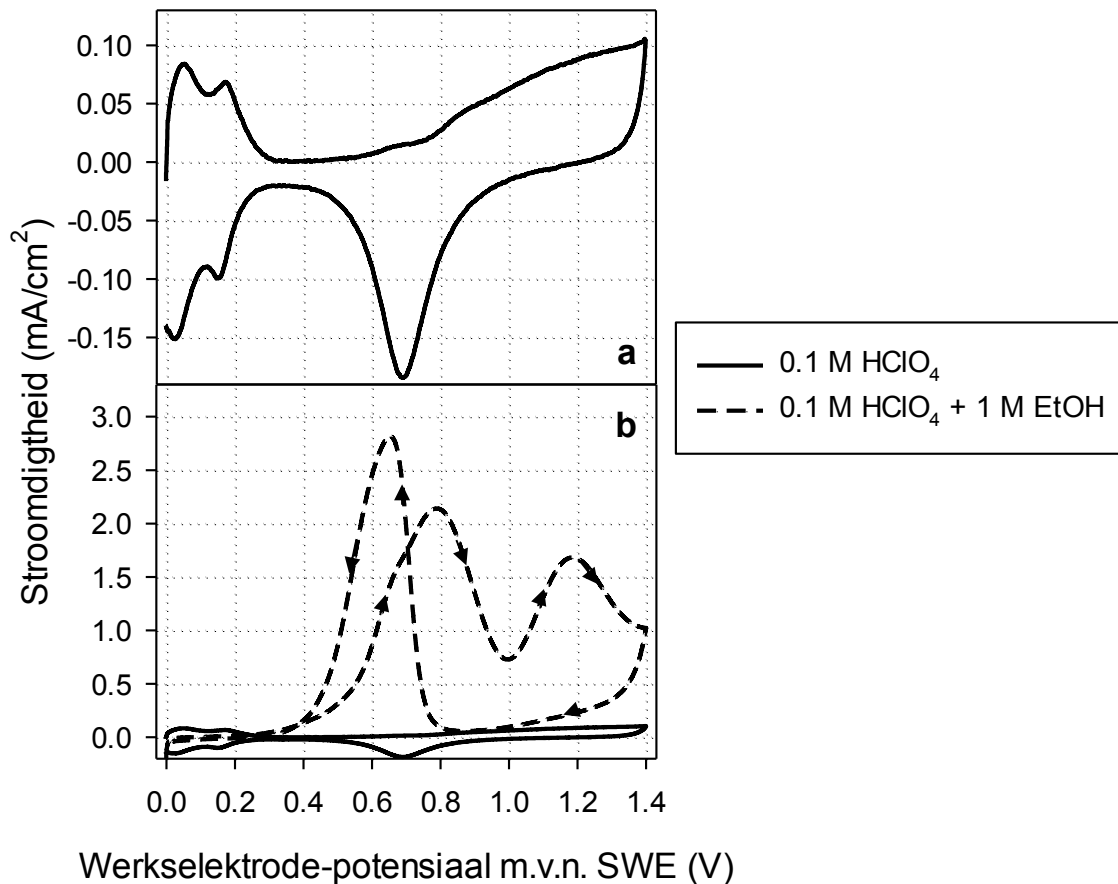
▪ Platinum (Pt)

Die SVG-siklus op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 0.1 M HClO₄ in die afwesigheid en teenwoordigheid van 1 M EtOH kan in Figuur 3.9a en b, onderskeidelik, waargeneem word. Voordat SVG uitgevoer is, is die voorbereidingsprosedures vir die werkselektrode uitgevoer (Hoofstuk 3 Afdeling 3.2.2). Die soliede lyn in Figuur 3.9b verwys na die SVG in 0.1 M HClO₄ in die afwesigheid van 1 M EtOH (Figuur 3.9a).

'n Volledige beskrywing van SVG in die afwesigheid van etanol (Figuur 3.9a) kan in Hoofstuk 2 Afdeling 2.3.3.1 verkry word.

Deur die SVG'e in die afwesigheid en teenwoordigheid van 1 M EtOH te vergelyk, kan 'n duidelike etanol-oksidasiëpiek in Figuur 3.9b op Pt waargeneem word. Slegs anodiese pieke word tydens die voorwaartse en terugwaartse skandering waargeneem (Figuur 3.9b). Dit beteken dus dat die EOR in 'n suur elektroliet 'n onomkeerbare reaksie is. Die eerste anodiese piek tydens die voorwaartse skandering in die teenwoordigheid van 1 M EtOH kan

met die adsorpsie van etanol en die oksidasie van intermediêre spesies geassosieer word (Prabhuram & Manoharan, 1998:60). Die piek bereik 'n maksimum stroomdigtheid en begin afneem as gevolg van PtO-monolaag wat vorm (Prabhuram & Manoharan, 1998:57) en dus



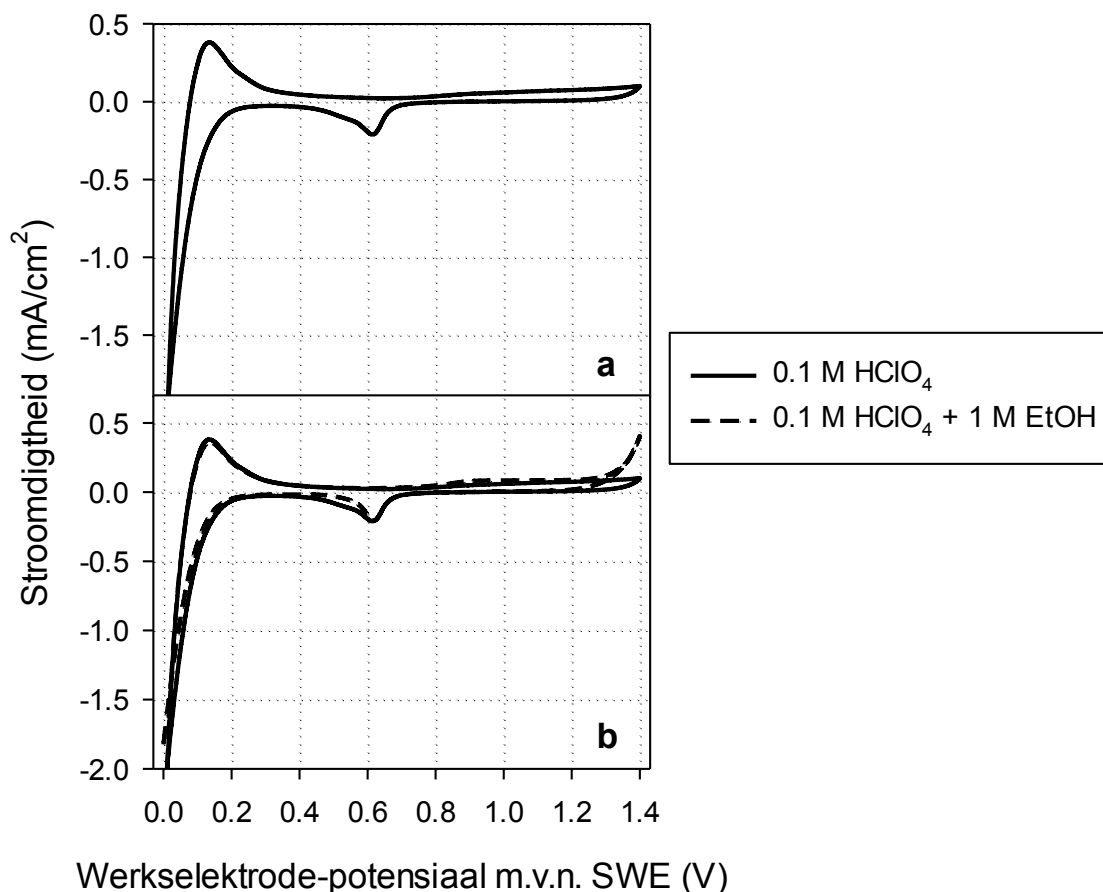
Figuur 3.9: (a) SVG op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in 'n suur elektroliet ($C = 0.1 \text{ M HClO}_4$) (b) SVG vir die EOR op 'n polikristallyne Pt-skyfelektrode in $1 \text{ M HClO}_4 + 1 \text{ M EtOH}$ -oplossing ($T = 25^\circ \text{C}$ en $v = 10 \text{ mV/s}$)

Die tweede anodiese piek tydens die voorwaartse skandering in Figuur 3.9b kan aan verdere oppervlak-oksidasie toegeskryf word. Die anodiese piek tydens die terugwaartse skandering in die teenwoordigheid van 1 M EtOH kan met die verwydering van liniêre spesies ($\text{Pt}=\text{C}=\text{O}$) geassosieer word (Prabhuram & Manoharan, 1998:59).

Die SVG in Figuur 3.9b stem ooreen met literatuur (Kutz *et al.*, 2011:183, Lai *et al.*, 2010:94).

- **Palladium (Pd)**

Die SVG-siklus op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 0.1 M HClO₄ in die afwesigheid en te



Figuur 3.10: (a) SVG op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 'n suur elektroliet (C = 0.1 M HClO₄) (b) SVG vir die EOR op 'n polikristallyne Pd-skyfelektrode in 0.1 M HClO₄ + 1 M EtOH-oplossing (T = 25 °C en v = 10 mV/s)

'n Volledige beskrywing van SVG in die afwesigheid van etanol (Figuur 3.10a) kan in Hoofstuk 2 Afdeling 2.3.3.1 verkry word.

Deur die SVG'e te vergelyk in die afwesigheid en teenwoordigheid van 1 M EtOH, word geen etanol-oksidasiepiek op Pd waargeneem nie. In die teenwoordigheid van 1 M EtOH word 'n piek by ongeveer 1.230 V m.v.n. SWE verkry wat aan H₂O-oksidasie toegeskryf kan word.

Pd is onaktief vir die EOR in 'n suur elektroliet aangesien geen oksidasiepieke verkry is nie. Hierdie waarneming word deur Cui *et al.* (2009:15639) en Liu *et al.* (2007:2334) se studies ondersteun. Volgens Cui *et al.* (2009:15639) is die aanhou van dehidrogenasie vir etanol

moeilik in 'n suur elektroliet omdat daar 'n tekort aan OH⁻-spesies is om H₂ te verwyder en dus word etanol oksidasie geïnhibeer.

Pt het wel elektro-katalitiese aktiwiteit in 'n suur elektroliet vir die EOR getoon. Soos reeds vroeër gemeld, vind slegs adsorpsie van H₂ op Pt plaas terwyl H₂-adsorpsie en H₂-absorpsie op Pd voorkom. As gevolg van H₂-adsorpsie, H₂-absorpsie en die tekort aan OH⁻-spesies bemoelijk dit dus die verwydering van H₂ op Pd. Deur die stroomdigtheid van die H₂-adsorpsie/absorpsie vir Pt- en Pd-katalisatore (Figuur 3.9a en 3.10a) te vergelyk kan ook waargeneem word dat die H₂-adsorpsie/absorpsie meer prominent op Pd as op Pt voorkom.

Aangesien Pd onaktief vir die EOR in 'n suur elektroliet is, was dit nie van nut om 'n LP en RSE-studies in 'n suur elektroliet uit te voer nie.

3.4 Gevolgtrekkings

In hierdie hoofstuk is polikristallyne Pt en Pd met mekaar vergelyk deur verskillende elektrochemiese tegnieke (SV, LP en RSE) in beide suur en alkaliese elektroliete. Hierdie hoofstuk het gedien as voorbereiding vir die SOR. Uit die verskillende elektrochemiese tegnieke is vasgestel of Pd beter elektro-katalitiese aktiwiteit teenoor Pt toon vir die EOR in brandstofselle.

Eerstens is verskillende KOH-konsentrasies (0.1 M KOH en 1 M KOH) in die teenwoordigheid van 1 M EtOH bestudeer, aangesien die elektro-katalitiese aktiwiteit op Pt en Pd deur die KOH-konsentrasie in die teenwoordigheid van 1 M EtOH beïnvloed word (Liang *et al.*, 2009:2206). Daar is gevind dat 'n toename in KOH-konsentrasie in die teenwoordigheid 1 M EtOH lei tot 'n afname in stroomdigtheid vir beide Pt en Pd. Die probleem met die gebruik van laer konsentrasie KOH in die teenwoordigheid van 1 M EtOH is dat geen herhaalbare resultate vir Pt verkry is nie. Pd het wel goeie herhaalbaarheid in albei KOH-konsentrasies in die teenwoordigheid van 1 M EtOH getoon. Aangesien herhaalbaarheid baie belangrik is en dit 'n vergelykende studie tussen Pt en Pd is, is besluit om eerder 1 M KOH in die teenwoordigheid 1 M EtOH te gebruik.

'n RSE-studie is vervolgens in 1 M KOH in die teenwoordigheid van 1 M EtOH uitgevoer. Tydens die RSE-studie in 'n alkaliese elektroliet is gevind dat 'n toename in rotasiesnelheid 'n afname in stroomdigtheid tot gevolg het vir beide Pt en Pd. Die rede vir die afname in stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid is as gevolg van die nie-geadsorbeerde spesies wat terug in die elektroliet beland voordat dit volledig geoksideer het (Hayes *et al.*, 2008:41). Aangesien daar nie 'n toename in stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid

vir die EOR in 'n alkaliese elektroliet verkry is nie, kan Kouteckey-Levich en Levich-analises nie uitgevoer word nie.

Die elektro-katalitiese aktiwiteit vir die EOR in 'n alkaliese elektroliet op Pt en Pd is dus bepaal deur E_s , E_p en i_p te vergelyk, asook die bestudering van E_a . Daar is gevind dat in 'n alkaliese elektroliet Pt 'n laer E_s as Pd lewer, maar Pd lewer hoër stroomdigthede as Pt by laer potensiale. E_a is bepaal deur gebruik te maak van die Arrhenius-vergelyking. Pd se E_a -waardes is laer as Pt oor 'n potensiaalgebied $-0.234 \text{ V} - (-0.159\text{V})$ m.v.n. SWE wat normaalweg vir brandstofselle gebruik word. Dus deur slegs E_s , E_p , i_p en E_a te bestudeer blyk dit dat Pd beter elektro-katalitiese aktiwiteit teenoor Pt toon vir die EOR in 'n alkaliese elektroliet. Vervolgens is Tafel-hellinganalises by 0 rpm vir Pt en Pd uitgevoer. Dit lyk of die reaksiemeganisme op Pt en Pd vir die EOR in 'n alkaliese elektroliet dieselfde is aangesien soortgelyke Tafel-hellings (Pt: 205 mV/dekade en Pd: 215 mV/dekade) by hoë potensiale verkry is. 'n Tweede Tafel-helling is vir Pt (114 mV/dekade) by laer potensiale verkry. Die moontlike rede vir die afwesigheid van Pd se tweede Tafel-helling is as gevolg van EOR wat langer neem om op Pd te begin plaasvind.

Uit die bogenoemde analises kom dit voor of Pd 'n moontlike plaasvervanger is vir Pt, maar verdere studies is beslis nodig om vas te stel watter reaksiemeganisme op Pd vir die EOR in 'n alkaliese elektroliet optree en of die reaksiemeganisme wel geskik vir brandstofselle.

In 'n suur elektroliet het Pd geen aktiwiteit vir die EOR getoon nie, maar Pt het goeie aktiwiteit getoon. Pd het geen aktiwiteit getoon nie, aangesien H_2 -adsorpsie sowel as H_2 -absorpsie op die elektrode-oppervlak plaasvind en dit blokkeer dus die elektrode-oppervlak sodat geen reaksie kan plaasvind.

Pt het laer werkswigtinge in 0.1 M HClO_4 as in 0.1 M KOH in die teenwoordigheid van 1 M EtOH getoon as gevolg van hoër i_p en laer E_s . Hierdie stelling word deur Antolini en Gonzalez se studie ondersteun. Dit kan wees as gevolg van CO spesies wat liniêr aan die elektrode-oppervlak bind en sodoende die reaksiesnelheid in 'n suur elektroliet vertraag (Prabhuram & Manoharan, 1998:60).

HOOFSTUK 4: HOOFSTUK 4:

SWAELDIOKSID-OKSIDASIEREAKSIE (SOR) SWAELDIOKSID-OKSIDASIEREAKSIE (SOR)

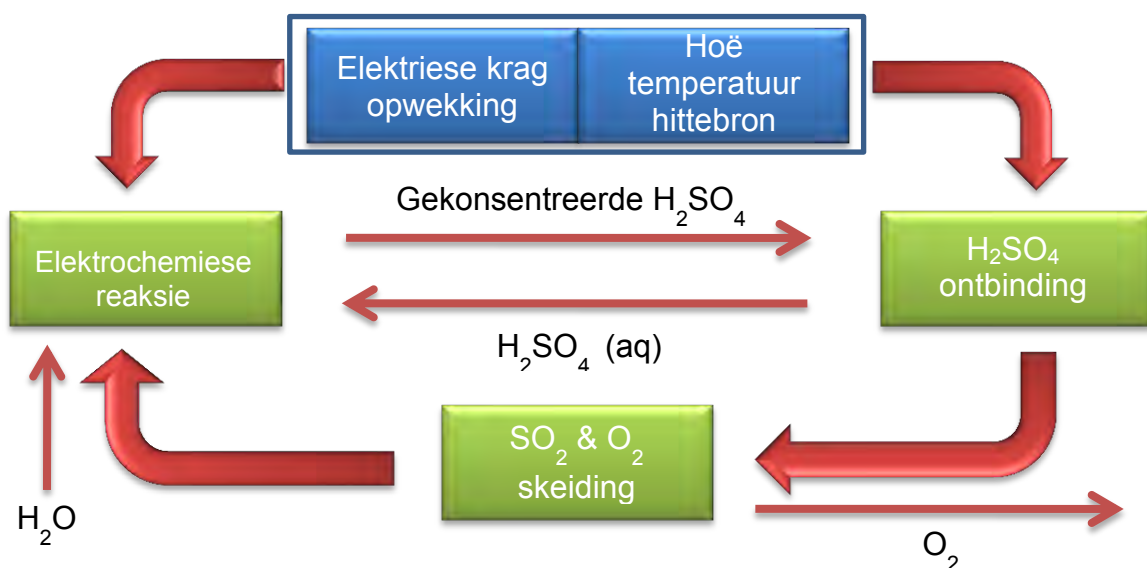
4.1 Literatuur

4.1.1 Inleiding

Groot druk word op energiebronne geplaas as gevolg van omgewingsaspekte en die toenemende tekort daaraan. $H_2(g)$ is 'n goeie energiedraer wat die voordeel het dat as die $H_2(g)$ ontbrand en energie lewer, slegs H_2O as produk vorm. $H_2(g)$ het die potensiaal om brandstof in vervoertoestelle te vervang (Lokkiluoto *et al.*, 2010:105). Die probleem ten opsigte van die implimentering van $H_2(g)$ is egter dat daar tans geen proses beskikbaar is vir die produksie van $H_2(g)$ op groot skaal wat koste-effektief, effektief en omgewingsvriendelik is nie (Lokkiluoto *et al.*, 2010:105).

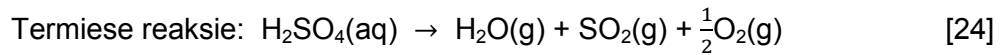
4.1.2 Hibried-Swael-Siklus (HyS)

Die HyS (Figuur 4.1) is 'n manier om grootskaalse $H_2(g)$ te produseer deur gebruik te maak van hoë-temperatuur-hittebronne soos kern- en sonkrag (Gorensek *et al.*, 2009:6089).

