

ELEKTROKEEMIA ARENGUST TARTU ÜLIKOOLIS AASTATEL 2000-2005

Enn Lust

Tartu Ülikooli füüsikalise keemia instituut

Viimastel aastatel on seoses naftavarude ammen- dumise ning tarbimise plahvatusliku kasvuga Aasias (Hiina, India, Indoneesia) väga palju tähe- lepanu hakatud pöörama alternatiivsete energiee- tiliste ressursside (tuule-, hüdro-, biomassi- ja päi- keseenergia) ja efektiivsemate energiaallikate (kütuseelementid) kasutusele kogu maailmas. Kütuseelementide arendamine eeldab väga põhja- likke uuringuid nii materjaliteaduse kui ka füüsika ja keemia, eriti aga elektrokeemia vallas. Erinevatel teadusfoorumitel nii USAs, Euroopas kui ka Jaapanis on korduvalt rõhutatud, et uute kõrg- efektiivsete energiamuundurite, vooluallikate ja -sal- vestite valmistamiseks tuleb väga suurt tähelepanu pöörata fundamentaalsete seaduspärasuste tund- maõppimisele nano- ja molekulaaratomistlikul ta- sandil. Seoses nanostruktuursete ja nanopoorsete materjalide üha suurema kättesaadavuse ning nen- de omahinna alanemisega on hädavajalik uurida nanostruktuursete ja nanopoorsete materjalide füü- sikaliskeemilisi omadusi ning lahendada nano- poorsete süsteemide pikaajalise eksploatatsiooni probleemid.

Loetletud probleemide ring on olnud aktuaalne ka Tartu Ülikooli füüsikalise keemia instituudis ning lisaks riigieelarvelistele vahenditele on rakendus- elektrokeemia probleemide uurimisel kaasatud ka Eesti (AS Elcogen, AS Esfil Tehno) ja rahvus- vaheliste väikeettevõtete (AS Tartu Tehnoloogia- ad – Svenska Superfarad ABB) vahendeid. Samuti on viimastel aastatel kütuseelementides ja elekt- rilise kaksikkihi kondensaatorites kasutatavate materjalide uurimiseks kasutatud Eesti Teadus- fondi grantide vahendeid.

Eeltoodut arvestades laiendati aastatel 2000–2005 TÜ füüsikalise keemia instituudi füüsikalise kee-

mia õppetoolis ja anorgaanilise keemia õppetoolis elektrokeemia-alaseid uuringuid nii fundamentaal- kui ka rakenduselektrokeemia suunas. Väga olu- liseks peeti nn elektrilise kaksikkihi kondensaato- rite ja keskmisetemperatuursete kütuseelementide (*solid oxide fuel cell* – SOFC) uurimist. Samuti jätkati uurimistöid fundamentaalelektrokeemia alal, laiendades nii kasutatavate elektroodimater- jalide ringi (Bi, Sb, Cd ja C monokristallid) kui ka uurimissuundi [Lust, 2002; Lust jt, 2003; Kasuk jt, 2003; Kruusma jt, 2004; Laes jt, 2004; Nerut jt, 2004; Thomberg jt, 2004, 2005; Kallip, Lust 2005]. Laenguülekandekineetika, orgaaniliste ühendite ja ioonide adsorptsioonikineetika uurimi- se tulemused monokristalsetel [Kasuk jt, 2003; Laes jt, 2004] ja nanopoorsetel süsinikelektroo- didel [Arulepp jt, 2004; Jänes jt, 2004; Jänes, Lust, 2005] näitasid, et mittevesilahustes võib ioonide adsorptsioon olla segakineetiline, st lisaks aeglasele massiülekandele (difusioon, pind-difu- sioon, migratsioon) võib aeglaseks staadiumiks ol- la ka vahetu adsorptsiooni staadium.

Sellepärast võeti aastatel 2000–2005 ette ulatusli- kud molekulaarsete orgaaniliste ühendite, orgaani- liste anioonide (dodetsüülsulfaat-anioon) ja ka ka- tioonide (erinevad tetra-alküül-ammoonium-kati- oonid) adsorptsioonikineetika alased uuringud vis- muti ja kaadmiumi monokristalsetel elektroodidel, kus erinevalt nanopoorsest süsinikelektroodist ei tohiks esineda kõrvalekaldeid difusioonistaadiumi poolt limiteeritud adsorptsioonimehhanismist.