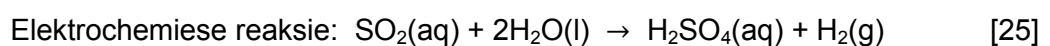


Figuur 4.1: Schematiese voorstelling van die Hibried-Swael-Siklus (HyS)

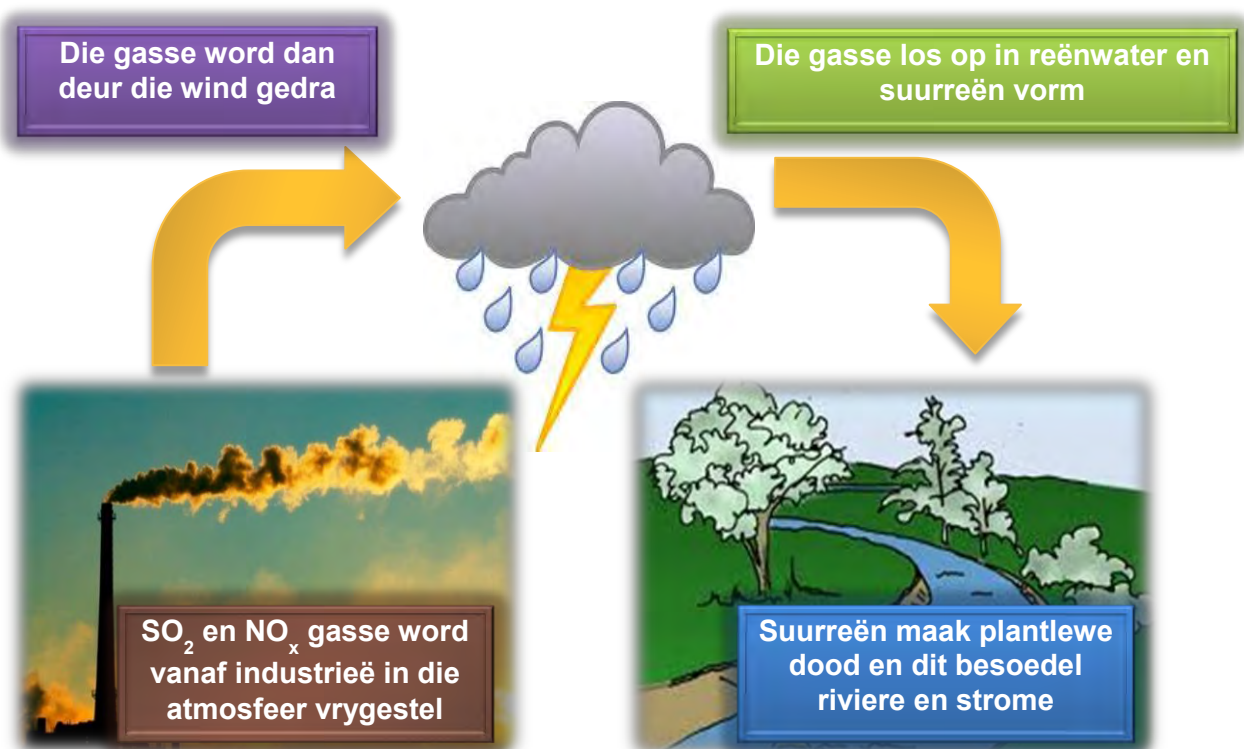
Swaelgebaseerde siklusse (byvoorbeeld die HyS) is al intensief ondersoek as gevolg van hul hoë termiese effektiwiteit, asook hul potensiaal vir grootskaalse produksie van H₂(g) (O'Brien *et al.*, 2010a:574). Die HyS bestaan uit twee tipes reaksies, naamlik 'n termiese- en 'n elektrochemiese reaksie. Die warmte-energie verkry vanaf hoë-temperatuur-hittebronne ontbind H₂SO₄ en vorm SO₂, O₂ en H₂O as produkte (Lu & Ammon, 1982:563).



Die SO₂ en H₂O wat vorm word verder as reaktante gebruik in elektroliseerders om H₂(g) te produseer (Lu & Ammon, 1982:563).



Die elektrochemiese reaksie kom by die anode van elektroliseerders voor. Elektroliseerders word volledig in Hoofstuk 4 Afdeling 4.1.3 bespreek. SO₂(g) word as een van die grootste oorsake van lugbesoedeling beskou (West & Gaeke, 1956:1816). Die lugbesoedeling kan veroorsaak word deur die vrystelling van SO₂(g) wat vorm as neweproduk tydens die verbranding van swaelbevattende steenkool, olies en die affinering van erts (West & Gaeke, 1956:1816). Figuur 4.2 is 'n skematiese voorstelling van wat presies met die SO₂(g) gebeur wat tydens die verbranding van swaelbevattende steenkool, olies en die affinering van erts vrygestel word.



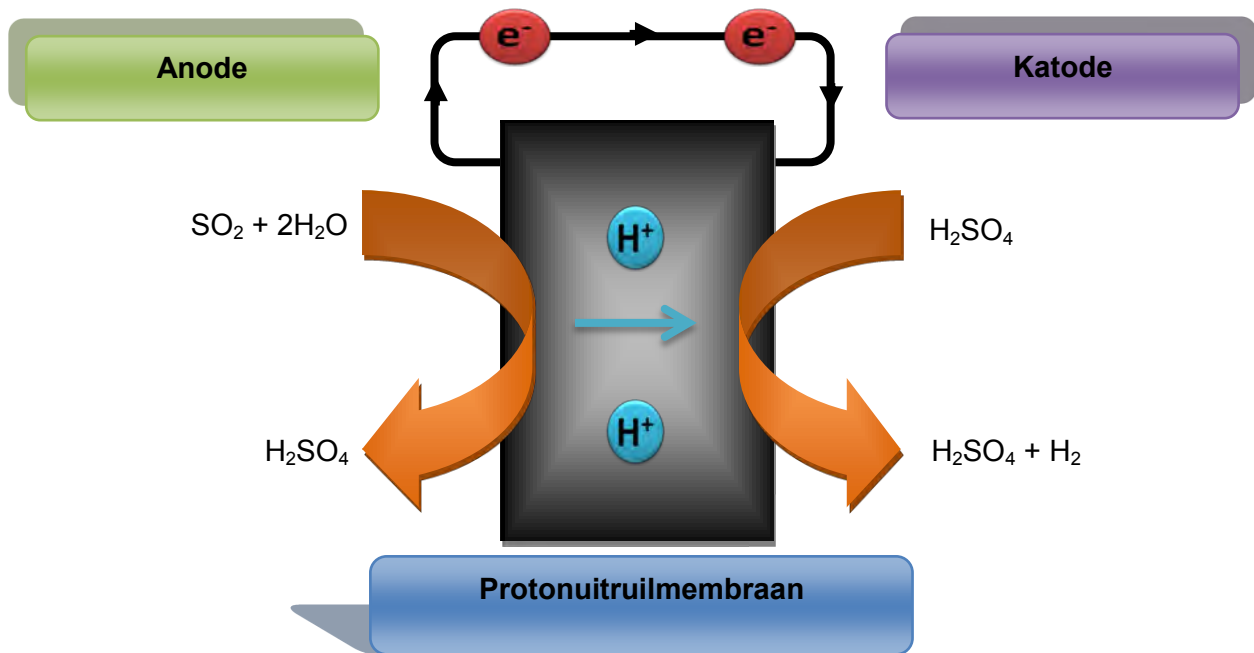
Figuur 4.2: Lugbesoedeling deur SO₂(g)

Met die jare het die vrylating van $\text{SO}_2(\text{g})$ in die atmosfeer al meer toegeneem in Suid-Afrika wat aanleiding gee tot meer lugbesoedeling. As gevolg daarvan word industrieë verplig om die vrylating van $\text{SO}_2(\text{g})$ in die atmosfeer drasties te verminder.

'n Groot voordeel van die HyS-proses is dat afval van industrieë gebruik kan word om 'n omgewingsvriendelike energiedraer in die vorm van $\text{H}_2(\text{g})$ te produseer. Op die manier kan die vrylating van $\text{SO}_2(\text{g})$ in die atmosfeer verminder word en terselfdertyd minder druk op energiebronne plaas.

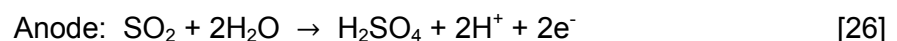
4.1.3 Elektroliseerders

Die oorspronklike HyS-elektroliseerders bestaan uit twee kompartemente naamlik katodiese en anodiese gebiede wat deur 'n protonuitruilmembraan geskei word, soos in Figuur 4.3 waargeneem kan word.



Figuur 4.3: Skematiese voorstelling van die werking van elektroliseerders

Die elektrochemiese reaksie van die HyS-proses vind plaas by die anode waar opgeloste SO_2 na H_2SO_4 omgeskakel word (O'Brien *et al.*, 2010a:574).



$$E^0 = 0.158 \text{ V m.v.n. SWE by } 25^\circ \text{C}$$

Die H^+ wat by die anode vorm, migreer deur die protonuitruilmembraan en ondergaan reduksie by die katode om $\text{H}_2(\text{g})$ te vorm (Lu & Ammon, 1982:563).



$$E^0 = 0 \text{ V m.v.n. SWE by } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

In die lae-temperatuur-gedeelte van die HyS (~ 180 °C) word SDE (reaksie 26) gebruik. Die voordeel van die SDE is die feit dat die omkeerbare potensiaal (E^0) van die reaksie slegs 0.158 V is by 25 °C, teenoor die teoretiese $E^0 = 1.229 \text{ V}$ wat benodig word vir waterelektroliseerders (Gorensek *et al.*, 2009:6090, Lokkiluoto *et al.*, 2010:105, Lu & Ammon, 1982:563).

Die elektrochemiese oksidasie van waterige SO_2 in 'n suur elektroliet is al baie breedvoerig bestudeer deur gebruik te maak van polikristallyne Pt-elektrodes. Die probleem met die gebruik van Pt is dat dit nie koste-effektief is nie, deurdat 'n groot hoeveelheid Pt benodig word vir die effektiewe werking van hierdie elektroliseerders. Daar is wel al verskeie studies gedoen op Au, maar baie min op Pd en Rh. Dit is dus van belang om 'n elektro-katalisator te vind wat meer koste-effektief is as Pt. Indien 'n meer koste-effektiewe katalisator as anodekatalisator vir die SOR in elektroliseerders verkry kan word, kan dit 'n positiewe invloed op die ekonomie hê.

Vir die verbetering van die HyS moet die volgende in gedagte gehou word: Die ideale effektiwiteit vir die SDE is 'n stroomdigtheid van 500 mA/cm² by 'n toegepaste potensiaal van 0.6 V m.v.n. SWE (Gorensek & Summers, 2009:4099). Volgens O'Brien *et al.* (2010a:575) is die hoogste elektro-katalitiese aktiwiteit wat al vir opgeloste SO_2 verkry is 'n stroomdigtheid van 200 mA/cm² by 'n toegepaste potensiaal van 0.6 V m.v.n. SWE.

Die effektiwiteit van die SOR is afhanklik van 'n paar faktore en voor enige katalisatore bestudeer kan word, moet hierdie faktore eers bestudeer word.

4.1.4 Die effektiwiteit van die SOR in elektroliseerders

Die effektiwiteit van die SOR is afhanklik van 'n paar faktore naamlik:

- Die tipe materiaal vir die anode (Scott & Taama, 1999:3421)
- Voorbereidingsprosedure vir die werkselektrode (Quijada *et al.*, 1995:105)
- pH van die elektroliet (Scott & Taama, 1999:3421) en die oplosbaarheid van SO_2 (Gorensek *et al.*, 2009:6092)
- Die adsorpsie van SO_2 op die elektrode-oppervlakke (O'Brien *et al.*, 2010a:587)

- Die laer potensiaalgebied (E_{laag}) (O'Brien *et al.*, 2010b:F112, Quijada *et al.*, 1995:107)

4.1.4.1 Die tipe materiaal vir die anode

Die tipe materiaal wat as anodekatalisator in elektroliseerders gebruik word is van groot belang. Die uitdagings vir die vervaardiging en werking van elektroliseerders is die koste (O'Brien *et al.*, 2010a:575) en die elektro-katalitiese aktiwiteit van die katalisator wat gebruik word. Pt is al die intensiefste ondersoek (O'Brien *et al.*, 2010a:578) aangesien dit goeie elektro-katalitiese aktiwiteit vir die SOR toon. Soos reeds genoem, is die probleem met die gebruik van Pt as anodekatalisator die koste daaraan verbonde. Studies het getoon dat Pd ook goeie elektro-katalitiese aktiwiteit vir die SOR toon (O'Brien *et al.*, 2010a:576), maar Pd is nog geensins intensief ondersoek nie. Volgens Lu en Ammon (1982:563) toon Pd en PdO beter elektro-katalitiese aktiwiteit as Pt, Au en Rh vir die SOR in gekonsentreerde H_2SO_4 . Summers (2006:22) se bevindinge is in teenstelling met dié van Lu en Ammon (1982:563), want volgens Summers (2006:22) se studie toon Pt beter elektro-katalitiese aktiwiteit as Pd vir die SOR aangesien Pt hoër 'n stroomdigtheid by laer potensiale gelewer het. Pt en Au toon min of meer dieselfde elektro-katalitiese aktiwiteit, maar Rh is relatief onaktief vir die SOR (Lu & Ammon, 1980:2611). Quijada *et al.* (2000:658) se studie is egter in teenstelling met Lu en Ammon (1980:2611) se studie aangesien Quijada *et al.* (2000:658) se studie voorstel dat Au hoër elektro-katalitiese aktiwiteit as Pt toon vir die SOR.

Die vorming van die oksiedlaag op Pd verhoog die elektro-katalitiese aktiwiteit teenoor die SOR, maar die vorming van die oksiedlaag op Pt, Au en Rh verlaag die elektro-katalitiese aktiwiteit (Lu & Ammon, 1980:2615). Dit is as gevolg van die chemiese omskakeling van geadsorbeerde spesies na 'n metaaloksied by hoë potensiale wat dus passiewe lae veroorsaak wat die elektrode-oppervlak gedeeltelik blokkeer en dus tot 'n afname in die SOR lei (Lu & Ammon, 1980:2610). Die bogenoemde materiale is wel geskik vir die SOR, omdat die materiale chemies stabiel is in 'n elektrolitiese omgewing (Lu & Ammon, 1980:2611).

4.1.4.2 Voorbereidingsprosedure vir die werkselektrode

Die voorbereidingsprosedure vir die werkselektrode is uiters belangrik vir die SOR as gevolg van die vorming van S-spesies op die oppervlakke wat plaasvind by potensiale laer as 0.45 V m.v.n. SWE (O'Brien *et al.*, 2010b:F111, Quijada *et al.*, 1995:105). Die geadsorbeerde S is hoogs stabiel op Pt-elektrodes (Quijada *et al.*, 1995:108) en dit is belangrik om 'n voorbereidingsprosedure te vind sodat die elektrode-oppervlak voor elke eksperiment in dieselfde toestand gebring kan word. Die algemeenste voorbereidingsprosedure vir die werkselektrode is om die elektrode herhaaldelik te skandeer

in die potensiaalgebied waar reduksie van SO_2 geskied (Quijada *et al.*, 1995:105) totdat 'n skoon en stabiele oppervlak verkry word.

4.1.4.3 pH van die elektroliet en die oplosbaarheid van SO_2

Die pH van die elektroliet het 'n groot effek op die oppervlak van die elektrode. By lae SO_2 konsentrasie kan belangrike inligting van die oppervlaksproses verkry word, waar dit by hoë konsentrasies van SO_2 nie waargeneem word nie (O'Brien *et al.*, 2010a:574). Die oksidasie van SO_2 sluit H^+ in. Volgens die Nernst-vergelyking, kan dit moontlik verwag word dat die omkeerbare potensiaal van die reaksie beïnvloed sal word deur die suurkonsentrasie as gevolg van die verandering in aktiwiteit van die H^+ in die oplossing (O'Brien *et al.*, 2010a:575).

'n Verdere rede vir die belangrikheid van die konsentrasie van die H_2SO_4 is as gevolg van (bi)sulfate wat tydens die SOR op die elektrode-oppervlakke adsorbeer, wat dus die aktiewe posisies van die elektrode-oppervlakke blokkeer en 'n afname in aktiwiteit tot gevolg kan hê (Schmidt *et al.*, 2001:43). Verskillende studies (Scott & Taama, 1999:3425, Struck *et al.*, 1980:488) het getoon dat 'n toename in H_2SO_4 -konsentrasie 'n afname in aktiwiteit (afname in i_p en toename in E_s) tot gevolg het (O'Brien *et al.*, 2010a:575).

Taama en Scott (1999:3425) het 'n studie uitgevoer in 0.5 M, 3 M en 5 M H_2SO_4 om vas te stel wat die invloed van 'n toename in H_2SO_4 -konsentrasie op die SOR is. In die studie is gevind dat 'n toename in H_2SO_4 'n afname in stroomdigtheid en 'n toename in piekpotensiaal tot gevolg het. Struck *et al.* (1980:488) se studie het gehandel oor die anodiese oksidasie van SO_2 in H_2SO_4 en uit die studie is gevind dat as H_2SO_4 -konsentrasies hoër is as 60 gewig% ontstaan 'n drastiese afname in aktiwiteit.

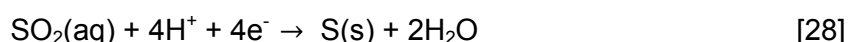
Vir die bestudering van die SOR het 'n hele paar studies (Dong *et al.*, 2007:A888, O'Brien *et al.*, 2012:F586, O'Brien *et al.*, 2010b:F111, Samec & Weber, 1975b:413) van konsentrasies laer as 1 M H_2SO_4 gebruik gemaak.

Die konsentrasie van H_2SO_4 beïnvloed nie net die stroomdigtheid nie, maar ook die oplosbaarheid van SO_2 . Die studie van Gorenek *et al.* (2009:6092) het die oplosbaarheid van SO_2 in verskillende konsentrasies H_2SO_4 ondersoek. In die studie is gevind dat die oplosbaarheid van SO_2 afneem met 'n toename in H_2SO_4 -konsentrasie. Die oplosbaarheid van SO_2 in die elektroliet neem ook drasties af met toename in temperatuur bo 50°C (Lu & Ammon, 1980:2613).

Vir die SOR is die konsentrasie van H_2SO_4 dus baie belangrik aangesien dit die kinetika van die reaksie, asook die oplosbaarheid van SO_2 affekteer.

4.1.4.4 Adsorpsie van swaeldioksied (SO_2) op die elektrode-oppervlak

'n Verhoging in die SOR word verkry as optimale adsorpsie van S op die elektrode-oppervlakke plaasvind (Samec & Weber, 1975a:403), maar 'n oormaat geadsorbeerde S sal die kinetika van SO_2 oksidasie beïnvloed (O'Brien *et al.*, 2010a:586, Quijada *et al.*, 1995:105). Die reaksie, asook die standaard-waterstofpotensiaal word deur die volgende reaksieskema voorgestel (Haynes & Lide, 2011:5-83, O'Brien *et al.*, 2010b:F113):



$$E^0 = 0.45 \text{ V m.v.n. SWE by } 25^\circ \text{C}$$

Dit beteken dus hoe sterker SO_2 op die elektrode-oppervlak adsorbeer, hoe groter is die kans dat die aktiewe posisies van die elektrode-oppervlak deur die dekking van S geblokkeer kan word. Die S-bedekking op die elektrode-oppervlak kan verdere adsorpsie van SO_2 verhoed (O'Brien *et al.*, 2010a:587) en te veel S-dekking kan ook aanleiding gee tot die vergiftiging van die katalisator.

Volgens verskillende studies adsorbeer SO_2 baie sterker op Pt as op Au (O'Brien *et al.*, 2010a:587, Quijada *et al.*, 2000:658). Volgens Quijada *et al.* (2000:658) is dit hoogs onwaarskynlik dat SO_2 sterk op Au adsorbeer.

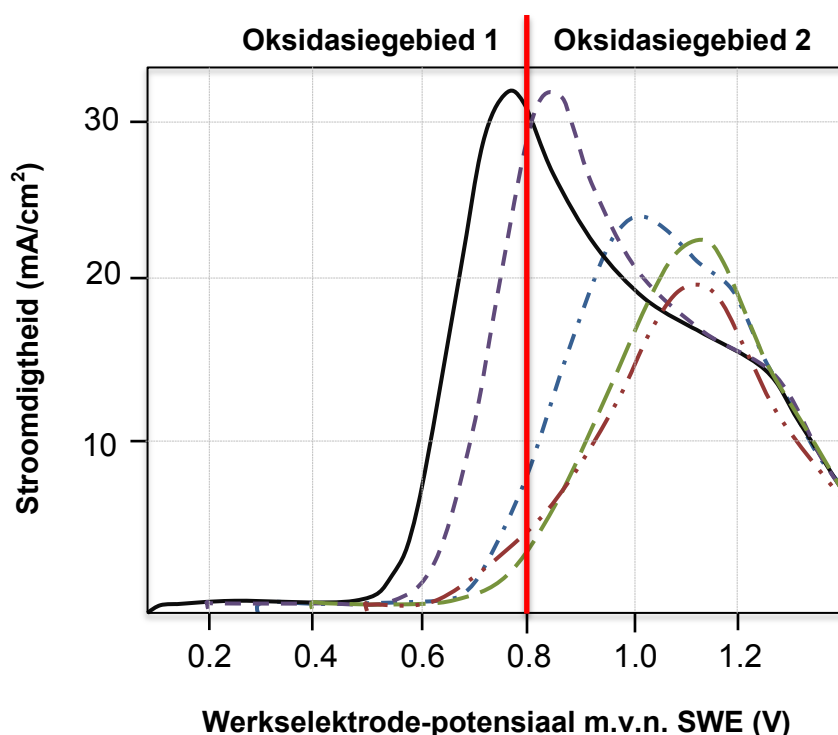
Die elektro-katalitiese aktiwiteit vir die SOR is dus afhanklik van die E_{laag} aangesien die hoeveelheid dekking van S deur E_{laag} bepaal word (O'Brien *et al.*, 2010a:586). E_{laag} is die beginpotensiaal waar skandering plaasvind.

4.1.4.5 Laer potensiaalgebied (E_{laag})

Figuur 4.4 toon SVG'e by verskillende E_{laag} op Pt in 1 M H_2SO_4 + 100 mM SO_2 -oplossing. Figuur 4.4 is aangepas vanuit O'Brien *et al.* (2012:F586) se studie.

Verskillende studies (O'Brien *et al.*, 2012:F586, O'Brien *et al.*, 2010b:F112, Quijada *et al.*, 1995:107) het al verskillende E_{laag} op Pt bestudeer. Uit O'Brien *et al.* (2012:F586) en O'Brien *et al.* (2010b:F112) se studies is gevind dat 0.1 V m.v.n. SWE die hoogste aktiwiteit vir die SOR lewer in 1 M H_2SO_4 + 100 mM SO_2 -oplossing aangesien $E_{\text{laag}} = 0.1 \text{ V}$ vir Pt die laagste E_s asook die hoogste stroomdigtheid by die laagste potensiale toon, soos in Figuur 4.4 waargeneem kan word. Dit beteken dus dat by $E_{\text{laag}} = 0.1 \text{ V}$ die reduksie van

geadsorbeerde SO_2 'n optimale opbrengs van S lewer (Quijada *et al.*, 1995:114), wat dus die reaksie bevoordeel.



Figuur 4.4: SVG'e (slegs voorwaartse skandering) op Pt by verskillende E_{laag} in 1 M H_2SO_4 + 100 mM SO_2 . Skandeertempo 1 V/s en temperatuur 22 ± 1 °C (aangepas vanuit O'Brien *et al.*, 2012:F586)

$E_{\text{laag}} > 0.1$ V lewer laer elektro-katalitiese aktiwiteit as 0.1 V vir die SOR op Pt (Figuur 4.4). Dit kan wees as gevolg van 'n tekort aan geadsorbeerde S ($E_{\text{laag}} > 0.1$ V) (Quijada *et al.*, 1995:109). Dit kom dus voor of optimale adsorpsie van S die SOR bevoordeel (positiewe effek), maar die adsorpsie van te veel S inhibeer die reaksie en kan ook aanleiding gee tot die vergiftiging van die katalisator (negatiewe effek). Quijada *et al.* (1995:107) se bevindinge is in teenstelling met dié van O'Brien *et al.* (2012:F586) en dié van O'Brien *et al.* (2010b:F112) aangesien Quijada *et al.* (1995:107) se studie aandui dat $E_{\text{laag}} = 0.2$ V die hoogste elektro-katalitiese aktiwiteit vir die SOR op Pt toon. Studies is al op Au (O'Brien *et al.*, 2012:F588, Quijada *et al.*, 2000:656) met betrekking tot E_{laag} gedoen, maar nog geen studies is op Pd en Rh gedoen nie.

4.1.5 Kinetiese analises

Soos reeds in Hoofstuk 2 Afdeling 2.1.2.1 aangedui, kan kwalitatiewe- en kwantitatiewe inligting aangaande die elektrochemiese reaksie uit SVG'e verkry word.

'n Kort beskrywing van die kwantitatiewe en kwalitatiewe inligting wat vir die SOR verkry kan word nou aan die hand van Figuur 4.4 kortliks bespreek.

4.1.5.1 Kwalitatiewe analises

Kwalitatief kan twee oksidasiegebiede in Figuur 4.4 geïdentifiseer word. Gebied een word aan lae potensiale in die dubbellaaggebied waar elektron-oordrag (Seo & Sawyer, 1965:239) voorkom, toegeken terwyl die tweede oksidasiegebied by hoë potensiale, waar die vorming van oppervlak-oksied (vorming van PtO vind by $E > 0.8$ V plaas (Song & Zhang, 2008:113)) plaasvind, toegeken word (O'Brien *et al.*, 2010a:578). Hierdie twee oksidasiegebiede word in Figuur 4.4 aangedui.

Verder kan ook afgelei word of die SOR 'n omkeerbare- of onomkeerbare reaksie is. As slegs anodiese pieke tydens die voorwaartse en terugwaartse skandering waargeneem word, is dit 'n aanduiding dat die reaksie onomkeerbaar is. In Figuur 4.4 is slegs die voorwaartse skanderings getoon, maar volgens O'Brien *et al.* (2010a:579) is die SOR 'n onomkeerbare reaksie wat deur verskillende intermediêre stappe plaasvind.

4.1.5.2 Kwantitatiewe analises

Soos reeds in Hoofstuk 2 Afdeling 2.1.2.2 genoem, behels kwantitatiewe analises die bepaling van E_s , E_p , i_p , Tafel-helling, i_k asook die aantal e^- betrokke in die reaksie. Die verskillende beheerde gebiede kan ook deur kwantitatiewe analises onderskei word. Die kwantitatiewe analises is reeds kortliks in Hoofstuk 2 Afdeling 2.1.2.2 beskryf.

In oksidasiegebied 1 is daar 'n paar publikasies oor die Tafel-hellings op Pt (O'Brien *et al.*, 2010a:579, O'Brien *et al.*, 2010b:F113), maar daar is wel 'n tekort aan Tafel-hellings in oksidasiegebied 2 (O'Brien *et al.*, 2010a:579). Volgens Lu en Ammon (1980:2611) se studie het Pt, Pd, Au en Rh Tafel-hellings van 67mV/dekade, 54 mV/dekade, 63 mV/dekade en 82 mV/dekade onderskeidelik gelewer. Volgens O'Brien *et al.* (2010b:F113) se studie het $E_{laag} = 0.2$ V en $E_{laag} = 0.4$ V Tafel-hellings van 74 mV/dekade en 114 mV/dekade onderskeidelik op Pt gelewer.

Die aantal e^- betrokke in die reaksie kan bereken word deur gebruik te maak van Koutecky-Levich- en Levich-analises. Vir die SOR is min studies al uitgevoer deur gebruik te maak van die Koutecky-Levich- en Levich-analises.

4.1.6 Fokus van die hoofstuk

In hierdie studie word die SOR op polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes deur verskillende elektrochemiese tegnieke (SV, LP en RSE) bestudeer. Soos reeds genoem, is Pt al die intensiefste ondersoek aangesien dit goeie elektro-katalitiese aktiwiteit toon vir die SOR in elektroliseerders, maar dit is nie koste-effektief om Pt alleen as anodekatalisator in elektroliseerders te gebruik nie. In hierdie studie word polikristallyne Pt en Pd met mekaar vergelyk ten einde vas te stel of Pd beter elektro-katalitiese aktiwiteit as Pt toon vir die SOR aangesien Pd heelwat goedkoper is as Pt. Pd is bo Au verkies aangesien Pd baie goedkoper is as Au en Au is al reeds meer deur navorsers bestudeer as Pd.

Eerstens word SVG'e op Pt en Pd by verskillende E_{laag} uitgevoer ten einde vas te stel watter E_{laag} optimale adsorpsie van S op Pt en Pd tot gevolg het. Die optimale adsorpsie van S op die elektrode-oppervlakke gaan vasgestel word deur die verskillende E_{laag} se E_s , E_p en i_p te vergelyk. Tweedens gaan 'n RSE-studie uitgevoer word en kan die volgende analises gedoen word indien daar 'n monotoniese tendens van toenemende stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid verkry word:

- Die aantal e^- betrokke in die reaksie gaan deur die Koutecky-Levich- en Levich-analises bereken word.
- i_k word uit Koutecky-Levich-analises bepaal vir Pt en Pd wat verder benodig word vir Tafel-hellinganalises.
- Tafel-hellings word bepaal uit Tafel-hellinganalises vir Pt en Pd.

Die rede vir die spesifieke analises is oor daar baie min literatuur oor hierdie onderwerpe verkry is. Die rede daarvoor kan die feit wees dat die SOR eers onlangs weer nuwe belangstelling gewek het. Verder word die E_s , E_p asook i_p van Pt en Pd by 0 rpm met mekaar vergelyk.

Soos in die geval van die EOR kan van die bogenoemde analises nie uitgevoer word indien daar nie 'n monotoniese tendens van toename in stroomdigtheid met toenemende rotasiesnelheid verkry is nie. Die polikristallyne Pt en Pd word dan deur middel van E_a vergelyk. Deur dit te bewerkstellig, word LP's op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes by verskillende temperature ook uitgevoer.

Hierdie is 'n vergelykende studie tussen Pt en Pd en die studie dien slegs as basis vir verdere studies. Dus is die in-diepte bestudering van die reaksiemeganisme buite die fokus van hierdie studie.

4.2 Eksperimenteel

4.2.1 Elektrochemiese opstelling

Die opstelling van die elektrochemiese eksperimente soos in Hoofstuk 3 Afdeling 3.2.1 geïllustreer.

4.2.2 Voorbereidingsprosedures

▪ Polering van werkselektrode

Die polering van die werkselektrode is reeds in Hoofstuk 2 Afdeling 2.2.3 bespreek.

▪ Elektrochemiese prosedure

Verskeie elektrochemiese tegnieke is getoets vir die voorbereidingsprosedure, maar die tegniek wat die beste herhaalbare resultate gelewer het vir die SOR vir beide Pt en Pd was slegs SVG'e. Diagram 4.1 toon die kondisies waaronder SV uitgevoer is. Die prosedure is volledig in Hoofstuk 2 Afdeling 2.2.3 bespreek.



Diagram 4.1: Kondisies van elektrochemiese prosedure vir die voorbereidingsprosedure vir die werkselektrode (T = 25 °C)

4.2.3 Elektroliet-oplossings

Die elektroliete wat vir die SOR voorberei is, is in Tabel 4.1 uiteengesit.

Al die sure is vooraf gestandaardiseer en in die studie is slegs van gedeïoniseerde H₂O (apparaat: Milli-Q plus) gebruik gemaak.

Tabel 4.1: Konsentrasies en verskaffers van elektroliete vir die SOR

Elektroliet	Konsentrasie	Verskaffer
60 % Perchloorsuur (HClO ₄)	0.1 M HClO ₄	Sigma Aldrich
98 % Swaelsuur (H ₂ SO ₄)	0.5 M H ₂ SO ₄	Merck
Natruimsulfiet (Na ₂ SO ₃)	0.1 M Na ₂ SO ₃	ACE

4.2.4 Elektrochemiese eksperimente

'n Opsomming van die elektrochemiese eksperimente vir die SOR word in Tabel 4.2 weergegee.

Tabel 4.2: Opsomming van elektrochemiese eksperimente vir die SOR

Reaksie	Medium	Elektroliet	Skyf	Potensiaalgebied (m.v.n. SWE)
Swaeldioksied- oksidasiereaksie (SOR)	Suur	0.5 M H ₂ SO ₄ + SO ₂ (g)	Pt	0.1 V – 1.7 V
			Pd	0.3 V – 1.5 V
		0.5 M H ₂ SO ₄ + 100 mM Na ₂ SO ₃	Pt Pd	0.3 V – 1.7 V

Twee verskillende SO₂-oplossings is voorberei, soos in Tabel 4.2 gesien kan word. Die SO₂-oplossings is voorberei deur suiwer SO₂(g) vir 30 minute deur die elektroliet (0.5 M H₂SO₄) te borrel of 'n geskikte hoeveelheid Na₂SO₃(aq) by die elektroliet (0.5 M H₂SO₄) te voeg. Voor enige elektrochemiese eksperiment uitgevoer is, is die voorbereidingsprosedure van die werkselektrode uitgevoer (Hoofstuk 4 Afdeling 4.2.2).

4.2.4.1 Siklovolttammetrie (SV) eksperimente

Die skandering geskied oor 'n potensiaalgebied van E_{laag} tot 1.7 V m.v.n. SWE met 'n skandeertempo van 10 mV/s. E_{laag} het gewissel vanaf 0 V tot 0.4 V m.v.n. SWE. Die werkselektrode is nie geroteer nie en is by 25 °C en atmosferiese druk uitgevoer.

4.2.4.2 Liniêre polarisasie (LP-) eksperimente by verskillende rotasiesnelhede

Die skandering geskied oor die potensiaalgebied soos in Tabel 4.2 uiteengesit met 'n skandeertempo van 10 mV/s. Die werkselektrode is teen 0 rpm, 100 rpm, 225 rpm, 400 rpm, 1 600 rpm en 2 025 rpm en 2 500 rpm geroteer. Die eksperimente is by 25 °C en atmosferiese druk uitgevoer.

4.3 Resultate en Bespreking

4.3.1 Voorbereidingsprosedure

Vir die SOR is die voorbereidingsprosedure baie belangrik aangesien verskillende intermediêre spesies op die elektrode-oppervlakke adsorbeer. Soos reeds in Afdeling 4.1.4.2 bespreek is, is die algemeenste voorbereidingsprosedure vir die werkselektrode om die elektrode herhaaldelik in die potensiaalgebied, waar reduksie van SO_2 geskied, te skandeer (Quijada *et al.*, 1995:105). Die Pt- en Pd-skyfelektrodes is dus herhaaldelik in die gebied geskandeer tot 'n skoon en stabiele oppervlak verkry is. Die eindpotensiaalgebied (E_{hoog}) van die SVG'e was hoër as vir die SRR en die EOR in 'n suur elektroliet. Die rede is as gevolg van die S wat tydens die SOR op die elektrode-oppervlakke adsorbeer en in staat is om die aktiewe posisies van die elektrode-oppervlakke te blokkeer. Deur die SVG dus na 'n hoër potensiaal te skandeer, kan vasgestel word of die elektrode-oppervlakke na die voorbereidingsprosedure skoon of geblokkeer is. Waar die SVG'e 'n hoë stroomdigtheid by die E_{hoog} getoon het, kom dit voor dat die elektrode-oppervlakke skoon is en nie deur S geblokkeer is nie. Indien 'n lae stroomdigtheid verkry is by die E_{hoog} is die voorbereidingsprosedure herhaal, aangesien dit 'n aanduiding is dat die aktiewe posisies van Pd en Pt nog deur spesies geblokkeer is aangesien oppervlak-oksidasie geïnhibeer word.

Vir die voorbereidingsprosedure is HClO_4 in plaas van H_2SO_4 gebruik. Die rede daarvoor is reeds in Hoofstuk 2 Afdeling 2.3.1 bespreek.

4.3.2 Swaldioksied (SO₂) gas

4.3.2.1 Siklovoltammetrie (SV)

Voor enige SV-eksperimente uitgevoer is, is die voorbereidingsprosedure van die werkselektrode (Hoofstuk 4 Afdeling 4.2.2) uitgevoer.

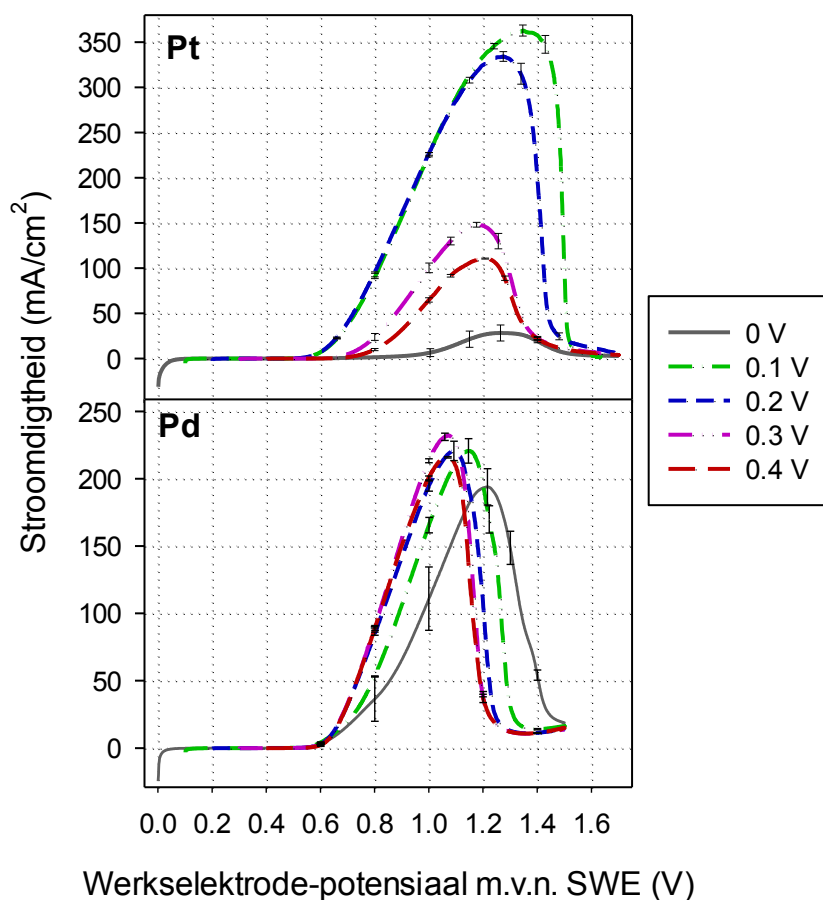
▪ Bepaling van E_{laag}

Voor LP's by verskillende rotasiesnelhede uitgevoer is, is verskillende E_{laag} bestudeer ten einde vas te stel by watter E_{laag} optimale adsorpsie van S op die Pt- en Pd-skyfelektrodes voorkom aangesien optimale adsorpsie van S op die elektrode-oppervlak die elektrokatalitiese aktiwiteit vir die SOR verhoog. E_{laag} is by potensiale $0 \text{ V} \leq E_{\text{laag}} \leq 0.4 \text{ V}$ uitgevoer aangesien die standaard-reduksiepotensiaal vir die omskakeling van SO₂ na S 0.45 V m.v.n. SWE (Haynes & Lide, 2011:5-83) is. Die invloed van die adsorpsie van S op die elektrode-oppervlak kan dus deur verskillende E_{laag} vasgestel word. 'n Volledige beskrywing oor E_{laag} is reeds in Hoofstuk 4 Afdeling 4.1.4.5 gegee.

Eerstens is verskillende E_{laag} in 0.5 M H₂SO₄ versadig met SO₂(g) uitgevoer. Die voorwaartse skandering van die SVG'e by verskillende E_{laag} op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes in 0.5 M H₂SO₄ versadig met SO₂(g) word in Figuur 4.5 weergegee. Alhoewel outeurs (O'Brien *et al.*, 2012:F586, O'Brien *et al.*, 2010b:F112, Quijada *et al.*, 1995:107) van Na₂SO₃(aq) gebruik maak vir die bestudering van die SOR, is daar besluit om eerste van suiwer SO₂(g) in hierdie studie gebruik te maak aangesien SO₂(g) in elektroliseerders gebruik word. H₂SO₄ is as elektroliet gebruik in plaas van H₂O aangesien SO₂ termies onstabiel is in H₂O (Spotnitz *et al.*, 1983:1053).