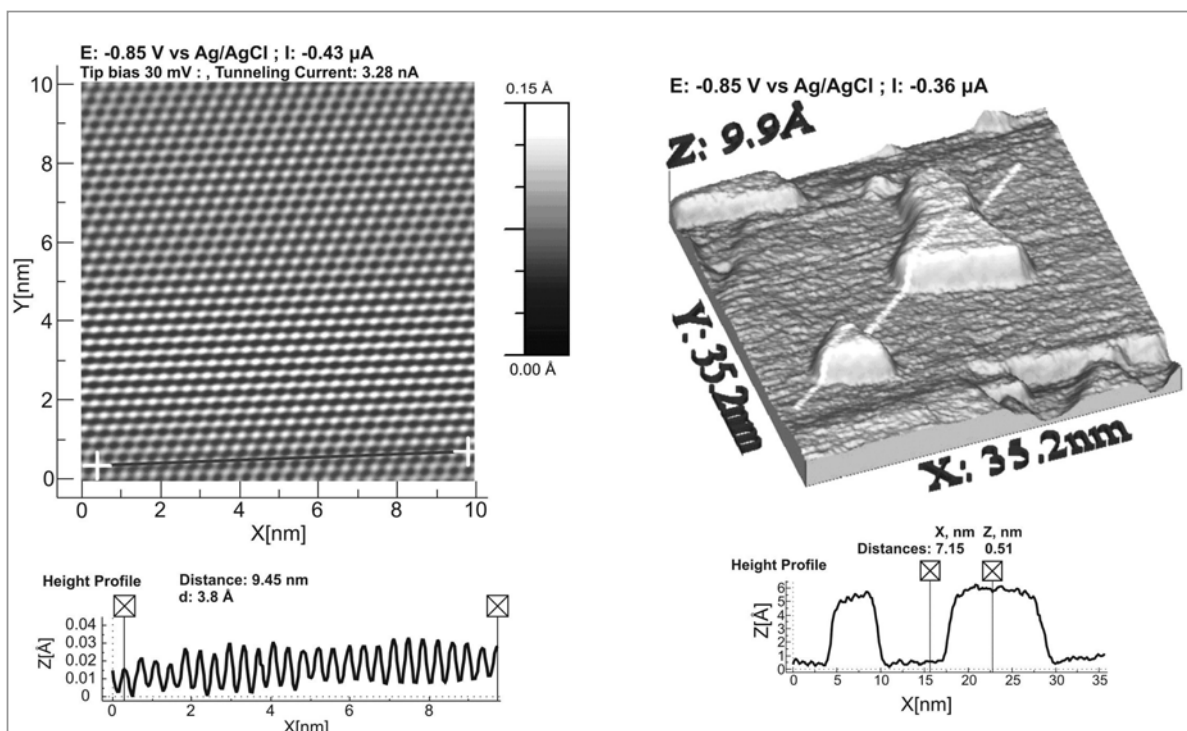
Leiti, et tugevat adsorbaat-adsorbaat vastastiktoi- met omavates süsteemides võib aeglaseks staadiu- miks olla ka vahetu adsorptsiooni staadium, s.o sobiva molekulaarstruktuuri moodustumine elekt- roodilähedases kihis (uratsiil, tetrabutüülammoo-

niiumkatioon, heptanool). Adsorbses kihis nõrka Van der Waalsi toimet omavate orgaaniliste ühendite adsorptsiooni kiirus on määratud difusiooni-protsessi kiirusega [Kasuk jt, 2003; Laes jt, 2004].

Süsteemaatilise arendustöö tulemusena õnnestus TÜ füüsikalise keemia õppetoolis komplekteerida ja evitada kaasaegne tunnelektron/aatomjõu mikroskoopia (STM/AFM) mõõtekomples [Lust jt, 2003; Kallip, Lust 2005], mis võimaldab saavutada *in situ* tingimustes aatomlahutusrežiimi elektrokeemilisteks mõõtmisteks elektroodide erineva polarisatsiooni korral (joonis 1).

Viidi läbi rida unikaalseid eksperimente nii lõhestamisel saadud pinnaga kui ka elektrokeemiliselt poleeritud vismuelektroodidel [Kallip, Lust, 2005].