Goeie herhaalbaarheid is by die verskillende E_{laag} verkry (behalwe by 0 V) aangesien die standaard-foutgrense relatief klein was (Figuur 4.5). By $E_{\text{laag}} = 0 \text{ V}$ vorm multi-lae S op die elektrode-oppervlak en dus word daar vermoed dat daar nie elke keer dieselfde hoeveelheid multi-lae S op die elektrode-oppervlak vorm nie en dit gee aanleiding tot onherhaalbaarheid. Figuur 4.5 stem nie ooreen met literatuur-bevindinge nie (O'Brien *et al.*, 2012:F586, O'Brien *et al.*, 2010a:578, O'Brien *et al.*, 2010b:F112, Quijada *et al.*, 1995:107). Soos reeds genoem is, het die pH van die elektroliet 'n groot effek op die oppervlak van die elektrode. Aangesien die elektroliet met SO₂(g) versadig is, kan belangrike inligting aangaande die oppervlaksproses nie waargeneem word nie (O'Brien *et al.*, 2010a:574) want die konsentrasie van SO₂ in die oplossing is baie hoog. Dit is moontlik die rede waarom die resultate van die literatuur verskil aangesien die literatuur van 'n lae konsentrasie SO₂

melding maak. Die hoë stroomdigthede in Figuur 4.5 kan aan die hoë konsentrasie SO_2 in die oplossing



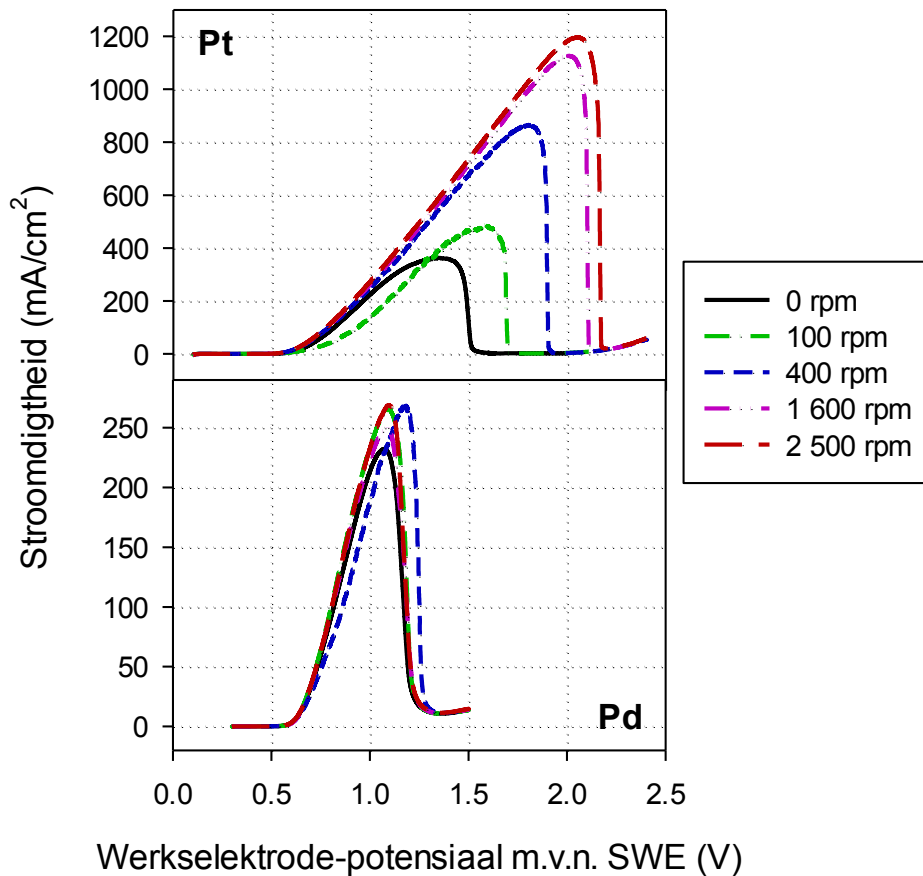
Figuur 4.5: SVG'e (slegs voorwaartse skandering) op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrode by verskillende E_{laag} in 0.5 M H_2SO_4 versadig met $\text{SO}_2(\text{g})$ ($v = 10 \text{ mV/s}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ en $\omega = 0 \text{ rpm}$)

Die adsorpsie van S op Pd het nie so 'n groot effek op die elektro-katalitiese aktiwiteit soos op Pt nie (Figuur 4.5). Deur die aanname in ag te neem, kom dit voor of SO_2 baie sterker op Pt adsorbeer as op Pd in 'n hoë konsentrasie SO_2 -oplossing. $E_{\text{laag}} = 0.1 \text{ V}$ en $E_{\text{laag}} = 0.3 \text{ V}$ vir Pt en Pd, onderskeidelik, het die hoogste elektro-katalitiese aktiwiteit getoon aangesien hierdie E_{laag} die hoogste stroomdigtheid by die laagste potensiale gelewer het (Figuur 4.5) en beide die E_{laag} het goeie herhaalbaarheid getoon.

Alhoewel Figuur 4.5 van literatuur-bevindinge verskil, is nogtans besluit om RSE-studies by $E_{\text{laag}} = 0.1 \text{ V}$ vir Pt en $E_{\text{laag}} = 0.3 \text{ V}$ vir Pd uit te voer om vas te stel of daar 'n monotoniese tendens van stroomdigtheid met rotasiesnelheid bestaan, soos in die geval van SRR.

4.3.2.2 Liniêre polarisasies (LP-) en Roterende skyfelektrode (RSE-) studies

Die LP's op roterende Pt- en Pd-skyfelektrode in 0.5 M H₂SO₄ versadig met SO₂(g) kan in Figuur 4.6



Figuur 4.6: LP's vir die SOR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes by 0 rpm, 100 rpm, 400 rpm, 1 600 rpm en 2 500 rpm in 0.5 M H₂SO₄ versadig met SO₂(g) ($v = 10$ mV/s en $T = 25$ °C)

Pd se E_{noog} is baie laer in teenstelling met Pt. Die rede hiervoor is dat die oksidasie by laer potensiale op Pd as op Pt plaasgevind het. In hierdie oplossing het probleme ontstaan aangesien 'n toename in rotasiesnelheid wel 'n toename in stroomdigtheid vir Pt gelever het, maar die E_p het meer na die anodiese potensiale met toenemende rotasiesnelheid geskuif (Figuur 4.6). Al die pieke wat op Pt verkry is by verskillende rotasiesnelheid kan aan oppervlak- en H₂O-oksidasie toegeskryf word aangesien slegs hierdie twee reaksies by potensiale hoër as 1.229 V 'n rol speel. Pd het nie 'n toename in stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid gelever nie en 400 rpm se E_p het van die ander rotasiesnelhede verskil, soos in Figuur 4.6 waargeneem kan word. As gevolg van hierdie probleme moet ander tegnieke (byvoorbeeld skandeer-elektronmikroskopie (SEM)) gebruik word om vas te stel wat presies op die elektrode-oppervlak tydens die reaksie plaasvind.

Die reaksiemeganisme vir die SOR is baie kompleks en dit is buite die fokus van hierdie studie. Daar is dus besluit om literatuur te volg en lae konsentrasie SO_2 -oplossing te gebruik, maar as gevolg van probleme in die laboratorium met suiwer $\text{SO}_2(\text{g})$ is daar besluit om literatuur te volg en $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ in plaas van suiwer $\text{SO}_2(\text{g})$ verder te gebruik. Die voordeel van $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ is dat dit baie veiliger en meer beheerbaar is as suiwer $\text{SO}_2(\text{g})$. Vir die lae konsentrasie SO_2 -oplossing is daar besluit om die SOR in 0.5 M H_2SO_4 + 100 mM Na_2SO_3 -oplossing te bestudeer aangesien meeste navorsing in die literatuur (O'Brien *et al.*, 2012:F586, O'Brien *et al.*, 2010b:F112, Quijada *et al.*, 1995:107) hierdie SO_2 konsentrasie rapporteer. Op die manier is literatuur (slegs vir Pt) as kontrole gebruik indien verdere probleme ontstaan.

4.3.3 Natruimsulfiet-sout (Na_2SO_3)

4.3.3.1 Siklovoltammetrie (SV)

Voor enige SV-eksperimente uitgevoer is, is die voorbereidingsprosedure van die werkselektrode (Hoofstuk 4 Afdeling 4.2.2) uitgevoer.

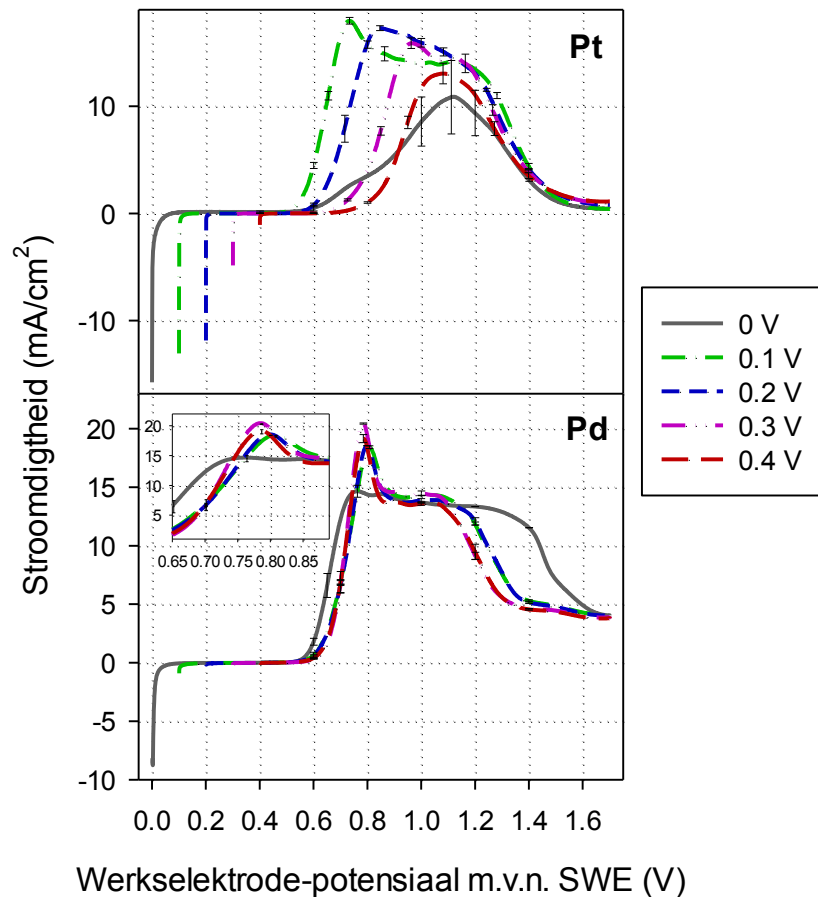
▪ Bepaling van E_{laag}

Slegs die voorwaartse skandering van die SVG'e op die Pt- en Pd-skyfelektrodes, onderskeidelik, by verskillende E_{laag} vir die SOR in 0.5 M H_2SO_4 + 100 mM Na_2SO_3 -oplossing word in Figuur 4.7 weergegee. Die skandeertempo was 10 mV/s oor 'n potensiaalgebied van $E_{\text{laag}} - 1.7$ V m.v.n. SWE vir die Pt- en Pd-skyfelektrodes.

Die standaard-foutgrense van die verskillende E_{laag} by verskillende potensiale op die Pt- en Pd-skyfelektrodes kan in Figuur 4.7 gesien word. Soos in die geval van suiwer $\text{SO}_2(\text{g})$ het al die E_{laag} goeie herhaalbaarheid getoon behalwe $E_{\text{laag}} = 0$ V. Die moontlike rede vir die onherhaalbaarheid van $E_{\text{laag}} = 0$ V is reeds in Afdeling 4.3.2.1 bespreek.

Die terugwaartse skanderings word nie in Figuur 4.7 getoon nie aangesien die figuur dan baie moeilik raak om te bestudeer. Die terugwaartse skanderings van die verskillende E_{laag} was soortgelyk en dus is slegs $E_{\text{laag}} = 0.1$ V se terugwaartse skandering vir Pt en Pd in Bylaag A Figuur A.2 weergegee. Tydens die voorwaartse en terugwaartse skandering word slegs anodiese pieke waargeneem wat dus beteken dat die SOR op polikristallyne Pt en Pd 'n onomkeerbare reaksie is wat deur verskillende intermediêre stappe plaasvind. Hierdie aanname word deur O'Brien *et al.* (2010a:579) ondersteun. Albei Pt en Pd se oksidasiepieke tydens die voorwaartse en terugwaartse skandering het in dieselfde

potensiaalgebied voorgekom (Bylaag A Figuur A.2). Die moontlike rede vir hierdie waarneming is:



Figuur 4.7: SVG'e (slegs voorwaartse skandering) op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes by verskillende E_{iaag} in 0.5 M H_2SO_4 + 100 mM Na_2SO_3 -oplossing ($v = 10$ mV/s, $T = 25$ °C en $\omega = 0$ rpm)

Soos reeds in Hoofstuk 4 Afdeling 4.1.4.5 verduidelik is, word twee oksidasiegebiede by verskeie E_{iaag} in literatuur waargeneem (O'Brien *et al.*, 2012:F586, O'Brien *et al.*, 2010a:578, O'Brien *et al.*, 2010b:F112, Quijada *et al.*, 1995:107). Die een oksidasiegebied kom by lae potensiale in die potensiaalgebied van die dubbellaag voor terwyl die tweede oksidasiegebied by hoë potensiale in die potensiaalgebied waar die vorming van metaal-oksied plaasvind, voorkom (O'Brien *et al.*, 2010a:578). Die vorming van PtO en PdO vind by potensiale groter as 0.75 V en 0.7 V, onderskeidelik plaas, soos in Hoofstuk 2 Afdeling 2.3.3.1 Figure 2.13 en 2.14 waargeneem kan word. Deur dit in ag te neem, kan in Figuur 4.7 waargeneem word dat beide oksidasiegebiede op Pt by verskillende E_{iaag} waargeneem word wat dus ooreenstem met literatuur (O'Brien *et al.*, 2012:F586, O'Brien *et al.*, 2010a:578, O'Brien *et al.*, 2010b:F112, Quijada *et al.*, 1995:107). Dit kom voor dat die SOR by $E_{iaag} = 0$ V, 0.2 V, 0.3 V en 0.4 V vir Pt in die teenwoordigheid van die oksied

plaasvind en die vorming van oppervlak-oksied kan ook aanleiding gee tot die vertraging van die reaksie. Op Pd word slegs die oksidasiegebied waar die vorming van die oksiedlaag plaasvind, waargeneem. Volgens Lu en Ammon (1980:2611) verhoog die elektro-katalitiese aktiwiteit vir die SO₂ deur die vorming van die oksiedlaag op Pd. Dit beteken dus dat die vorming van die oksied op Pd nie die reaksie benadeel soos in die geval van Pt nie.

Verder kan vier verskillende oksidasiepieke vir Pt by verskillende E_{laag} waargeneem word. Die vier verskillende oksidasiepieke kan aan verskillende elektrochemiese prosesse toegeskryf word en dit word deur verskillende studies in die literatuur ondersteun (O'Brien *et al.*, 2012:F586, Quijada *et al.*, 1995:107). Op Pd word slegs een oksidasiepiek waargeneem. Aangesien die fokus van hierdie studie nie die bestudering van reaksiemeganismes is nie, kan die verskillende elektrochemiese prosesse nie vasgestel word nie.

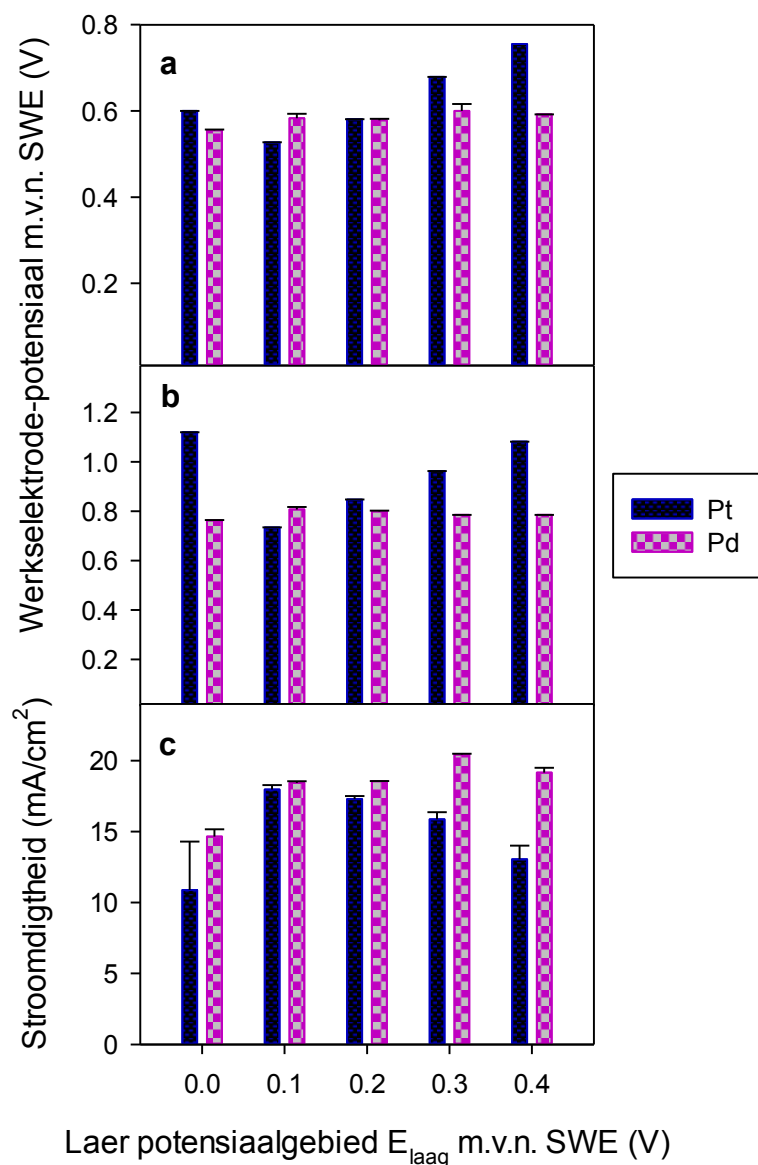
Soos reeds genoem, is die hoofdoel met die bestudering van E_{laag} om die E_{laag} te vind waar optimale hoeveelheid S op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes adsorbeer aangesien die adsorpsie van S die elektro-katalitiese aktiwiteit kan bevoordeel of benadeel. Die invloed van die verskillende E_{laag} op die elektro-katalitiese aktiwiteit word aan die hand van E_s , E_p asook i_p verduidelik. Optimale adsorpsie van S vind plaas by die E_{laag} wat die laagste E_s asook die hoogste i_p by die laagste potensiale op die metaal-oppervlak lewer.

Die verskillende E_s , E_p asook i_p en standaard-foutgrense by die verskillende E_{laag} op die Pt- en Pd-skyfelektrodes word in Figuur 4.8 weergegee. Al die data wat gebruik is vir Figuur 4.8, is uit Figuur 4.7 verkry.

Pd het laer E_s vir die verskillende E_{laag} as Pt (behalwe vir 0.1 V) getoon, wat dus voorstel dat SO₂ makliker elektrochemies oksideer op Pd as op Pt. Pt het die laagste E_s by $E_{\text{laag}} = 0.1$ V gelewer terwyl Pd se E_s baie soortgelyk was.

Pt se E_p verander terwyl Pd se E_p soortgelyk is vir die verskillende E_{laag} . Dit beteken dus dat verskeie intermediêre spesies by verskeie E_{laag} tydens die reaksie op Pt vorm. Pt toon die laagste E_p by $E_{\text{laag}} = 0.1$ V en Pd se E_p is soortgelyk.

Op die Pd-skyfelektrode het i_p by verskillende E_{laag} nie so 'n groot verskil in stroomdigtheid gelewer soos op die Pt-skyfelektrode nie. $E_{\text{laag}} = 0.3$ V het die hoogste stroomdigtheid op die Pd-skyfelektrode gelewer, terwyl $E_{\text{laag}} = 0.1$ V die hoogste stroomdigtheid op die Pt-skyfelektrode gelewer het (Figuur 4.8). Hierdie aannames oor E_s , E_p en i_p was soortgelyk aan dié wat vir suiwer SO₂(g) waargeneem is (Afdeling 4.3.2.1).



Figuur 4.8: Opsomming van die (a) aanvangspotensiale (E_s), (b) piekpotensiale (E_p) en (c) maksimum stroomdigtheid (i_p) op die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes by verskillende E_{laag} in 0.5 M H_2SO_4 + 100 mM Na_2SO_3 -oplossing ($v = 10$ mV/s, $T = 25$ °C en $\omega = 0$ rpm)

Deur al die bogenoemde in ag te neem, kom dit voor asof die adsorpsie van S op Pd nie so 'n groot invloed op die elektro-katalitiese aktiwiteit het nie aangesien die E_s , E_p en i_p nie so erg verander met verskillende E_{laag} nie. Op die Pt-skyfelektrode het die adsorpsie van S op die metaal-oppervlak wel 'n groot invloed op die elektro-katalitiese aktiwiteit. Soos reeds voorheen genoem, adsorbeer SO_2 baie sterk op Pt wat dus die elektro-katalitiese aktiwiteit kan beïnvloed. Soos in die geval van Au word gespekuleer dat SO_2 nie so sterk op Pd adsorbeer nie en as gevolg daarvan word die elektro-katalitiese aktiwiteit vir die SOR tot 'n mindere mate deur die adsorpsie van S op Pd beïnvloed. Dit beteken dus dat die Pd-

skyfelektrode nie met S gemodifiseer hoef te word soos die Pt-skyfelektrode om hoë elektro-katalitiese aktiwiteit vir die SOR te lewer nie. Hierdie stelling oor Pt stem ooreen met literatuur (O'Brien *et al.*, 2012:F586, O'Brien *et al.*, 2010a:578, O'Brien *et al.*, 2010b:F112, Quijada *et al.*, 1995:107).

Deur E_s , E_p en i_p in ag te neem, neem die elektro-katalitiese aktiwiteit op die Pt-skyfelektrode in die volgende volgorde toe: $E_{laag} = 0 \text{ V} < 0.4 \text{ V} < 0.3 \text{ V} < 0.2 \text{ V} < 0.1 \text{ V}$. Dit wil voorkom of $E_{laag} = 0.1 \text{ V}$ optimale adsorpsie van S op die Pt-skyfelektrode toon wat die elektro-katalitiese aktiwiteit verhoog, terwyl $E_{laag} > 0.1 \text{ V}$ te min en $E_{laag} < 0.1 \text{ V}$ te veel S op die Pt-skyfelektrode adsorbeer en dit verlaag dus die elektro-katalitiese aktiwiteit vir die SOR.

$E_{laag} = 0.3 \text{ V}$ vir die Pd-skyfelektrode het die hoogste stroomdigtheid gelewer soos in Figuur 4.8c waargeneem kan word. Aangesien die E_p asook die E_s baie soortgelyk is, is daar meer op die i_p gefokus om te bepaal watter E_{laag} die hoogste elektro-katalitiese aktiwiteit op die Pd-skyfelektrode toon. Die elektro-katalitiese aktiwiteit vir die Pd-skyfelektrode neem dus in die volgende volgorde toe: $E_{laag} = 0 \text{ V} < 0.1 \text{ V} \leq 0.2 \text{ V} < 0.4 < 0.3 \text{ V}$.

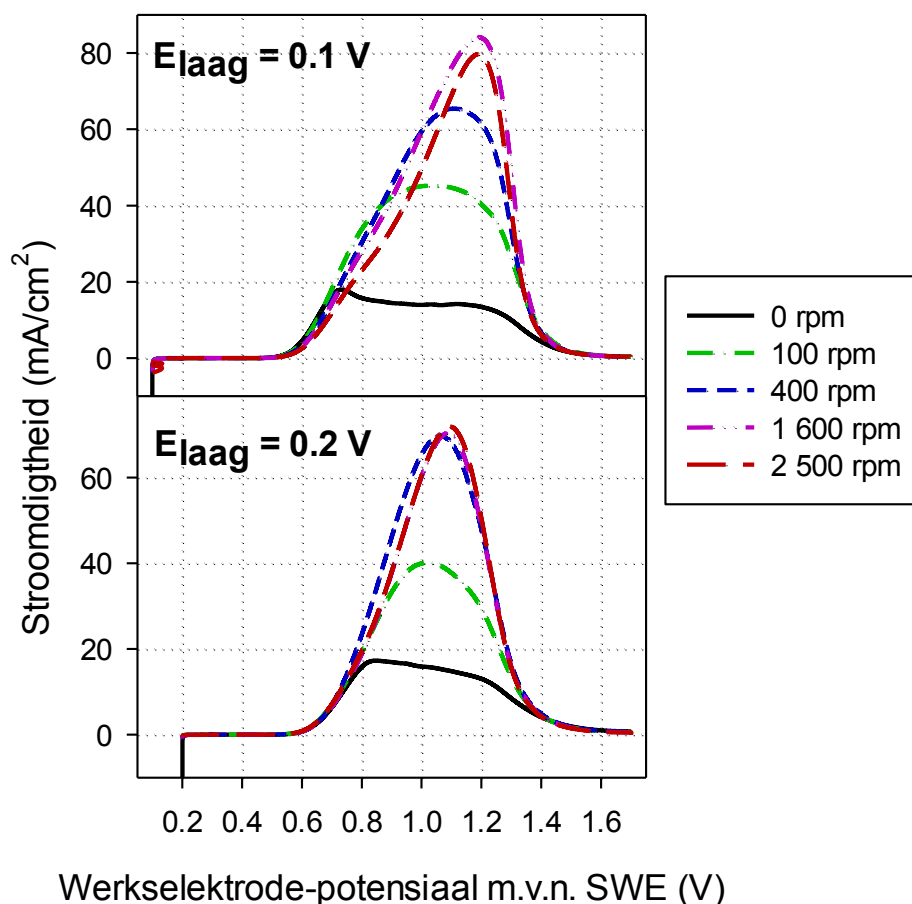
4.3.3.2 Liniêre polarisasies (LP-) en Roterende skyfelektrode (RSE-) studies

Soos reeds genoem, het $E_{laag} = 0.1 \text{ V}$ gevolg deur $E_{laag} = 0.2 \text{ V}$ die hoogste elektro-katalitiese aktiwiteit vir die Pt-skyfelektrode getoon. LP's is derhalwe by verskillende rotasiesnelhede op Pt uitgevoer; eerstens by $E_{laag} = 0.1 \text{ V}$ gevolg deur $E_{laag} = 0.2 \text{ V}$. Die LP-krommes by verskillende rotasiesnelhede op Pt vir die SOR by $E_{laag} = 0.1 \text{ V}$ en 0.2 V kan in Figuur 4.9 waargeneem word. Die skandeertempo was 10 mV/s oor 'n potensiaalgebied van $E_{laag} - 1.7 \text{ V}$ m.v.n. SWE.

Beide die E_{laag} het probleme veroorsaak aangesien daar slegs 'n toename in stroomdigtheid tot 'n sekere punt is met toename in rotasiesnelheid en die oksidasiepieke se E_p skuif meer na die anodiese potensiaal by hoër rotasiesnelhede (Figuur 4.9). Hierdie waarneming stem nie met literatuur ooreen nie aangesien O'Brien *et al.* (2012:F587) 'n E_{laag} van 0.15 V gebruik het en in die studie is 'n toename in stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid vir Pt as katalisator verkry. Die verskil in resultate kan moontlik wees as gevolg van verskillende voorbereidingsprosedures wat gebruik is, asook die verskil in H_2SO_4 en SO_2 konsentrasie.

Op Pt het $E_{laag} = 0.3 \text{ V}$ die derde hoogste elektro-katalitiese aktiwiteit vir die SOR getoon en dus is $E_{laag} = 0.3 \text{ V}$ op die Pt-skyfelektrode verder bestudeer. $E_{laag} = 0.3 \text{ V}$ vir Pt het wel 'n toename in stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid gelewer en daar is vervolgens in hierdie studie met 'n beginpotensiaal van 0.3 V gewerk. Aangesien $E_{laag} = 0.3 \text{ V}$ 'n toename in stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid gelewer het, word daar gespekuleer dat

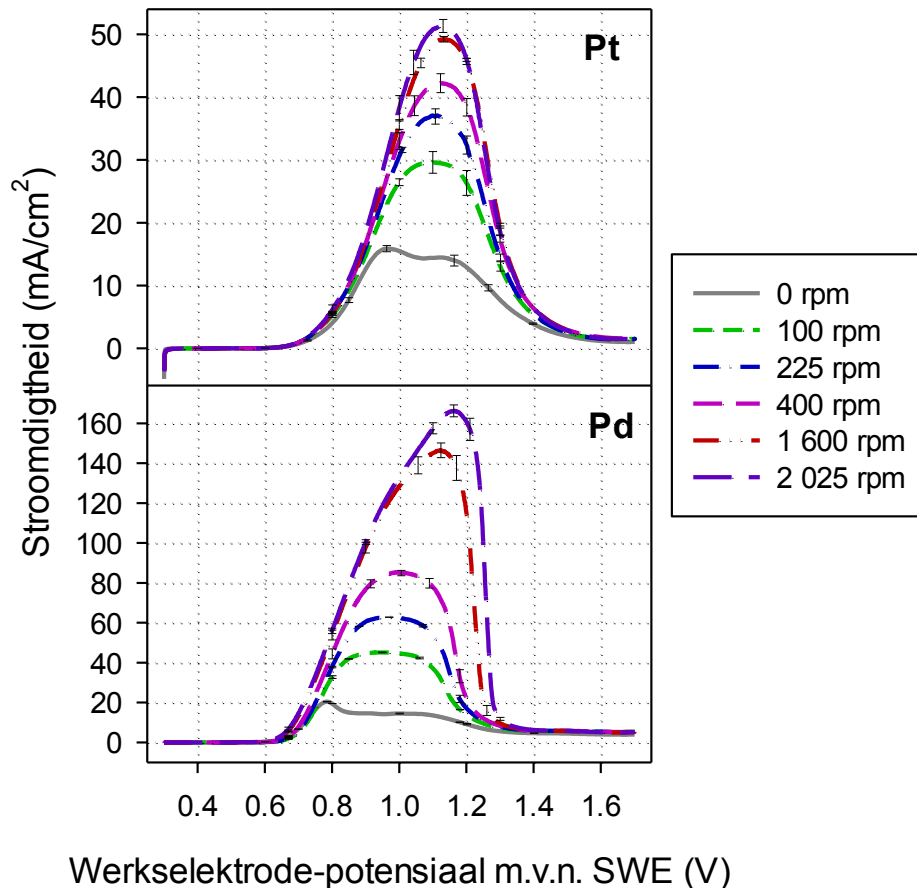
die hoeveelheid adsorpsie van S 'n groot invloed op die reaksiemeganisme het. Dit is dus die moontlike rede waarom $E_{\text{laag}} = 0.1 \text{ V}$ en $E_{\text{laag}} = 0.2 \text{ V}$ se E_p meer na die anodiese potensiaal skuif met toenemende rotasiesnelheid. Verdere studies is nodig om presies vas te stel hoek



Figuur 4.9: LP's vir die SOR by $E_{\text{laag}} = 0.1 \text{ V}$ en 0.2 V op roterende Pt-skyfelektrode by 0 rpm, 100 rpm, 400 rpm, 1 600 rpm en 2 500 rpm in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 100 \text{ mM Na}_2\text{SO}_3$ -oplossing ($\nu = 10 \text{ mV/s}$ en $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Die Pd-skyfelektrode het die hoogste elektro-katalitiese aktiwiteit by $E_{\text{laag}} = 0.3 \text{ V}$ getoon en as gevolg van Pt wat as kontrole dien, is besluit om 0.3 V as E_{laag} vir Pd te gebruik om die SOR te bestudeer.

Die LP-krommes by verskillende rotasiesnelhede vir die SOR in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 100 \text{ mM Na}_2\text{SO}_3$ -oplossing word in Figuur 4.10 weergegee. Goeie herhaalbaarheid is vir beide Pt en Pd verkry aangesien die standaard-foutgrense klein was (Figuur 4.10). Die skandeertempo was 10 mV/s oor 'n potensiaalgebied van 0.3 V tot 1.7 V m.v.n. SWE.



Figuur 4.10: LP's vir die SOR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes by 0 rpm, 100 rpm, 225 rpm, 400 rpm, 1 600 rpm en 2 025 rpm in 0.5 M H₂SO₄ + 100 mM Na₂SO₃-oplossing ($\nu = 10$ mV/s en T = 25 °C)

In Figuur 4.10 word die H₂-desorpsiegebied (ongeveer 0.3 V – 0.6 V m.v.n. SWE) onderdruk as gevolg van die aktiewe posisies van Pt en Pd wat deur geadsorbeerde spesies geblokkeer word (Quijada *et al.*, 1995:108). By ongeveer 0.7 V en 0.6 V op die Pt en Pd, onderskeidelik, vind daar 'n toename in stroomdigtheid plaas wat aan die toenemende oksidasie van SO₂ toegeskryf kan word. Die oksidasiepieke bereik 'n maksimum stroomdigtheid waarna 'n afname in stroomdigtheid verkry word. Die afname in stroomdigtheid kan wees as gevolg van oppervlak-oksied wat die aktiewe posisies volkome blokkeer sodat verdere oksidasie nie meer kan plaasvind nie. Dit wil voorkom of die SOR op Pt en Pd nie massa-oordragbeheerd is nie aangesien daar nie plato vorm waar die stroomdigtheid onafhanklik van die potensiaal is nie.

'n Toename in stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid word waargeneem (Figuur 4.10). 'n Toename in stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid is as gevolg van meer SO₂ wat aan die metaal-oppervlak blootgestel word met toenemende rotasiesnelheid. Rotasiesnelhede hoër as 2 025 rpm toon dieselfde i_p as 2 025 rpm op die

Pt-skyfelektrode. Alhoewel meer SO₂ aan die oppervlak blootgestel word by toenemende rotasiesnelheid, kan slegs 'n sekere hoeveelheid SO₂ op Pt oksideer. Dus gebeur dieselfde as by die EOR naamlik dat die intermediêre spesies by hoër rotasiesnelhede terug in die elektroliet beland voordat dit volledig geoksideer is.

Aangesien 'n monotoniese tendens van stroomdigtheid met rotasiesnelheid verkry is, kan die polikristallyne Pt en Pd deur die volgende analises vergelyk word:

- Die vergelyking van E_s , E_p asook i_p .
- Die aantal e^- betrokke in die reaksie te bereken deur gebruik te maak van die Koutecky-Levich- en Levich-analises.
- Tafel-hellings bereken met behulp van Tafel-hellinganalises.

▪ **Aanvangspotensiale (E_s), Piekpotensiale (E_p) en Makisum stroomdigtheid (i_p)**

Tabel 4.3 is 'n opsomming van die E_s , E_p en i_p asook standaard-foutgrense by 0 rpm vir die SOR op die Pt- en Pd-skyfelektrodes in 0.5 M H₂SO₄ + 100 mM Na₂SO₃-oplossing. E_s , E_p en i_p is by 0 rpm vergelyk aangesien die oplossing by 0 rpm diffusiebeperk is. Al die data in Tabel 4.3 is uit Figuur 4.10 verkry.

Tabel 4.3: Opsomming van die aanvangspotensiale (E_s), piekpotensiale (E_p) en maksimum stroomdigtheid (i_p) asook standaard-foutgrense by 0 rpm vir die SOR op die Pt- en Pd-skyfelektrodes in 0.5 M H₂SO₄ + 100 mM Na₂SO₃-oplossing ($v = 10$ mV/s en $T = 25$ °C)

Katalisator	E_s (V)	E_p (V)	i_p (mA/cm ²)	$i_{0.8 \text{ V m.v.n. SWE}}$ (mA/cm ²)
Pt	$0.760 \pm 1.030 \times 10^{-4}$	$0.963 \pm 2.130 \times 10^{-4}$	15.871 ± 0.495	3.981 ± 0.280
Pd	0.662 ± 0.036	$0.785 \pm 2.760 \times 10^{-4}$	20.435 ± 0.046	19.471 ± 0.022

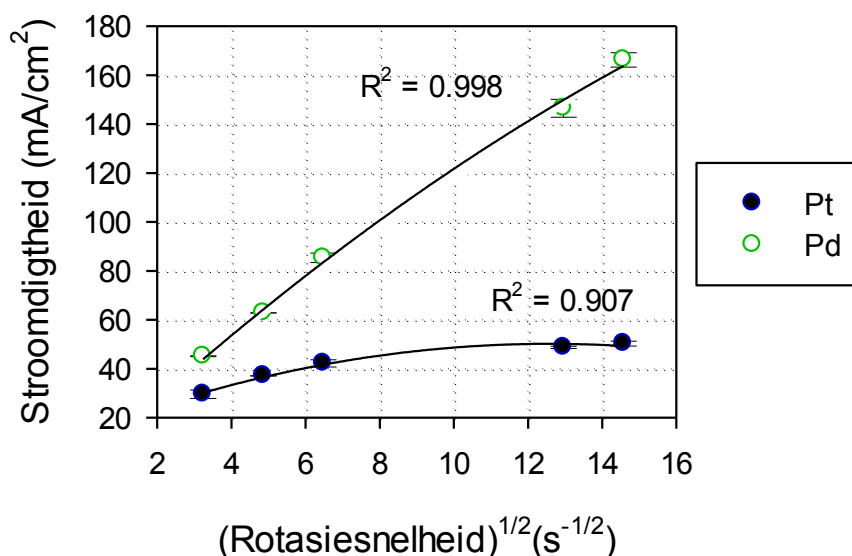
Pd het 'n laer E_s as Pt getoon, wat dus beteken dat die oksidasie van SO₂ makliker elektrochemies oksideer op Pd as op Pt. Die moontlike rede vir die hoër E_s vir Pt is as gevolg van die inkomende aktiewe spesies wat langer vat om op Pt te adsorbeer of die inkomende aktiewe spesies/produkte adsorbeer baie sterker op Pt en dit bemoeilik dus oksidasie om plaas te vind. Pd het hoër stroomdigthede by laer potensiale as Pt gelewer (Tabel 4.3), wat dus voorstel dat die SOR kineties meer gunstig is op Pd as op Pt.

Deur slegs E_s , E_p en i_p in ag te neem kan die aanname gemaak word dat Pd beter elektrokatalitiese aktiwiteit as Pt vir die SOR toon.