Leiti, et nii lõhestamise kui ka elektrokeemilise poleerimise meetodil saadud Bi(111) tahu pind on ideaalilähedane uurimisobjekt, kuna tema pinnal esinevad suured atomaarselt siledad alad (70×70 nm), mille kõrguste erinevus on ainult 1–2 aatomkihti. Leiti, et elektroodipotentsiaali muutudes -0,4 kuni -1,2 V (mõõdetuna küllastatud kalomelelektroodi suhtes, KKE) ei leia aset Bi(111) pinna restruktureerumist ega keemilist modifitseerumist. Seega, erinevalt Au, Pt ja Ag monokristalsetest elektroodidest, on tegemist väga stabiilse pinnastruktuuriga elektroodiga, mis võimaldab kvantitatiivselt uurida erinevate adsorptsioonikihtide ehitust väga laias voolutiheduste ja pinnalaengutiheiduste vahemikus [Lust, 2002; Lust jt, 2003; Kasuk jt, 2003; Laes jt, 2004; Kallip, Lust, 2005].



Joonis 1.

In situ-STM-kujutised ja vastavad pinnaprofiilid lõhestatud Bi(111) elektroodi pinnast Ar/H₂ (92/8) seguga küllastatud 5·10⁻² M Na₂SO₄ + 2,5·10⁻⁵ M H₂SO₄ vesilahuses katoodse polarisatsiooni tingimustes.

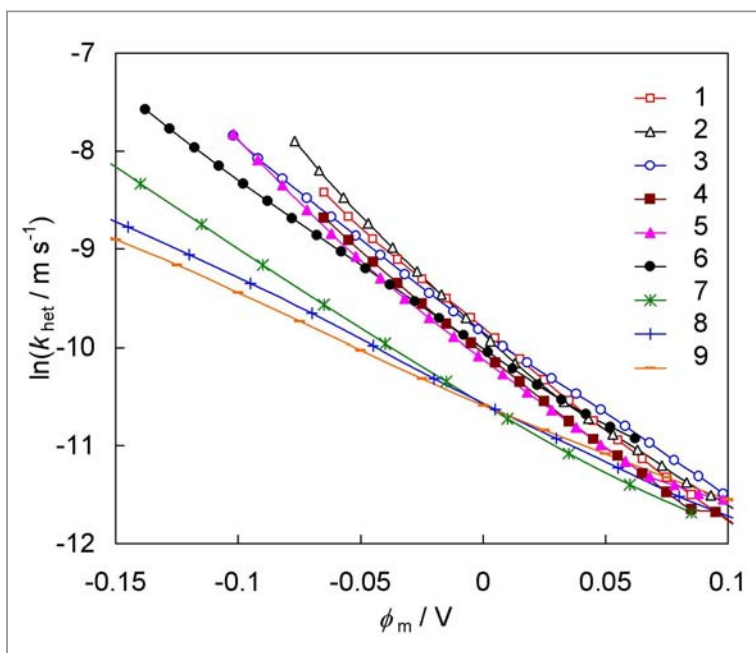
Kondenseeritud kahedimensionaalseid (2D) kihte moodustavate orgaaniliste ühendite, aga ka kemisorbeeruvate ühendite (tiokarbamiid jt väävelorgaanilised ühendid) adsorptsiooni uuringud näitasid, et kamper ei moodusta Bi(111) elektroodi negatiivsete pinnalaengute korral 2D-kihte ning 2D-kondensatsiooni protsess algab väga kitsas potentsiaalide vahemikus (± 20 mV) nõrgalt positiivselt laetud elektroodil. Samadel potentsiaalidel leiab aset ka 2D-kihtide katkemine, kui muuta elektroodipotentsiaali negatiivsemaks. Tiokarbamiid adsorbeerub eelistatult defektsetel pinnaosadel (monokristalsete platoode servade varjus).

In situ STM meetodil tehti kindlaks, et suhteliselt kontsentreeritud HClO₄ vesilahuses potentsiaali tsükleerimisel vahemikus $-0,7 \text{ V} < E < -0,05 \text{ V}$ (KKE suhtes) leiab aset Bi(111) tahu elektrokeemiline söövitus (monokristalsete alade lahustamine ja defektse fraktaalse struktuuri moodustumine). Saadud pind on väga oluline mudelobjekt erinevate kaasagsete elektroodi pinna kareduse mudelite testimiseks (näiteks elektrolüüdi lahuses nn solvateeritud ionide Debye ekraneer-

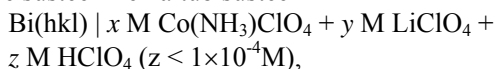
rimispikkusest ja pinnalaengutihedusest sõltuva näilise elektrokeemilise kareduse mudel) [Lust jt, 2003].