▪ **Levich- en Koutecky-Levich-analises**

- Levich-grafieke

Levich-grafieke (i teenoor $\omega^{1/2}$) vir die SOR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes kan in Figuur 4.11 waargeneem word. Alle datapunte wat vir die Levich-grafieke gebruik is, is uit Figuur 4.10 \



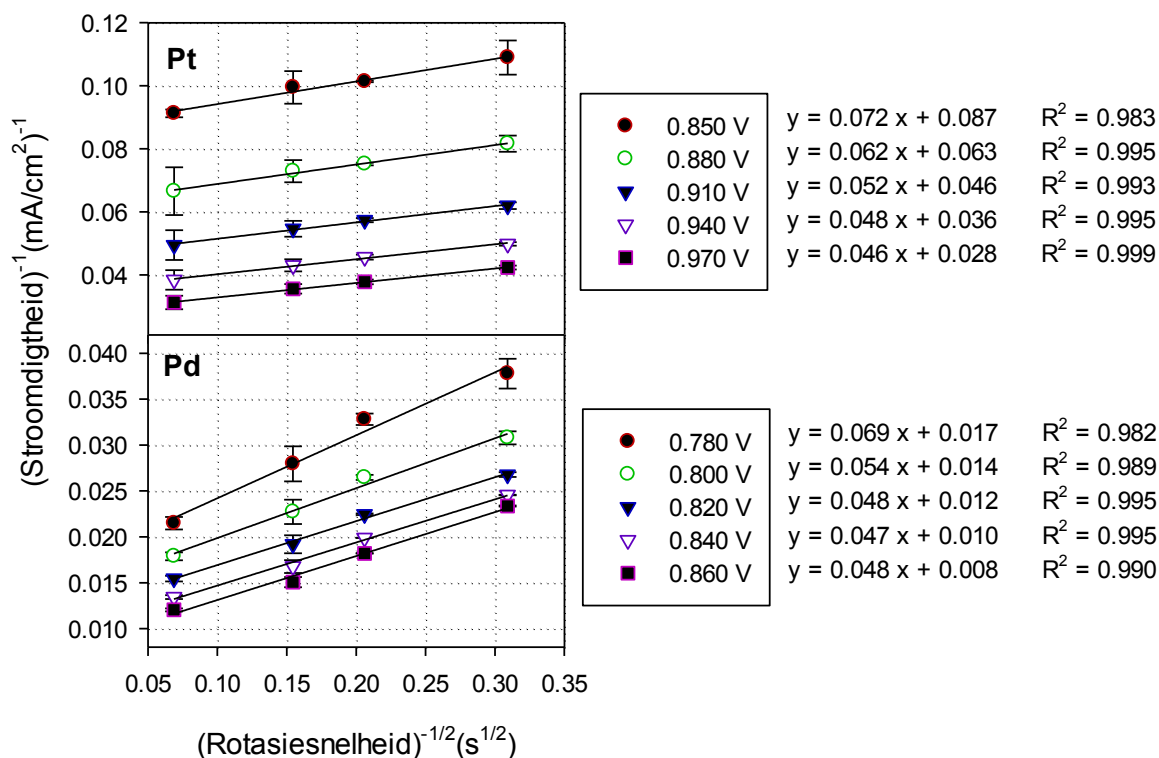
Figuur 4.11: Levich-grafieke vir die SOR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 0.5 M H₂SO₄ + 100 mM Na₂SO₃-oplossing (T = 25 °C)

Uit die Levich-grafieke word dit bevestig dat die SOR op polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes nie massa-oordragbeheerd is by hoë potensiale (hoë oorpotensiale) nie, aangesien daar nie 'n liniêre verband tussen i teenoor $\omega^{1/2}$ by hoë potensiale bestaan nie (Pt en Pd maak 'n kromme). Hierdie stelling oor Pt en Pd word deur O'Brien *et al.* (2012:F587) se studie ondersteun. Die kromme van Pt en Pd kan geassosieer word met 'n bydrae van 'n kinetiese komponent (O'Brien *et al.*, 2012:F587), byvoorbeeld elektron-oordrag. Aangesien Pt en Pd nie 'n liniêre verband van i teenoor $\omega^{1/2}$ getoon het nie, kan die aantal e⁻ betrokke in die reaksie op Pt en Pd nie deur die Levich-vergelyking bereken word nie.

- Koutecky-Levich-grafieke

Koutecky-Levich-grafieke (i^{-1} teenoor $\omega^{-1/2}$) asook standaard-foutgrense by vyf verskillende potensiale vir die SOR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes kan in Figuur 4.12

w



Figuur 4.12: Koutecky-Levich-grafieke vir die SOR by verskillende potensiale op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 0.5 M H₂SO₄ + 100 mM Na₂SO₃-oplossing (T = 25 °C)

Al die data in Figuur 4.12 is uit Figuur 4.10 in die gemengde beheerde gebied verkry. Die eerste waarneming in Figuur 4.12 is dat die lyne vir beide Pt en Pd nie parallel is nie. Dit is 'n aanduiding dat die reaksiemeganisme op Pt en Pd met potensiaal verander.

'n Liniêre verband bestaan tussen i^{-1} en $\omega^{-1/2}$ (Figuur 4.12) en dus kan die aantal e^- betrokke in die reaksie bereken word deur die Koutecky-Levich-vergelyking (Vergelyking 12). Die aantal e^- betrokke in die reaksie is op dieselfde beginsel bereken soos vir die SRR (Hoofstuk 2 Afdeling 2.3.2.2). Vir 0.5 M H₂SO₄ by 25 °C is die diffusiekoëffisiënt 2.1×10^{-5} cm²/s (O'Brien *et al.*, 2010a:580), kinematiese viskositeitskonstante 1.112×10^{-2} cm²/s (Haynes & Lide, 2011:8-81) en die konsentrasie van die opgeloste SO₂ in die elektroliet 1.000×10^{-5} mol/cm³. Soos voorheen genoem, is die SOR 'n 2 e^- -oksidasiëproses (Vergelyking 26) wat deur verskillende intermediêre stappe plaasvind. Dit beteken dus dat die berekende aantal e^- in die omgewing van 2 moet wees.

Die berekende aantal e^- asook i_k -waardes by vyf verskillende potensiale word in Tabel 4.4 weergegee.

Tabel 4.4: Aantal e^- bereken deur Koutecky-Levich-vergelyking asook i_k by vyf verskillende potensiale (oorpotensiale), in die gemengde beheerde gebied vir Pt en Pd, vir die SOR

Pt				Pd			
Potensiaal (V) m.v.n. SWE	η (V) m.v.n. SWE	Aantal e^-	i_k (mA/cm ²)	Potensiaal (V) m.v.n. SWE	η (V) m.v.n. SWE	Aantal e^-	i_k (mA/cm ²)
0.850	0.691	1.450	11.494	0.780	0.622	1.516	57.803
0.880	0.721	1.685	15.949	0.800	0.642	1.915	69.444
0.910	0.751	2.003	21.598	0.820	0.662	2.175	82.645
0.940	0.781	2.189	28.169	0.850	0.682	2.212	100.000
0.970	0.811	2.270	35.336	0.880	0.702	2.171	120.482

Die berekende aantal e^- bevestig dus dat die reaksiemeganisme op Pt en Pd met potensiaal verander aangesien die berekende aantal e^- ook met potensiaal verander. Verder wil dit voorkom of die reaksiemeganisme wat op Pt en Pd optree dieselfde is aangesien die berekende aantal e^- vir Pt en Pd soortgelyk was (Tabel 4.4).

Die probleem met die SOR is die vergiftiging van die katalisator, asook die reaksiemeganisme wat baie kompleks is aangesien verskeie reaksiemeganismes met verskeie intermediêre spesies voorkom. Al die reaksiemeganismes is nie ideaal vir die SOR in elektroliseerders nie aangesien waterstofsulfied (H_2S) as intermediêre spesie by van die reaksiemeganisme vorm en dit aanleiding kan gee tot die vergiftiging van die katalisator. Volgens Juodkazis *et al.* (aangehaal deur O'Brien *et al.*, 2010a:576) is Pd nie geskik vir elektroliseerders nie as gevolg van korrosie wat op Pd in H_2SO_4 -oplossing by hoë potensiale plaasvind. Om gevolglik vas te stel of Pt en Pd geskik is as anodekatalisator vir elektroliseerders sal ander tegnieke soos skandeer-elektronmikroskopie (SEM), infrarooi spektroskopie (IR), massaspektroskopie (MS), kernmagnetiese resonansspektroskopie (KMR), ensovoorts gebruik moet word om vas te stel watter intermediêre spesies op Pt en

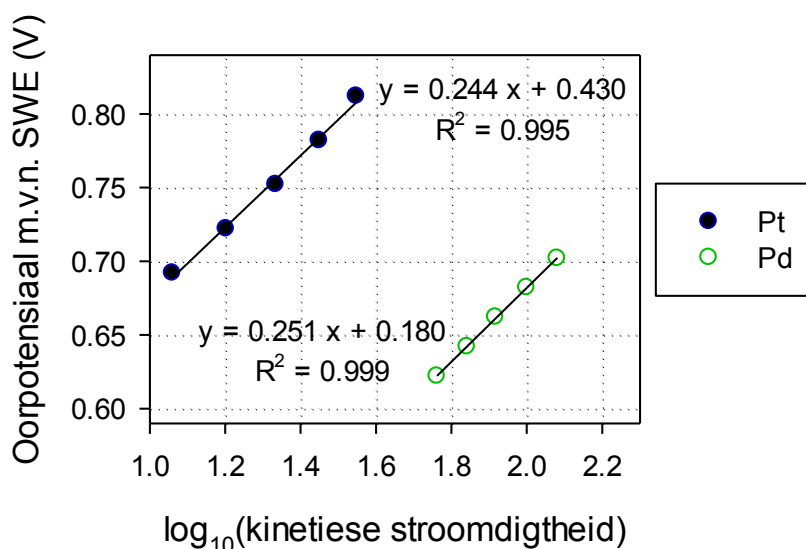
Pd vir die SOR voorkom. Aangesien hierdie studie slegs 'n vergelykende studie is en as basis vir verdere studies dien, word die verskillende reaksiemeganismes nie in hierdie studie bestudeer nie.

Vervolgens is i_k -waardes vanaf die y-afsnitte van die Koutecky-Levich-grafieke bereken, wat verder benodig is vir Tafel-hellinganalises. Die berekende i_k -waardes asook die oorpotensiale wat vir Tafel-hellinganalises gebruik is kan in Tabel 4.4 gesien word.

▪ Tafel-hellinganalises

Tafel-grafieke (η teenoor $\log_{10}(i_k)$) asook hulle vergelykings vir die SOR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 0.5 M H_2SO_4 + 100 mM Na_2SO_3 -oplossing kan Figuur 4.13 waargeneem word. Vir die SOR is η as volg bereken (O'Brien *et al.*, 2010b:F113):

$$\eta = E_{\text{pwewin}} - 0.158 \text{ V}$$



Figuur 4.13: Tafel-grafieke vir die SOR op roterende Pt- en Pd-skyfelektrodes in 0.5 M H_2SO_4 + 100 mM Na_2SO_3 -oplossing ($T = 25^\circ \text{C}$)

Pt en Pd het soortgelyke Tafel-hellings (Pt: 244 mV/dekade en Pd: 251 mV/dekade) gelewer soos in Figuur 4.13 waargeneem kan word. Die soortgelyke Tafel-hellings bevestig dus dat die reaksiemeganismes op Pt en Pd vir die SOR soortgelyk is. Hierdie Tafel-hellings stem nie ooreen met Lu en Ammon (1980:2611) se bevindinge nie. Dit kan moontlik wees as gevolg van die verskillende voorbereidingsprosedures, E_{laag} en konsentrasie van elektroliet en SO_2 . Verdere moontlike redes vir die verskil in Tafel-hellings is reeds by die Tafel-hellinganalises in Afdeling 2.3.2.2 bespreek.

4.4 Gevolgtrekkings

Die fokus van hierdie studie was om polikristallyne Pt en Pd deur middel van verskillende elektrochemiese tegnieke te vergelyk (SV, RSE en LP).

Die SOR is eerste in 0.5 M H₂SO₄ versadig met SO₂(g) uitgevoer aangesien suiwer SO₂(g) in elektroliseerders gebruik word. Eerstens is SVG'e by verskillende E_{laag} bestudeer om vas te stel by watter E_{laag} optimale adsorpsie van S op Pt en Pd voorkom. Tydens die SVG'e is slegs anodiese pieke tydens die voorwaartse en terugwaartse skandering waargeneem wat dus voorstel dat die SOR 'n onomkeerbare reaksie is. E_{laag} = 0.1 V en E_{laag} = 0.3 V op Pt en Pd onderskeidelik het optimale adsorpsie van S op die elektrode-oppervlakke getoon. Tweedens is LP- en RSE-studies by hierdie E_{laag} uitgevoer. In 0.5 M H₂SO₄, versadig met SO₂(g) het 'n paar probleme ontstaan. Eerstens het die resultate by verskillende E_{laag}, asook verskillende rotasiesnelhede op Pt nie met literatuur-gegewens ooreengestem nie. Op Pt het 'n toename in rotasiesnelheid 'n toename in stroomdigtheid gelewer, maar die potensiaal van die pieke was in die potensiaalgebied waar oppervlak- en H₂O-oksidasie 'n rol speel. Pd het nie 'n toename in stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid gelewer nie en 400 rpm se E_p het meer na die anodiese potensiaal geskuif. Aangesien belangrike oppervlakprosesse nie by hoë konsentrasie SO₂-oplossings waargeneem kan word nie, is besluit om literatuur te volg en 'n lae konsentrasie SO₂-oplossing te bestudeer. As gevolg van probleme wat met suiwer SO₂(g) in die laboratorium ontstaan het, is Na₂SO₃(aq) vir die bestudering van lae konsentrasie SO₂-oplossing gebruik. Daar is dus toe besluit om 0.5 M H₂SO₄ + 100 mM Na₂SO₃-oplossing te werk aangesien meeste literatuur 100 mM SO₂ meld.

SVG'e is by verskillende E_{laag} in 0.5 M H₂SO₄ + 100 mM Na₂SO₃-oplossing ondersoek. Die resultate in 0.5 M H₂SO₄ + 100 mM Na₂SO₃ vir Pt was soortgelyk aan literatuur-bevindinge. Dit beteken dus dat die konsentrasie SO₂ wel 'n invloed op die reaksie het. Pd is nie met literatuur-bevindinge vergelyk nie aangesien daar nog geen publikasies oor verskillende E_{laag} vir Pd is nie.

Uit die studie vir die verskillende E_{laag} is gevind dat die adsorpsie van S op Pd nie so 'n groot effek op die elektro-katalitiese aktiwiteit soos op Pt het nie. Dit beteken dus dat dit nie nodig is om Pd met S te modifiseer om hoë elektro-katalitiese aktiwiteit vir die SOR te toon nie, maar Pt moet wel met S gemodifiseer word om hoë elektro-katalitiese aktiwiteit te toon. Dit wil verder voorkom of SO₂ baie sterker op Pt adsorbeer as op Pd en hierdie verskynsel is in beide hoë en lae konsentrasies SO₂-oplossings waargeneem. In 0.5 M H₂SO₄ + 100 mM Na₂SO₃(aq)-oplossing het die elektro-katalitiese aktiwiteit vir die SOR by verskillende E_{laag} in

die volgende volgorde toegeneem: Pt: $0\text{ V} < 0.4\text{ V} < 0.3\text{ V} < 0.2\text{ V} < 0.1\text{ V}$ en Pd: $0\text{ V} < 0.1\text{ V} \leq 0.2\text{ V} \geq 0.4 < 0.3\text{ V}$.

RSE-studies is in $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 100\text{ mM Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ -oplossing by $E_{\text{laag}} = 0.1\text{ V}$ en $E_{\text{laag}} = 0.3\text{ V}$ vir Pt en Pd, onderskeidelik, uitgevoer. Pd het wel 'n toename in stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid gelewer. $E_{\text{laag}} = 0.1\text{ V}$ vir Pt het 'n toename in stroomdigtheid tot op 'n punt met toename in rotasiesnelheid gelewer, maar die E_p het meer na die positiewe potensiale geskuif by hoër rotasiesnelhede. $E_{\text{laag}} = 0.2\text{ V}$ vir Pt is toe uitgevoer aangesien dit die tweede hoogste elektro-katalitiese aktiwiteit getoon het, maar dieselfde probleem het voorgekom as by $E_{\text{laag}} = 0.1\text{ V}$. Dit kan moontlik wees as gevolg van die groot hoeveelheid S wat by die E_{laag} op die elektrode-oppervlak adsorbeer. Hierdie aanname is bevestig toe $E_{\text{laag}} = 0.3\text{ V}$ uitgevoer is aangesien $E_{\text{laag}} = 0.3\text{ V}$ wel 'n toename in stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid gelewer het. Op Pt was die i_p vir 2 025 rpm en hoër dieselfde, wat daarop dui dat die spesies by rotasiesnelhede hoër as 2 025 rpm in die elektroliet beland voordat dit volledig geoksideer het. Op Pd was dit nie die geval nie. Uit die RSE-studies is verskeie analyses uitgevoer en 'n opsomming van die resultate is as volg:

Deur die E_s , E_p en i_p vir Pt en Pd te vergelyk, kom dit voor of Pd beter elektro-katalitiese aktiwiteit vir die SOR toon as Pt aangesien Pd 'n laer E_s as Pt gelewer het asook hoër stroomdigthede by laer potensiale. Levich-analises het aangedui dat die SOR op Pt en Pd nie massa-oordragbeheerd is by hoër potensiale (hoër oorpotensiale) nie aangesien daar nie 'n liniêre verband tussen i en $\omega^{1/2}$ bestaan het nie. Dit beteken dat kinetiese komponente soos byvoorbeeld elektron-oordrag nog steeds by hoër potensiale 'n rol speel. Die Koutecky-Levich-analises het vasgestel dat die reaksiemeganisme op Pt en Pd met potensiaal verander aangesien 'n grafiek van i^{-1} teenoor $\omega^{-1/2}$ by vyf verskillende potensiale nie parallelle lyne getoon het nie en die berekende aantal e^- met potensiaal verander het. Verder is vasgestel dat die reaksiemeganisme wat by Pt en Pd vir die SOR optree dieselfde is, want die berekende aantal e^- by vyf verskillende potensiale vir Pt (het gewissel tussen 1.450 tot 2.270 in 'n potensiaalgebied van 0.850 V tot 0.970 V) en Pd (het gewissel tussen 1.516 tot 2.171 in 'n potensiaalgebied van 0.780 V tot 0.880 V) was soortgelyk. Hierdie aanname oor die reaksiemeganisme is bevestig deur Tafel-hellinganalises aangesien Pt (244 mV/dekade) en Pd (251 mV/dekade) soortgelyke Tafel-hellings gelewer het.

Uit al bogenoemde analyses kan die volgende aanname gemaak word:

- Pd toon beter elektro-katalitiese aktiwiteit as Pt vir die SOR.

Hierdie aanname word deur Lu en Ammon (1980:2611) se studie ondersteun, maar dit is wel in teenstelling met Summers (2006:22) se studie.

HOOFSTUK 5: HOOFSTUK 5:

SAMEVATTENDE GEVOLGTREKKINGS EN SWELWALLENDE GEVOLGTREKKINGS EN

AANBEVELINGS AANBEVELINGS

5.1 Oorsig

Pt is die algemeenste anodekatalisator wat in elektroliseerders gebruik word aangesien dit goeie elektro-katalitiese aktiwiteit toon. Die probleem met die gebruik van Pt is egter die koste daaraan verbonde. In hierdie studie is polikristallyne Pt en Pd met mekaar vergelyk ten einde vas te stel of Pd 'n moontlike plaasvervanger kan wees vir Pt as anodekatalisator in elektroliseerders. Pd is heelwat goedkoper as Pt en is ook meer gereedlik beskikbaar as Pt.

Die reaksies wat bestudeer is, sluit in die SRR, die EOR en die SOR, met die hoofokus op die SOR, en die SRR en EOR wat slegs as voorbereiding vir die SOR gedien het. Pd is nog geensins intensief ondersoek soos Pt vir die SOR nie en dus word verdere studies met Pd as katalisator benodig.

Die polikristallyne Pt- en Pd-skyfelektrodes is deur verskillende elektrochemiese tegnieke naamlik SV, LP en RSE vergelyk. Uit die elektrochemiese tegnieke is die volgende analises bewerkstellig ten einde die polikristallyne Pt en Pd te vergelyk:

- Vergelyking van E_s , E_p en i_p om die elektro-katalitiese aktiwiteit te vergelyk.
- Koutecky-Levich- en Levich-analises om (i) die aantal e^- betrokke in die reaksie te bereken, (ii) vas te stel of die reaksie massa-oordragbeheerd is by hoë oorpotensiale, (iii) vas te stel of die reaksiemeganisme verskil met potensiaal en of die reaksiemeganisme op Pt en Pd soortgelyk of verskillend is, en (iv) i_k -waardes vanuit Koutecky-Levich-grafieke te bereken wat verder vir Tafel-hellinganalises benodig is.
- Tafel-hellinganalises om vas te stel of die reaksiemeganisme op Pt en Pd soortgelyk of verskillend is.