Elektrokeemilise laenguülekanne kineetika alase uurimistöö käigus selgitati välja elektroodide keemilise loomuse, pinna kristallograafilise ehituse ja geomeetrilise kareduse ning energiaühendite ebahetelise mõju heterogeensete laenguülekandeprotsesside kineetikale [Kruusma jt, 2004; Nerut jt, 2004; Thomberg jt, 2004, 2005]. Uuriti põhiliselt $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (joonis 2), aga ka $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ iooni elektroredutseerumise seaduspärasusi [Nerut jt, 2004; Thomberg jt, 2004, 2005]. Seni kehtinud arusaamade alusel peaks $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ionide elektroredutseerumine toimuma adiabaatselt nn väliskoordinaatsioonisfääri reorganisatsioonimehhanismi alusel ning selliste reaktsioonide kineetika peaks sõltuma väga oluliselt elektroodi potentsiaali muutusest tingitud elektrostaatilisest töö muutusest, st elektroredutseerumise korral on oluline elektrilise kaksikkihi ehituse muutusest tingitud välise Helmholtzi tasandi potentsiaali ψ_d muutus.

Joonis 2. Heterogeense reaktsiooni kiiruskonstandi sõltuvus elektroodi ratsioonalsest potentsiaalst Bi(001) (1, 2, 3), Bi(111) (4, 5, 6) ja Bi(01 $\bar{1}$) (7, 8, 9) elektrokeemiliselt poleeritud elektroodil 0,0005 M $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ lahuses, millele on lisatud erineval hulgal HClO₄ (M): 0,002 (1, 4, 7), 0,02 (2, 5, 8) ja 0,06 (3, 6, 9).



Väliskoordinatsioonisfääri reorganiseerimise mehhanismi alusel kulgevate protsesside kiiruskonstantide väärtused ei tohiks sõltuda ei elektroodimaterjalist ega ka selle kristallograafilisest ehitusest, kuid vastavalt joonisele 2 ilmneb, et heterogeense reaktsiooni kiiruskonstant sõltub oluliselt vismuti pinna kristallograafilisest ehitusest. Pöörleva ketaselektroodi meetodil kogutud eksperimentaalsete andmete analüüsil selgus, et kõikide eelpool nimetatud ionide korral leiab aset nõrk adsorptsioon ja seetõttu esinevad olulised kõrvalekalded nn Frumkini aeglase neutralisatsiooni teooriast. Detailne impedantsiandmete analüüs näitas, et katoodsetel potentsiaalidel esinev reaktsiooni kiiruse oluline pidurdus on tingitud kas vaheühendite või lähteainete adsorptsioonist, mitte aga ψ_4 -potentsiaali muutusest [Nerut jt, 2004; Thomburg jt, 2004, 2005]. Kõige lähedasemalt ideaalsele süsteemile käitub süsteem

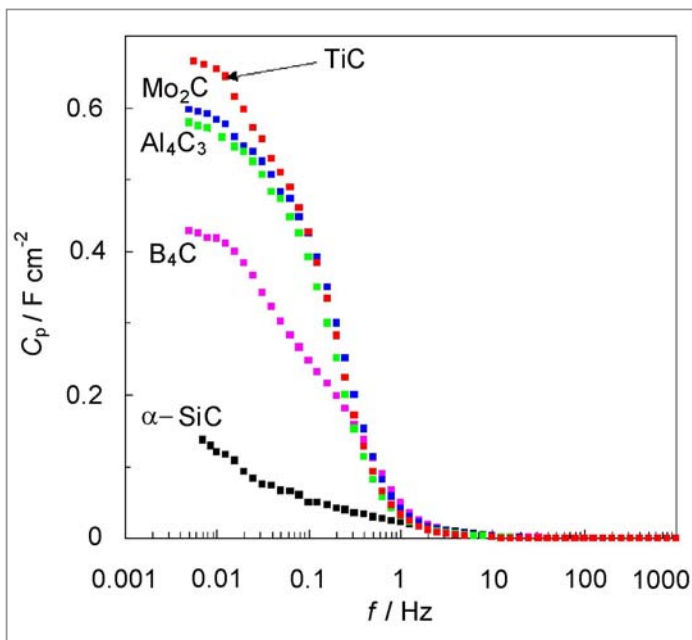


kus adsorptsiooniefektid on kõige väiksemad.

Koostöös Oxfordi Ülikooli ja Eesti Maaülikooliga arendati edasi sonoelektroanalüüsi meetodikat

raskmetallide katioonide kiireks määramiseks erinevatest bioloogilistest vedelikest (veri, lümf, reovesi) ja toiduainetest ning jookidest (õlu, vein, kali) [Kruusma jt, 2004]. Leiti, et nii õhukese kihiline *in situ* tingimustes klaassüsinikalusele sadestatud vismutielektrood, teemandisarnane elektrit juhtiv süsinikelektrood kui ka nafioniga kaetud klaassüsinikelektrood on kasutatav toksilise Hg-elektroodi asemel Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} jt katioonide kvantitatiivseks määramiseks [Kruusma jt, 2004].

Koostöös ettevõttega AS Tartu Tehnoloogiad uuriti nanopoorsete süsinikelektroodide käitumise seaduspärasusi erinevate elektrolüütide (LiClO_4 , LiBF_4 , LiCl , $(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_5\text{NBF}_4$, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBF}_4$, $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBF}_4$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_3\text{H}_7\text{NBF}_4$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_4\text{H}_9\text{NBF}_4$ jt) ja praktiliselt veevabade solventide (propüleenkarbonaat (PC), γ -butürolaktoon (γ -BL), atsetonitriil (ACN), atsetoon (AC), etüülatsetaat (EA), etüleenkarbonaat, dimetüülkarbonaat, metüületüülkarbonaat jt ning nende solventide binaarsete, ternaarsete ja kvaternaarse segude) süsteemides (joonis 3) [Jänes jt, 2004; Jänes, Lust, 2005]. Nanopoorse süsiniku valmistamiseks kasutati nn kloreerimismeetodit [Arulepp jt, 2004], mille käi-



Joonis 3.

Erinevate süsinikmaterjalide mahtuvuse sõltuvus vahelduvvoolu sagedusest 1 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ atsetonitriilses lahuses elektroodi potentsiaali $-1,4 \text{ V}$ korral (KKE suhtes).

gus erinevatest binaarsetest karbiididest (α -SiC, Mo₂C, TiC, B₄C, Al₄C₃) tahkis/gaasifaasreaktsiooni tulemusena saadi vastavad nanopoorseid süsinikud C(α -SiC), C(Mo₂C), C(TiC), C(B₄C), C(Al₄C₃). Neid süsinikmaterjale uuriti nii pulbrilise aine röntgenstruktuuranalüüsi, läbiva elektronmikroskoopia, STM/AFM, kõrgenergia-röntgenstruktuuranalüüsi ja Brunauer-Emmett-Telleri (lämmastiku adsorptsioon vedela lämmastiku keemistemperatuuril; BET) jt kaasaegsete meetoditega. Leiti, et metallijääkide sisaldus nanopoorse süsinikus on tühine ning kogu tahkis koosneb põhiliselt amorfsest süsinikust. BET-uuringute tulemusena selgus, et sünteesi lähteainet, kloreerimise temperatuuri ja katalüsaatoreid varieerides on võimalik sünteesida väga ühtlase nanopooride jaotusega süsinikku, mille keskmine pooriraadius jääb 0,7–2,0 nm vahemikku [Arulepp jt, 2004; Jänes jt, 2004; Jänes, Lust, 2005]. Eelkirjeldatud meetodil valmistatud süsinikust valmistati plastifikaatorit kasutades õhukesekihilisi elektroode (70–250 μ m), mille omadusi uuriti erinevate elektrolüütide mittevesilahustes.

Võrdluseks teostati mõningad mõõtmised H₂SO₄ ja NaOH vesilahustes. Kuna süsiniku ideaalse polariseeritavuse ala ΔU on vesikeskkonnas ~0,6–0,7 V ja mittevesilahustes 2,6–3,2 V (sõltuvalt elektrolüüdi veesisaldusest), siis leiti, et suure energia- ja võimsustihedusega elektrilise kaksikihi kondensaatori valmistamiseks on otstarbekas kasutada mittevesilahuste baasil valmistatud elektrolüüte, kuna võimsustihedus on võrdeline ΔU ruuduga. Süsinikmaterjalide uurimisel elektrokeemilise impedantsi (joonis 3), tsüklilise voltammeetria, kronoamperomeetria, kronopotsiomeetria jt meetoditega tehti kindlaks mõningad seni vähe uuritud nanopoorsete süsinikmaterjalide omadused, nagu null-laengupotentsiaal, mis sõltub nii süsinikmaterjali lüofilisusest, elektrolüüdi keemilisest koostisest kui ka solvendi dielektrilisest läbitavusest, dipoolmomentidist, doonor-aktseptor numbrist jt parameetritest [Arulepp jt, 2004; Jänes jt, 2004; Jänes, Lust, 2005]. Näidati, et negatiivselt laetud süsinikul leiab aset katioonide adsorptsioon, mis kasvab liitiumioonide interkaleerumis-