Bogenoemde analyses is vir hierdie studie gekies aangesien slegs 'n klein hoeveelheid literatuur oor die analyses verkry is. Indien dit nie moontlik was om van die bogenoemde analyses uit te voer nie, is die elektro-katalitiese aktiwiteit vir Pt en Pd vergelyk deur die bestudering van E_a .

5.2 Suurstof-reduksiereaksie (SRR)

Die SRR is in suur en alkaliese elektroliete bestudeer en daarom is die katalisator wat die hoogste elektro-katalitiese aktiwiteit in suur elektroliet getoon het met die katalisator wat die hoogste elektro-katalitiese aktiwiteit in alkaliese elektroliet getoon het, vergelyk.

Aangesien die potensiaalgebiede van die alkaliese en suur elektroliete van mekaar verskil, is die potensiale verwerk na oorpotensiale (Alkalies: $0.401 \text{ V} - E_{ewewig}$ en Suur: $1.229 - E_{ewewig}$) ten einde die twee elektroliete met mekaar te vergelyk. Die SRR in alkaliese elektroliet het by laer oorpotensiale plaasgevind as in 'n suur elektroliet, wat dus voordelig was vir die SRR aangesien minder energie benodig word vir die reaksie om plaas te vind.

Pd het die hoogste elektro-katalitiese aktiwiteit in 'n alkaliese elektroliet getoon terwyl Pt die hoogste elektro-katalitiese aktiwiteit in 'n suur elektroliet getoon het. Deur die E_s van Pt en Pd in suur en alkaliese elektroliete onderskeidelik by 0 rpm te vergelyk, het dit geblyk dat die SRR makliker op Pd plaasvind as op Pt aangesien die SRR op Pd by 'n laer oorpotensiaal ($\eta = 0.270 \text{ V m.v.n. SWE}$) as op Pt ($\eta = 0.471 \text{ V m.v.n. SWE}$) begin.

'n Liniêre verband het tussen i en $\omega^{1/2}$ vir beide Pt en Pd bestaan vir die SRR wat dus beteken dat die reaksie op Pt en Pd massa-oordragbeheerd was by lae potensiale (hoë oorpotensiale). Koutecky-Levich- en Tafel-hellinganalises het bevestig dat die reaksiemeganisme op Pt en Pd in suur en alkaliese elektroliete onderskeidelik van mekaar verskil aangesien die berekende aantal e^- (Pt: wissel tussen 2.970 tot 3.471 en Pd: wissel tussen 1.696 tot 2.624) en Tafel-hellings (Pt: 259 mV/dekade en Pd = 57 mV/ dekade) verskil. Beide die reaksiemeganismes wat op Pt en Pd in 'n suur en alkaliese elektroliete onderskeidelik opgetree het, is kompleks want die aantal e^- bereken deur Levich-analises het verskil van die aantal e^- bereken deur Koutecky-Levich-analises.

Deur die bogenoemde in ag te neem, kom dit derhalwe voor of Pd (alkaliese elektroliet) beter elektro-katalitiese aktiwiteit toon as Pt (suur elektroliet). Verdere studies is beslis nodig om vas te stel of die reaksiemeganisme wat op Pd voorkom, geskik is vir brandstofselle.

5.3 Etanol-oksidasiereaksie (EOR)

Die EOR is in suur en alkaliese elektroliete uitgevoer aangesien die reaksiemeganisme vir die EOR baie kompleks is en die reaksie as goeie voorbereiding vir die SOR gedien het.

5.3.1 Alkaliese elektroliet (0.1 M KOH/1 M KOH)

Uit die SV-studie is gevind dat die EOR in 'n alkaliese elektroliet 'n onomkeerbare reaksie is wat deur verskeie intermediêre stappe plaasvind, en 'n toename in KOH-konsentrasie in die teenwoordigheid van EtOH het 'n afname in die elektro-katalitiese aktiwiteit tot gevolg gehad. Die probleem egter met die lae konsentrasie KOH (0.1 M KOH) is dat geen herhaalbare data vir Pt verkry is nie, terwyl die hoë konsentrasie KOH (1 M KOH) goeie herhaalbaarheid gelewer het. Gevolglik is verder met 1 M KOH in die teenwoordigheid van 1 M EtOH gewerk.

Die EOR in 'n alkaliese elektroliet het 'n afname in stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid vir beide Pt en Pd getoon. Die rede hiervoor is dat die intermediêre spesies terug in die elektroliet beland voordat die intermediêre spesies volledig geoksideer het. As gevolg hiervan kan al die analyses wat vir die SRR uitgevoer is, nie bewerkstellig word nie en dus is polikristallyne Pt en Pd vergelyk deur die elektro-katalitiese aktiwiteit vir die EOR in 'n alkaliese elektroliet te bepaal deur gebruik te maak van E_s , E_p , i_p en E_a . Vervolgens is Tafel-hellinganalises vir Pt en Pd by 0 rpm uitgevoer.

Laer E_a is vir Pd (wissellend vanaf -21.462 kJ/mol tot 24.669 kJ/mol) as vir Pt (wissellend vanaf 26.828 kJ/mol tot 25.050 kJ/mol) verkry oor 'n potensiaalgebied van -0.234 V – (-0.159 V) m.v.n. SWE wat normaalweg vir brandstofselle gebruik kan word. Pd het beter elektro-katalitiese aktiwiteit as Pt getoon vir die EOR in 'n alkaliese elektroliet aangesien Pd hoër stroomdigtheid by laer potensiale as Pt gelewer het (Pt: $i_{-0.4} = 0.164 \text{ mA/cm}^2$, $i_{-0.2} = 1.402 \text{ mA/cm}^2$ en Pd: $i_{-0.4} = 0.341 \text{ mA/cm}^2$, $i_{-0.2} = 2.820 \text{ mA/cm}^2$) en Pd laer E_a as Pt getoon het. Dit lyk of die reaksiemeganisme op Pt en Pd dieselfde is as gevolg van soortgelyke Tafel-hellings (Pt: 205 mV/dekade en Pd: 215 mV/dekade), maar Pt het ook 'n tweede Tafel-helling (114 mV/dekade) by lae potensiale gelewer. Die afwesigheid van die tweede Tafel-helling by lae potensiale vir Pd is moontlik as gevolg van die inkomende aktiewe spesies wat swak op Pd adsorbeer of die inkomende aktiewe spesies/produkte wat sterk op Pd adsorbeer en dus veroorsaak dat die EOR eers by hoër potensiale plaasgevind het.

5.3.2 Suur elektroliet (0.1 M HClO₄)

Pd het geen aktiwiteit vir die EOR in 'n suur elektroliet getoon nie terwyl Pt goeie elektro-katalitiese aktiwiteit getoon het. Daar word gespekuleer dat Pd H₂ baie sterk absorbeer (en adsorbeer) en gevolglik die aktiewe posisies van die elektrode-oppervlak blokkeer sodat geen reaksie kon plaasvind nie. Dit was dus nie van enige nut om RSE-studies vir die EOR in 'n suur elektroliet uit te voer nie aangesien Pd onaktief in 'n suur elektroliet is.

5.4 Swaeldioksied-oksidasiereaksie (SOR)

Polikristallyne Pt en Pd vir die SOR is in twee verskillende oplossings bestudeer, naamlik hoë konsentrasie SO₂ (0.5 M H₂SO₄ versadig met suiwer SO₂(g)) en lae konsentrasie SO₂ (0.5 M H₂SO₄ + 100 mM Na₂SO₃). Suiwer SO₂(g) is gekies vir die bestudering van die SOR aangesien relatief hoë konsentrasies SO₂(g) in elektroliseerders gebruik is. Eerstens is 'n E_{laag} en RSE-studies in 'n hoë konsentrasie SO₂-oplossing uitgevoer. Hierdie oplossing het probleme tot gevolg gehad aangesien E_{laag} vir Pt nie met literatuur-bevindinge ooreengestem het nie en vir die RSE-studie het Pt 'n toename in stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid getoon, maar die piekpotensiale het gedui op oppervlak- en H₂O-oksidasie wat plaasgevind het. Pd het nie 'n toename in stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid gelewer nie.

Bogenoemde probleme, asook probleme in die laboratorium met die gebruik van suiwer SO₂(g) het aanleiding daartoe gegee dat daar besluit is om die standaard prosedure in literatuur te volg en die SOR in 'n lae konsentrasie SO₂-oplossing (Na₂SO₃, aq) te bestudeer.

Eerstens is 'n E_{laag} studie uitgevoer wat gevolg is deur 'n RSE-studie. Uit die E_{laag}-studie is vasgestel dat die adsorpsie van S(s) 'n groot invloed op die elektro-katalitiese aktiwiteit van Pt het, terwyl die adsorpsie van S(s) op Pd die elektro-katalitiese aktiwiteit tot 'n mindere mate beïnvloed het. Dit het dus voorgekom dat SO₂ baie sterk op Pt adsorbeer en tot 'n mindere mate op Pd. Die elektro-katalitiese aktiwiteit vir Pt en Pd by verskillende E_{laag} het in die volgende volgorde toegeneem:

$$\text{Pt: } 0 \text{ V} < 0.4 \text{ V} < 0.3 \text{ V} < 0.2 \text{ V} < 0.1 \text{ V} \quad \text{en} \quad \text{Pd: } 0 \text{ V} < 0.1 \text{ V} \leq 0.2 \text{ V} \leq 0.4 < 0.3 \text{ V}$$

E_{laag} = 0.1 V en 0.2 V was eerste op Pt bestudeer, maar by hierdie E_{laag} is daar slegs tot op 'n punt 'n toename in stroomdigtheid met toenemende rotasiesnelheid verkry. Vervolgens is E_{laag} = 0.3 V vir Pt bestudeer en is daar wel 'n tendens van toename in stroomdigtheid met toenemende rotasiesnelheid waargeneem. E_{laag} = 0.3 V is vir Pd bestudeer aangesien hierdie E_{laag} die hoogste elektro-katalitiese aktiwiteit vir Pd getoon het en dit is ook die

beginpotensiaal wat vir Pt gewerk het. Die SOR op Pd het wel 'n toename in stroomdigtheid met toename in rotasiesnelheid gelewer.

Pd het hoër elektro-katalitiese aktiwiteit teenoor Pt getoon as gevolg van Pd se laer E_s (Pt: 0.679 V en Pd: 0.600 V) en hoër stroomdigtheid by laer potensiale (Pt: $i_{0,8V} = 3.981 \text{ mA/cm}^2$ en Pd: $i_{0,8V} = 19.471 \text{ mA/cm}^2$).

Vanuit die RSE-studie is dit waargeneem dat die SOR by hoë potensiale (hoë oorpotensiale) nie massa-oordragbeheerd is op Pt en Pd nie aangesien daar nie 'n gebied ontstaan waar die stroomdigtheid onafhanklik van die potensiaal is nie. Hierdie waarneming is bevestig deur Levich-analises en beteken dus dat by hoë potensiale nie net massa-oordrag van molekulêre SO_2 'n rol speel nie, maar ook kinetiese komponente soos byvoorbeeld elektron-oordrag. Die Koutecky-Levich-analises het voorgestel dat die reaksiemeganisme vir die SOR op Pt en Pd met potensiaal verander het, aangesien die berekende aantal e^- met potensiaal verander (Pt: wissel tussen 1.450 en 2.270 in 'n potensiaalgebied van 0.850 V tot 0.970 V en Pd: wissel tussen 1.516 en 2.171 in 'n potensiaalgebied van 0.780 V tot 0.880 V). Verder is dit vasgestel dat die reaksiemeganisme wat op Pt en Pd vir die SOR optree dieselfde is aangesien die berekende aantal e^- vanuit Koutecky-Levich-analises, asook die berekende Tafel-hellings (Pt: 244 mV/dekade en Pd: 251 mV/dekade) vir Pt en Pd soortgelyk is.

Deur die berekende aantal e^- deur die Koutecky-Levich-analises in ag te neem, blyk dit dat die SOR op Pt en Pd wel in staat is om volgens 'n 2 e^- -oksidasieproses plaas te vind.

5.5 Suurstof-reduksiereaksie (SRR), Etanol-oksidasiereaksie (EOR) en Swaeldioksied-oksidasiereaksie (SOR)

Die SRR en EOR het as goeie voorbereiding gedien vir die SOR ten einde vertrouwd te raak met die elektrochemiese tegnieke en analises. Die SRR en EOR het verskillende tendense van stroomdigtheid met rotasiesnelheid getoon en dus is enige moontlike probleme wat tydens die bekende reaksies voorgekom het hanteer voordat SOR bestudeer is.

Polikristallyne Pd het vir al die bogenoemde reaksies, behalwe vir die SRR en EOR in 'n suur elektroliet, beter elektro-katalitiese aktiwiteit getoon. Deur dit in gedagte te hou, wil dit wel voorkom of Pd 'n moontlike plaasvervanger vir spesifieke reaksies kan wees.

Vervolgens kom dit voor of Pd 'n belowende plaasvervanger vir Pt as anodekatalisator in elektroliseersers is aangesien Pd goedkoper as Pt is en Pd hoër elektro-katalitiese aktiwiteit as Pt toon, maar volgens Juodkakis *et al.* (aangehaal deur O'Brien, 2010a:576) is Pd nie

geskik vir elektroliseerders nie aangesien Pd vergiftig word in H_2SO_4 -oplossing by hoë potensiale. Alvorens 'n finale gevolgtrekking gemaak kan word of polikristallyne Pd 'n plaasvervanger vir Pt kan wees, word verdere studies benodig. Die reaksiemeganisme vir die SOR is baie kompleks en was buite die fokus van hierdie studie.

5.6 Aanbevelings

Vir die SOR is daar nog baie ruimte vir ontwikkeling aangesien daar baie min literatuur oor die onderwerp is omdat hierdie onderwerp eers onlangs weer belangstelling gewek het. Toekomstige studies kan verder fokus om vas te stel of Pd 'n praktiese alternatiewe katalisator vir Pt kan wees en ook om meer begrip oor die SOR te verkry. 'n Paar aanbevelings vir toekomstige studies volg:

- 'n Meer in-diepte studie vir die vergelyking van die elektro-katalitiese aktiwiteit vir polikristallyne Pt en Pd kan uitgevoer word. Deur dit te bewerkstelling, kan spesifiek gefokus word op die bepaling van aktiveringsenergie (hoe laer E_a , hoe hoër die elektro-katalitiese aktiwiteit), diffusie-koëffisiënt (aanduiding hoe vining die reaktante by oppervlak uitkom) en standaard snelheidskonstante (aanduiding hoe vining die reaksie ewewig bereik).
- Spektroskopiese tegnieke saam met SV-tegnieke kan gebruik word (O'Brien *et al.*, 2010a:577) om vas te stel watter reaksiemeganisme op polikristallyne Pt en Pd vir die SOR optree. Vanuit hierdie studies kan vasgestel word of die reaksiemeganismes wat op polikristallyne Pt en Pd gevolg word, geskik is vir elektroliseerders. Daar kan ook moontlik vasgestel word wat die moontlike rede is vir die probleme wat tydens die RSE-studie vir $E_{\text{laag}} = 0.1 \text{ V}$ en 0.2 V op Pt ontstaan het.
- Tesame met die bestudering van die reaksiemeganisme kan teoretiese Tafel-hellings vir elke reaksiemeganisme bereken word wat dan met die eksperimentele Tafel-hellings van hierdie studie vergelyk kan word om ook vas te stel watter reaksiemeganismes moontlik optree tydens die SOR op polikristallyne Pt en Pd.
- Verskeie studies in literatuur het eers die elektrode-oppervlak met S gemodifiseer voordat LP studie uitgevoer word. Dit sal dus goed wees om 'n soortgelyke studie as hierdie uit te voer, maar met die verskil dat die reaksie nou op 'n elektrode-oppervlak plaasvind wat met S gemodifiseer is. Op die manier kan verder vasgestel word wat die invloed van S(s) op die reaksie vir polikristallyne Pt en Pd-katalisatore is.

- Vergelykende studies tussen die gebruik van $\text{SO}_2(\text{g})$ en $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ -sout om vas te stel of daar 'n verskil in resultate, onderneem kan word. Vervolgens kan ook vasgestel word of die SO_2 in oplossing is of op die elektrode-oppervlakke deur gebruik te maak van die bestudering van verskillende skandeertempo's.
- 'n In-diepte vergelykende studie tussen hoë en lae konsentrasie SO_2 -oplossings kan onderneem word om vas te stel watter verskille tussen die twee oplossings ontstaan, asook watter invloed dit het op oppervlakprosesse.
- Verder kan die effektiwiteit van binêre katalisatore in die vorm van Pt_xPd_y ook bestudeer word aangesien die hoeveelheid Pt wat benodig word verminder en dus sal die koste van die katalisator laer wees as suiwer Pt.

- ALHALASAH, W & HOLZE, R. 2007. Electrochemical bandgaps of a series of poly-3-p-phenylthiophenes. *Journal of solid state electrochemistry*, 11(12):1605-1612.
- ANTOLINI, E. 2007. Catalyst for direct ethanol fuel cells. *Journal of power sources*, 170:1-12.
- ANTOLINI, E. & GONZALEZ, E. R. 2010. Alkaline direct alcohol fuel cells. *Journal of power sources*, 198:3431-3450.
- ATKINS, P. & DE PAULA, J. 2006. Physical Chemistry 8th ed. Oxford: Oxford University Press. 1064p.
- BARD, A. J. & FAULKNER, L. R. 2001. Electrochemical methods: fundamentals and applications. United States of America: John Wiley & Sons.
- CHEN, S. & KUCERNAK, A. 2004. Electrocatalysis under conditions of high mass transport rate: Oxygen reduction on single submicrometer-sized Pt particles supported on carbon. *Journal of physical chemistry B*, 108(10):3262-3276.
- CO, A. C., XIA, S. J. & BIRSS, V. I. 2003. Oxygen reaction at LaSrMnO₃/Yttria-stabilized zirconia interfaces. (In Singhal, S.C. & Dokiya, M., ed. Solid oxide fuel cells VIII. New Jersey: The electrochemical society. p. 478-487).
- CUI, G., SONG, S., SHEN P. K., KOWAL, A. & BIANCHINI, C. 2009. First-principles considerations on catalytic activity of Pd towards ethanol oxidation. *Journal physical chemistry*, 113:15639-15642.
- DONG, Q., SANTHANAGOPALAN, S. & WHITE R. E. 2007. Simulation of the oxygen reduction reaction at an RDE in 0.5 M H₂SO₄ including and adsorption mechanism. *Journal of electrochemistry society*, 154(9):A888-A899.
- EVANS, D. H., O'CONNELL, K. M., PETERSEN, R. A. & KELLY, M. 1983. Cyclic Voltammetry. *Journal of chemical education*, 60(4):290-293.
- FANG, L., TAO, Q., LI, M., LIOA, L., CHEN, D. & CHEN, Y. 2010. Determination of the real surface area of palladium electrodes. *Chinese journal of chemical physics*, 23(5):543-548.