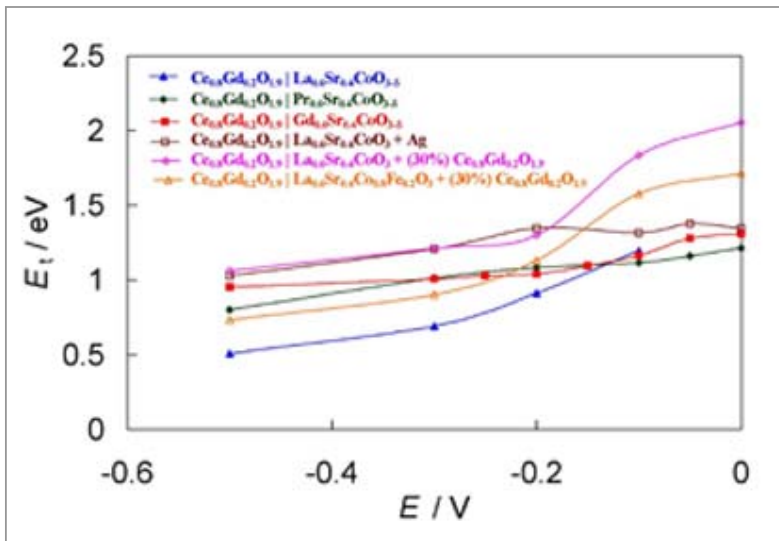
protsessiks kõrgete negatiivsete pinnalaengute korral. Leiti, et võimsustiheduse energiatihedusest sõltuvuste (nn Ragone'i sõltuvuste) kuju ja kondensaatorite karakterne relaksatsiooniaeg sõltub väga oluliselt solvendimolekulide karaktersest omavõnkesagedusest ning ka solvendis lahustunud soola ionide interkaleerumisest nanopoorse süsiniku skeletti.

2001. aastal alustati AS Elcogeni finantseerimisel ning koostöös Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudiga (akadeemik Endel Lippmaa, dr Juhan Subbi) keskmistemperatuursete kütuselementide süstemaatilist uurimist eesmärgiga alandada tahke-oksiid-kütuselemendi töötemperatuuri 900–1000°C-lt 500–700°C-ni [Lust jt, 2005abc]. Hiljem kaasati sellesse projekti ka sihtfinantseeritava teema ja ETF grandid vahendeid, põhiliselt SOFC fundamentaalprobleemide uurimiseks. Kütuselementide töötemperatuuri alandamine on väga oluline, kuna 900–1000°C juures ülimalt agressiivses keskkonnas (kõrge negatiivne polarisatsioon, molekulaarne hapnik ja veeaur) on kütuselemendi konstruktsioonimaterjalide ja voolukollektorite elektrokeemiline korrosioon väga kiire. Vaatamata mitme firma (Thyssen Krupp GmbH, Haynes, Arcelor, Sandvik, Hitachi Metals) intensiivsetele uuringutele pole õnnestunud valmistada metallist voolukollektoreid/vaheühendusplaate, mille eluiga ületaks 1000°C juures 5000–10000 töötundi. Samuti võimaldab kütuselemendi töötemperatuuri alandamine kasutada keraamiliste konstruktsioonimaterjalide asemel eriotstarbelisi roostevabu teraseid, mis lihtsustaks tunduvalt SOFC korpuse, vaheühendusplaatide, gaaside jaotussüsteemide jt elementide valmistamist [Lust jt, 2005abc]. Kuna molekulaarse hapniku elektrokeemiline redutseerumine on väga kõrge ülepingega kulgev protsess ja kütuselemendis toimuvast summaarsest potentsiaalilangusest leiab 60–70% aset just katoodil (kus toimub hapniku elektrokeemiline redutseerumine), siis alustati füüsikalise keemia õppetoolis katoodprotsessi detailseid uuringuid gadoliiniumi ja samaariumi ionidega modifitseeritud tseriumoksiidi tahke elektrolüüdi baasil valmistatud poollemendil, mille peale oli kantud perovskiidse

struktuuriga erinevalt A- või B-positsioonis aktiveeritud lantanoid-kobaltit. A-positsioonis modifitseeritud, Sr^{2+} ionide või mingite muude leelis-muldmetallide katioonidega (Ba^{2+} , Ca^{2+}) aktiveeritud katoodide B-positsioonis kasutatakse traditsiooniliste mangaani katioonide asemel koobalti katioone. Lisaks sellele sünteesiti A-positsiooni katioonide rolli väljaselgitamiseks erinevad lantanoidide rühma elementide baasil segaoksiidid $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, kus Ln on vastavalt La, Pr, Gd vm katioon. Leiti, et katalüütiline aktiivsus langeb ja summaarne aktivatsioonenergia tõuseb, kui A-positsioonis asuva katiooni aatommass kasvab (joonis 4) [Lust jt, 2005abc].

Tahke-oksiid-kütuseelemendi pikaegse ning tsükliilise töö seisukohalt on väga oluline, et nii katoodi, elektrolüüdi kui ka anoodi paisumiskoeffitsiendid oleksid lähedased ning lisaks sellele oleksid sarnased ka paisumiskoeffitsientide temperatuurisõltuvused. Kuna aga $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ paisumiskoeffitsient on tunduvalt suurem kui $\text{Ce}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{O}_{1,95}$ paisumiskoeffitsient, siis katoodi termilise paisumise vähendamiseks uuriti ka B-positsioonis asendatud katoodide (näiteks $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$) omadusi. Teine võimalus vähendada katoodide termilise paisumise koeffitsienti seisneb kas makro/mikropoorsete katoodide või

nn segakatoodide kasutamises, kus katoodimaterjali on lisatud tahket elektrolüüti, tõstmaks katoodiioonjuhtivust. Süstemaatilise analüüsi alusel jõuti järeldusele, et B-positsioonis koobalti katioonide asendamine raua katioonidega vähendab oluliselt katoodi elektrokeemilist aktiivsust ning ei ole seetõttu otstarbekas [Lust jt, 2005abc]. Ka elektrolüüdi lisamine katoodimaterjali põhjustab katoodi katalüütilise aktiivsuse vähenemist. Seetõttu uuriti detailselt makro/mikropoorsete materjalide käitumise seaduspärasusi temperatuurivahemikus $450\text{--}750^\circ\text{C}$ potentsiaalidel $-1,0 < E < 0\text{ V}$ (Pt|poorne Pt| O_2 -võrdluselektroodi suhtes). Määrati kindlaks O_2 redutseerumisprotsessi limiteerivad staadiumid (madalal temperatuuril on aeglane nii massiülekanne kui ka laenguülekanne, ning $T \geq 650^\circ\text{C}$ on põhiliselt tegemist aeglase laenguülekandega) ja erinevate limiteerivate staadiumide aktivatsioonenergia, formaalne ülekandekoeffitsient α ja vahetusvool j_0 . Leiti, et mainitud parameetrid sõltuvad oluliselt nii katoodi keemilisest koostisest ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$) kui ka elektrolüüdist ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$). Lisaks sellele sõltuvad eelpool nimetatud parameetrid aktivatori kontsentratsioonist x nii katoodis kui elektrolüüdis (joonis 4) [Lust jt, 2005abc].



Joonis 4.

Hapniku redutseerimise ja transpordi summaarse aktivatsioonenergia sõltuvus elektroodi potentsiaalst kõrgtemperatuurse kütuseelemendi erinevate pool-elementide jaoks, mille koostis on näidatud joonisel.

Massiülekaneprotsessi analüüs näitas, et tegemist on hapnikuioonide nn anomaalse difusiooni juhtumiga, kus elektroodi pindkihis esineb nn piiratud paksusega difusioonikiht ning madalal elektroodipotentsiaalil leiab aset O^{2-} -ioonide akumulereumine (adsorptsioon/absorptsioon) katoodi pindkihis (st anomaalne difusioon adsorbeerivate faaside vahelisele piirpinnale) [Lust jt, 2005abc].

Anorgaanilise keemia õppetoolis jätkati elektrit juhtivate polümeeride omaduste eksperimentaalset ja kvantkeemilist uurimist [Alumaa jt, 2004; Tamm jt, 2005]. Selgitati välja erinevate dopantide mõju elektrit juhtivate polümeeride (põhiliselt polüpirrooli) omadustele. Samuti taastati vesiniku katoodse eraldumise kineetika alane uurimistöo nikli monokristalli tahkudel, kasutades selleks kaasaegset *in situ* STM/AFM ja elektrokeemilise impedantsi mõõtmise meetodikat.