- GORENSEK, M. B. & SUMMERS, W. A. 2009. Hybrid sulfur flowsheets using PEM electrolysis and a bayonet decomposition reactor. *International journal of hydrogen energy*, 34:4097-4114.
- GORENSEK, M. B., STATER, J. A., STANFORD, T. G. & WEIDNER, J. W. 2009. A thermodynamic analysis of the SO₂/H₂SO₄ system in SO₂-depolarized electrolysis. *International journal of hydrogen energy*, 34:6089-6095.
- GUPTA, S. S., MAHAPATRA, S. S. & DATTA, J. 2004. A potential anode material for the direct alcohol fuel cell. *Journal of power sources*, 131:169-174.
- HAYES, J. R., ZELLER, J. D. & FRIESEN, C. 2008. The Influence of Platinum Surface Morphology on the Electrooxidation of Methanol in Alkaline Solution. *ECS transactions*, 13(23):41-54.
- HAYNES, W. M. & LIDE, D. R. 2011. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 92nd ed. Boca Raton, Florida: CRC Press.
- IWASITA, T. 2002. Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochimica acta*, 47:3663-3674.
- JEON, M. K., ZHANG, Y. & MCGINN, P. J. 2010. A comparative study of PtCo, PtCr and PtCoCr catalysts for oxygen electro-reduction reaction. *Electrochimica acta*, 55:5318-5325.
- KATSOUNAROS, I., SCHNEIDER, W. B., MEIER, J. C., BENEDIKT, U., BEIDERMAN, P. U., AUER, A. A. & MAYRHOFER, K. J. J. 2012. Hydrogen peroxide electrochemistry on Pt: Towards understanding the oxygen reduction reaction mechanism. *Physical chemistry chemical physics*, 14:7384-7391.
- KHAN, A. S. A., AHMED, R. & MIRZA, M. L. 2008. Electro-oxidation of methanol on fuel cell catalysts and evaluation of their catalytic activities by cyclic voltammetry. *Journal of chemistry society*, 30(6):810-816.
- KHAN, A. S. A., AHMED, R. & MIRZA, M. L. 2009. Evaluation of catalytic activity of Pt and Pt-Ru catalyst for electro-oxidation of methanol in acid medium by cyclic voltammetry. *Portugaliae electrochimica acta*, 27(4):429-441.
- KUTZ, R. B., BRAUNSCHWEIG, B., MUKHERJEE, P., BEHRENS, R. L., DLOTT, D. D. & WIECKOWSKI, A. 2011. Reaction pathway of ethanol electrooxidation on polycrystalline platinum catalyst in acidic electrolytes. *Journal of catalysis*, 278:181-188.

- LAI, S. C. S. & KOPER, M. T. M. 2009. Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. *Physical chemistry chemical physics*, 11:10446-10456.
- LAI, S. C. S., KLEIJN, S. E. F., ÖZTÜRK, F. T. Z., VAN REES VELLINGA, V. C., KONING, J., RODRIGUEZ, P. & KOPER, M. T. M. 2010. Effect of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. *Catalysis today*, 154:92-104.
- LI, Y. S., ZHAO, T. S. & LIANG, Z. X. 2009. Performance of alkaline electrolyte-membrane-based direct ethanol fuel cells. *Journal of power sources*, 187:387-392.
- LIANG, Z. X., ZHAO, T. S., XU, J. B. & ZHU, L. D. 2009. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. *Electrochimica acta*, 54:2203-2208.
- LIU, J., YE, J., XU, C., JIANG, S. P. & TONG, Y. 2007. Kinetics of ethanol electro-oxidation at Pd electrodeposited Ti. *Electrochemistry communication*, 9:2334-2339.
- LOKKILUOTO, A., GASIK, M. & KUIKKA, T. 2010. Study of SO₂-depolarized water electrolysis. *Energy and environment*, 78(3):105-111.
- LU, P. T. W & AMMON, R. L. 1980. An investigation of electrode materials for the anodic oxidation of sulphur dioxide in concentrated sulphuric acid. *Journal of electrochemistry society*, 127(12):2610-2616.
- LU, P. W. T & AMMON, R. L. 1982. Sulfur dioxide depolarized electrolysis for hydrogen production: Development status. *International journal of hydrogen energy*, 7(7):563-575.
- MOROZAN, A., JOUSSELME, B. & PALACIN, S. 2011. Low-platinum and platinum-free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cell cathodes. *Energy of environmental science*, 4:1238-1254.
- MUSTAIN, W. E. & PRAKASH, J. 2007a. A Model for the electroreduction of molecular oxygen. *Journal of electrochemical society*, 154:A668-A676.
- MUSTAIN, W. E. & PRAKASH, J. 2007b. Kinetics en mechanism for the oxygen reduction reaction on polycrystalline cobalt-palladium electrocatalyst in acid media. *Journal of power sources*, 170:28-37.
- NØRSKOV, J. K., ROSSMEISL, J., LOGADOTTIR, A., LINDQVIST, L., KITCHIN, J. R., BLIGAARD, T. & JONSSON, H. 2004. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *Journal of physical chemistry*, 108(46):17886-17892.

O'BRIEN, J. A., HINKLEY, J. T., DONNE, S. W. & LINDQUIST, S-E. 2010a. The electrochemical oxidation of aqueous sulphur dioxide: A critical review of work with respect to the hybrid sulphur cycle. *Electrochimica acta*, 55:573-591.

O'BRIEN, J. A., HINKLEY, J. T. & DONNE, S. W. 2010b. The electrochemical oxidation of aqueous sulphur dioxide I. Experimental parameter influences on electrode behaviour. *Journal of electrochemistry society*, 157(2010):F111–F115.

O'BRIEN, J. A., HINKLEY, J. T. & DONNE, S. W. 2012. Electrochemical oxidation of aqueous sulphur dioxide II. Comparative studies on platinum and gold electrodes. *Journal of electrochemistry society*, 159(9):F585-F593.

ONBEKEND. 2013. Monex Precious Metals. <http://www.monex.com>. Datum van toegang: 1 Aug. 2013.

ONBEKEND. 2013. Standardization of NaOH. <http://www.foothill.edu/attach/psme/holland.1AStdNaOHLab.pdf>. Datum van toegang: 5 Aug. 2013.

PLETCHER, D. 2009. A first course in electrode processes. 2nd ed. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry. 301p.

PRABHURAM, J. & MANOHARAN, R. 1998. Investigation of methanol oxidation on unsupported platinum electrodes in strong alkali and strong acid. *Journal of power sources* 74:54-61.

PRABHURAM, J., MANOHARAN, R. & VASAN, H. N. 1998. Effects of incorporation of Cu and Cu in Pd on electrochemical oxidation of methanol in alkaline solution. *Journal of applied electrochemistry*, 28:935-941.

QUIJADA, C., RODES, A., VAZQUEZ, J. L., PEREZ, J. M. & ALDAZ, A. 1995. Electrochemical behaviour of aqueous sulphur dioxide at polycrystalline Pt electrodes in acid medium. A voltammetric and in-situ FT-IR study. Part II. Promoted oxidation of sulphur dioxide. Reduction of sulphur dioxide. *Journal of electroanalytical chemistry*, 398:105-115.

QUIJADA, C., MORALLON, E., VAZQUEZ, J. L. & BERLOUIS, L. E. A. 2000. Electrochemical behaviour of aqueous sulphur dioxide at polycrystalline Au electrodes in acid medium. A voltammetric and in-situ vibrational study. Part II. Oxidation of SO₂ on bare and sulphur-modified electrodes. *Electrochimica acta*, 46:651-659.

- RAMASWAMY, N. & MUKERJEE, S. 2012. Fundamental mechanistic understanding of electrocatalysis of oxygen reduction on Pt and non-Pt surfaces: Acid versus alkaline media. *Advances in physical chemistry*, 1-17.
- SAMEC, Z. & WEBER, J. 1975a. Study of the oxidation of SO₂ dissolved in 0.5 M H₂SO₄ on a gold electrode – I. Stationary electrode. *Electrochimica acta*, 20:403-412.
- SAMEC, Z., WEBER, J. 1975b. Study of the oxidation of SO₂ dissolved in 0.5 M H₂SO₄ on a gold electrode – II. A Rotating disc electrode. *Electrochimica acta*, 20:413-419.
- SAVADOGO, O., LEE, K., MITSUSHIMA, S., KAMIYA, N. & OTA, K-I. 2004. Investigation of some new palladium alloys catalysts for the oxygen reduction reaction in an acid medium. *Journal of new materials for electrochemical systems*, 7:77-83.
- SCHMIDT, T. J., PAULUS, U. A., GASTEIGER, H. A. & BEHM, R.J. 2001. The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions. *Journal of electroanalytical chemistry*, 508:41-47.
- SCOTT, K & TAAMA, W. M. 1999. An investigation of anode materials in the anodic oxidation of sulphur dioxide in sulphuric acid solutions. *Electrochimica acta*, 44:3421-3427.
- SEO, E. T. & SAWYER, D. T. 1965. Electrochemical oxidation of dissolved sulfur dioxide at platinum and gold electrodes. *Electrochimica acta*, 10(3):239-252.
- SEPA, D. B., VOJNOVIC, M. V. & DAMJANOVIC. 1981. Reaction intermediates as a controlling factor in the kinetics and mechanism of oxygen reduction at platinum electrodes. *Electrochimica acta*, 26(6):781-791.
- SETHURAMAN, V. A. & WEIDNER, J. W. 2010. Analysis of sulfur poisoning on a PEM fuel cell electrode. *Electrochimica acta*, 55(20):5683-5694.
- SHAO, M. 2011. Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reaction. *Journal of power sources*, 196:2433-2444.
- SHAO, M. H., HUANG, T., LIU, P., ZHANG, J., SASAKI, K., VUKMIROVIC, B. & ADZIC, R. R. 2006. Palladium monolayer and palladium alloy electrocatalyst for oxygen reduction. *Lugmuir*, 22(25):10409-10415.
- SONG, C & ZHANG, J. 2008. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications. Springer.

- SPOTNITZ, R. M., COLUCCI, J. A. & LANGER, S. H. 1983. The activated electro-oxidation of sulphur dioxide on smooth platinum. *Electrochimica acta*, 28(8):1053-1062.
- SREJIC, I., SMILJANIC, M., RAKOCEVIC, Z. & STRBAC, S. 2011. Oxygen reduction on polycrystalline Pt and Au electrodes in perchloric acid solution in the presence of acetonitrile. *International journal of electrochemical science*, 6:3344-3354.
- STRUCK, B. D., JUNGINGER, R., BOLTERS DORF, D. & GEHRMANN, J. 1980. The anodic oxidation of sulphur dioxide in the sulphuric acid hybrid cycle. *International journal of hydrogen energy*, 5:487-497.
- SU, Y., XU, C., LIU, J. & LIU, Z. 2009. Electro-oxidation on 2-propanol compared ethanol on Pd electrodes in alkaline medium. *Journal of power sources*, 194:295-297.
- SUMMERS, W. A. 2006. Hybrid sulfur electrolyzer development. First Quarter Report, Savannah River National Laboratory, Aiken. 1-42p.
- SUN, S., CHOJAK HALSEID, M., HEINEN, M., JUSYS, Z. & BEHM, R.J. 2009. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperature and pressure: A high-temperature/high pressure DEMS study. *Journal of power sources*, 190:2-13.
- TREIMER, S., TANG, A. & JOHNSON, D. C. 2002. A consideration of the application of koutecky-levich plots in the diagnoses of charge-transfer mechanisms at rotated disk electrodes. *Electroanalysis*, 14(3):165-171.
- WAKABAYASHI, N., UCHIDA, H. & WATANABE, M. 2002. Temperature Dependence of Methanol Oxidation Rates at PtRu and Pt electrodes. *Electrochemical and solid-state letters*, 5(11):E62-E65.
- WANG, B. 2005. Recent development of non-platinum catalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of power sources*, 152:1-15.
- WANG, D., LIU, J., WU, Z., ZHANG, J., SU, Y., LIU, Z. & XU, C. 2009. Electro-oxidation of methanol, ethanol and 1-propanol on Pd electrodes in alkaline medium. *International journal of electrochemical science*, 4:1672-1678.
- WEST, W. P. & GAEKE, G. C. 1956. Fixation of Sulfur Dioxide as Disulfitomercurate(II) and Subsequent Colorimetric Estimation. *Analytical chemistry*, 28(12):1814-1819.

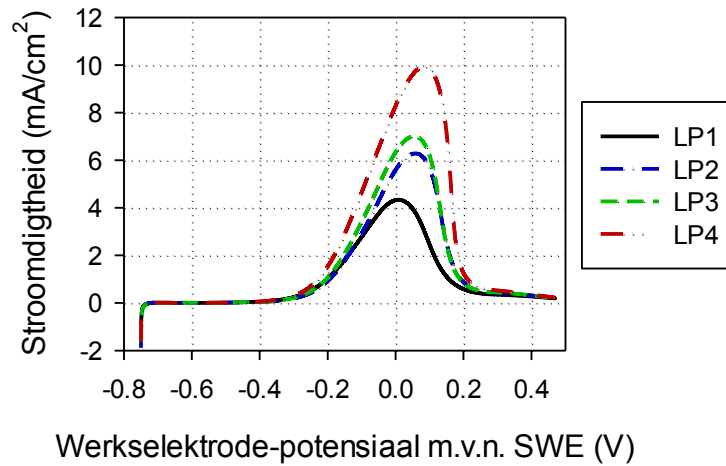
XIE, S., CHEN, S., LIU, Z. & XU, C. 2011. Comparison of alcohol electro-oxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline medium. *International journal of electrochemical science*, 6:882-888.

YU, E. H. & SCOTT, K. 2005. Direct methanol alkaline fuel cells with catalyst anion exchange membrane electrodes. *Journal of applied electrochemistry*, 35:91-96.

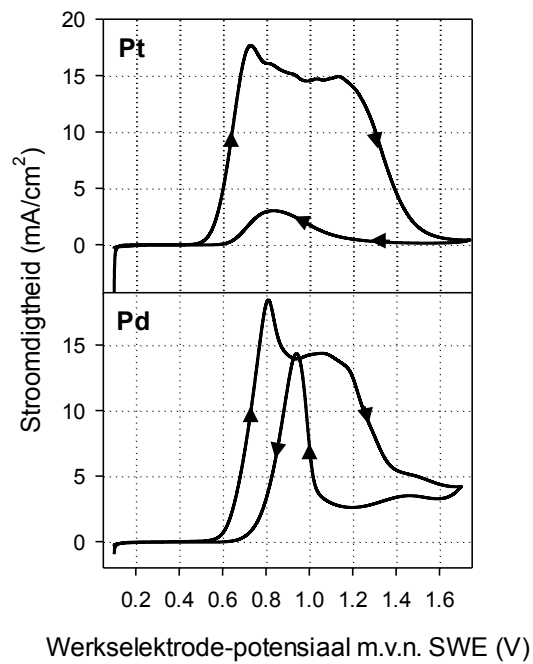
YU, E. H., SCOTT, K. & REEVE, R.W. 2003. Electrochemical Reduction on Carbon Supported Pt and Pt/Ru Fuel Cell Electrodes in Alkaline Solution. *Fuel cells*, 4:169-176.

ZERIHUN, T. & GRÜNDLER, P. 1998. Oxidation of formaldehyde, methanol, formic acid and glucose at ac heated cylindrical Pt microelectrodes. *Journal of electroanalytical chemistry*, 441:57-63.

Bylaag A: Figure



Figuur A.1: LP's vir die EOR op Pt-skyfelektrodes by 0 rpm in 0.1 M KOH + 1 M EtOH-oplossing ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en $v = 10\text{ mV/s}$)



Figuur A.2: SVG'e op die Pt- en Pd-skyfelektrode in 0.5 M H_2SO_4 + 100 mM Na_2SO_3 ($v = 10\text{ mV/s}$, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en $\omega = 0\text{ rpm}$)

Bylaag B: Berekeninge

B.1 Berekeninge van die aantal e⁻ betrokke in die reaksie deur gebruik te maak van die Levich-vergelyking

Die Levich-vergelyking is as volg:

$$i = 0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}C_0\omega^{1/2}$$

Dus uit die vergelyking volg: Helling van die Levich-grafiek

$$\eta = \frac{i}{\omega^{1/2}} \cdot \frac{1}{0.62FD^{2/3}v^{-1/6}C_0}$$

$$= \text{Helling} \cdot \frac{1}{0.62(96485.3)(1.900 \times 10^{-5})^{2/3}(0.010)^{-1/6}(1.200 \times 10^{-6})} \left. \vphantom{\frac{1}{0.62(96485.3)(1.900 \times 10^{-5})^{2/3}(0.010)^{-1/6}(1.200 \times 10^{-6})}} \right\} \begin{array}{l} \text{SRR in alkaliese} \\ \text{elektroliet} \end{array}$$

$$= \text{Helling} \cdot \frac{1}{0.62(96485.3)(1.193 \times 10^{-5})^{2/3}(0.010)^{-1/6}(1.260 \times 10^{-6})} \left. \vphantom{\frac{1}{0.62(96485.3)(1.193 \times 10^{-5})^{2/3}(0.010)^{-1/6}(1.260 \times 10^{-6})}} \right\} \begin{array}{l} \text{SRR in suur} \\ \text{elektroliet} \end{array}$$

B.2 Berekeninge van die aantal e⁻ betrokke in die reaksie deur gebruik te maak van die Koutecky-Levich-vergelyking

Die Koutecky-Levich-vergelyking is as volg:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}C_0} \cdot \frac{1}{\omega^{1/2}} + \frac{1}{i_k}$$

Dus uit die vergelyking volg: 1/Helling van die Koutecky-Levich-grafiek

$$\eta = \frac{i}{\omega^{1/2}} \cdot \frac{1}{0.62FD^{2/3}v^{-1/6}C_0} + \frac{1}{i_k} \rightarrow \text{Y-afsnit van die Koutecky-Levich-grafiek}$$

$$= \frac{1}{\text{Helling}} \cdot \frac{1}{0.62(96485.3)(1.900 \times 10^{-5})^{2/3}(0.010)^{-1/6}(1.200 \times 10^{-6})} \left. \vphantom{\frac{1}{0.62(96485.3)(1.900 \times 10^{-5})^{2/3}(0.010)^{-1/6}(1.200 \times 10^{-6})}} \right\} \begin{array}{l} \text{SRR in alkaliese} \\ \text{elektroliet} \end{array}$$

$$= \frac{1}{\text{Helling}} \cdot \frac{1}{0.62(96485.3)(1.193 \times 10^{-5})^{2/3}(0.010)^{-1/6}(1.260 \times 10^{-6})} \left. \vphantom{\frac{1}{0.62(96485.3)(1.193 \times 10^{-5})^{2/3}(0.010)^{-1/6}(1.260 \times 10^{-6})}} \right\} \begin{array}{l} \text{SRR in suur} \\ \text{elektroliet} \end{array}$$

$$= \frac{1}{\text{Helling}} \cdot \frac{1}{0.62(96485.3)(2.100 \times 10^{-5})^{2/3}(1.112 \times 10^{-2})^{-1/6}(1.000 \times 10^{-5})} \left. \vphantom{\frac{1}{0.62(96485.3)(2.100 \times 10^{-5})^{2/3}(1.112 \times 10^{-2})^{-1/6}(1.000 \times 10^{-5})}} \right\} \text{SOR}$$

B.3 Berekening van Tafel-hellings

'n Grafiek van oorpotensiaal (η) teenoor log kinetiese stroomdigtheid (i_k) is gestip en uit die helling is die Tafel-helling verkry. Die waarde van η is as volg bereken:

$$\eta = E - E_{\text{ewewig}} \text{ vir die reduksiereaksie}$$

$$\eta = E_{\text{ewewig}} - E \text{ vir die oksidasiereaksie}$$

Vir die SRR is $E = 0.401 \text{ V}$ vir 'n alkaliese elektroliet en $E = 1.229 \text{ V}$ vir 'n suur elektroliet. Vir die SOR is $E = 0.158 \text{ V}$.

B.4 Berekeninge van die aktiveringsenergie (E_a) deur gebruik te maak van die Arrhenius-vergelyking

Die Arrhenius vergelyking is as volg:

$$\ln i = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

waar i die maksimum stroomdigtheid (mA/cm^2), E_a die aktiveringsenergie (kJ/mol), T die temperatuur (K) en R die gaskonstante ($8.314 \text{ J}/\text{K}\cdot\text{mol}$) is.

Dus uit die Arrhenius vergelyking volg:

$$E_a = \underbrace{(\ln i)(T)(-R)} - \ln A$$

Helling van Arrhenius grafiek

Dus deur gebruik te maak van die helling van die Arrhenius-grafieke asook die gaskonstante kan die E_a by verskillende potensiale bereken word.