Kogutud eksperimentaalsete andmete teoreetilisele analüüsile tuginedes on ilmunud või aktsepteeritud 65 *Current Contents*'is ja 5 *Chemical Abstracts*'is refereeritavat artiklit. Kaitstud on 7 doktoritööd ning rohkesti magistritööid. Seega võib viimase viie aasta elektrokeemia-alaseid uurimistöid lugeda igati edukaks.

VIITED

Alumaa, A., Hallik, A., Maeorg, U., Sammel-selg, V., Tamm, J. 2004. Potentiometric properties of polypyrrole bilayers. *Electrochem. Acta*, 49, 1767-1774.

Arulepp, M., Permann, L., Leis, J., Perkson, A., Rumma, K., Jänes, A., Lust, E. 2004. Influence of the solvent properties on the characteristics of a double layer capacitor. *J. Power Sources*, 133, 320-328.

Jänes, A., Lust, E. 2005. Organic carbonate — organic ester based non-aqueous electrolytes for electrical double layer capacitors. *Electrochem. Comm.*, 7, 510-514.

Jänes, A., Permann, L., Nigu, P., Lust, E. 2004. Influence of solvent nature on the electrochemical characteristics of nanoporous carbon | 1 M

$(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$ electrolyte solution interface. *Surface Sci.*, 560, 145-157.

Kallip, S., Lust, E. 2005. *In situ* STM studies of Bi(111) electrodes in aqueous electrolyte solutions. *Electrochem. Comm.*, 7, 863-867.

Kasuk, H., Nurk, G., Lust, K., Lust, E. 2003. Adsorption kinetics of uracil on the bismuth single crystal planes. *J. Electroanal. Chem.*, 550-551, 13-31.

Kruusma, J., Banks, C. E., Lust, E., Keis, H., Nei, L., Compton, R. G. 2004. Electroanalytical determination of zinc in human blood facilitated by acoustically assisted double extraction. *Electroanalysis*, 16, 596-598.

Laes, K., Nurk, G., Väärtnõu, M., Lust, K., Jänes, A., Lust, E. 2004. Adsorption of tetrabutylammonium cations on Bi(011) plane. *J. Electroanal. Chem.*, 569, 241-256.

Lust, E. 2002. Electrical double layers. Double layers at single crystal and polycrystalline electrodes. Bard, A. J., Stratman, M. *Encyclopedia of Electrochemistry*. Vol. 1. Wiley, 188-224.

Lust, E., Kallip, S., Möller, P., Jänes, A., Sammel-selg, V., Miidla, P., Väärtnõu, M., Lust, K. 2003. Influence of surface charge density on the electrochemically derived surface roughness of Bi electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) E175-E184.

Lust, E., Möller, P., Kivi, I., Nurk, G., Kallip, S. 2005. Electrochemical characteristics of $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$, $Pr_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ and $Gd_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ on $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,925}$ electrolyte. *J. Solid State Electrochem.*, 9, 882-889.

Lust, E., Möller, P., Kivi, I., Nurk, G., Kallip, S., Nigu, P., Lust, K. 2005. J. Optimisation of the cathode composition for the intermediate temperature SOFC. *Electrochem. Soc.*, 152, A2306-A2308.

Lust, E., Nurk, G., Kallip, S., Kivi, I., Möller, P. 2005. Electrochemical characteristics of $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} | La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta} + Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ half-cell. *J. Solid State Electrochem.*, 9, 674-683.

Nerut, J., Möller, P., Lust, E. 2004. Electroreduction of hexacyanoferrate(III) anions on electrochemically polished Cd(0001) plane. *Electrochim. Acta*, 49, 1597-1604.

Tamm, T., Tamm, J., Karelson, M. 2005. Complexes of oligopyrrole dications with inorganic anions: a comparative theoretical HF/post-HF study. *Synth. Metals*, 149, 47.

Thomberg, T., Nerut, J., Jäger, R., Möller, P., Lust, K., Lust, E. 2005. The kinetics of electroreduction of peroxodisulfate ions on single crystal cadmium and bismuth electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 582, 130-143.

Thomberg, T., Nerut, J., Lust, K., Lust, E. 2004. The kinetics of electroreduction of peroxodisulfate anion on electrochemically polished Cd(0001) plane. *Electrochim. Acta*, 49, 1271-1279.