

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia Instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

SANDER RATSO

**HAPNIKU ELEKTROKEEMILINE REDUTSEERUMINE
LÄMMASTIKUGA DOPEERITUD RAUDA VÕI
KOOBALTIT SISALDAVATEL MITMESEINALISTEL
SÜSINIKNANOTORUDEL**

Magistritöö keemia erialal (30 EAP)

Juhendajad: Ivar Kruusenberg, PhD

Ave Sarapuu, PhD

dots Kaido Tammeveski

Tartu 2017

INFOLEHT

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine lämmastikuga dopeeritud rauda või koobaltit sisaldavatel mitmeseinalistel süsiniknanotorudel

Käesolevas töös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist aluselises ja happelises keskkonnas koobaltit või rauda sisaldavatel lämmastikuga dopeeritud mitmeseinalistel süsiniknanotorudel. Nii koobaltit kui ka rauda sisaldavad lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorud olid aluselises keskkonnas kommertsiaalse platinakatalüsaatoriga ligilähedase aktiivsusega ja võrreldavad kirjanduses leiduvate andmetega mitteväärismetallkatalüsaatorite jaoks. Stabiilsuse uuringust selgus, et mõlemad katalüsaatorid on aluselises keskkonnas ka väga stabilised. Happelises keskkonnas oli materjalide aktiivsus mõnevõrra väiksem, jäädes alla kommertsiaalsele Pt katalüsaatorile. Koobaltit sisaldavat katalüsaatorit testiti anioonvahetusmembraaniga vesinikkütuseelemendis ning rauda sisaldavat katalüsaatorit anioonvahetusmembraaniga metanoolkütuseelemendis.

Märksõnad: Hapniku redutseerumine, aluseline kütuseelement, mitteväärismetallkatalüsaator, elektrokatalüüs, lämmastikuga dopeerimine

CERCS: P401 Elektrokeemia

Electrochemical reduction of oxygen on Co, Fe-containing nitrogen doped multiwalled carbon nanotubes

In this work the electrochemical reduction of oxygen was studied on cobalt or iron containing nitrogen doped multiwalled carbon nanotubes. Both cobalt and iron-containing nitrogen doped catalysts showed activities comparable to commercial Pt/C in alkaline conditions and high durability over 1000 potential cycles. The iron-containing catalyst was successfully used as the cathode catalyst in an anion exchange membrane direct methanol fuel cell and the cobalt-containing catalyst in an anion exchange membrane hydrogen fuel cell, with both catalysts having activities comparable to the commercial Pt/C.

Keywords: Oxygen reduction, alkaline fuel cell, non-precious metal catalyst, electrocatalysis, nitrogen doped

CERCS: P401 Electrochemistry

SISUKORD

INFOLEHT	2
1. SISSEJUHATUS	4
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	5
1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine	5
1.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine süsiniknanomaterjalidel	6
1.2.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine modifitseeritud süsiniknanotorudel	10
1.3 Anioonvahetusmembraaniga vesinikkütuseelement	11
1.4 Anioonvahetusmembraaniga metanoolkütuseelement	12
2. PÖÖRLEVA KETASELEKTROODI MEETOD	13
3. EKSPERIMENDI METOODIKA	16
3.1 Süsiniknanotorude puhastamine	16
3.2 Lämmastiku ja raua või koobaltiga dopeeritud süsinikmaterjalide valmistamine	16
3.3 Elektroodide modifitseerimine ja elektrokeemilised mõõtmised	17
3.4 Anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi valmistamine ja testimine	18
3.5 Metanoolkütuseelemendi valmistamine ja testimine	19
3.6 Materjalide füüsikaline karakteriseerimine	19
4. TULEMUSED JA ARUTELU	20
4.1 Modifitseeritud süsiniknanotorude pinnamorfoloogia ja –koostis ning struktuur	20
4.2 Hapniku redutseerumine modifitseeritud süsiniknanotorudel aluselises keskkonnas	23
4.3 Hapniku redutseerumine modifitseeritud süsiniknanotorudel happelises keskkonnas	27
4.4 Metanoolkütuseelemendi testimised	29
4.5 Anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi testimised	30
KOKKUVÕTE	31
SUMMARY	32
KASUTATUD KIRJANDUS	33
LISAD	42

1. SISSEJUHATUS

Üheks olulisimaks uurimissuunaks tänapäeva elektrokeemias on energia salvestamine ja muundamine, sest tulenevalt fossiilsete kütuste puudustest energiaallikana on oluline leida alternatiive. Sealjuures on nii salvestamise kui ka muundamise suunal väga oluline osa hapniku elektroredutseerumisreaktsioonil, mida saab kasutada mitmetes energia salvestus- ning muundamissüsteemides, näiteks metall-õhk patareides ja kütuseelementides [1,2]. Hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel on lisaks energialahendustele veel muidki kasutusalasid, näiteks vesinikperoksiidi süntees ja hapnikuandurid. Sõltuvalt elektrodimaterjalist ja mõõtekeskkonnast võib hapnik elektrokeemiliselt redutseeruda kahe- või neljalektroniliselt, millest kahelektroniline on eelistatud vesinikperoksiidi sünteesil ja neljalektroniline kütuseelementides ning metall-õhk patareides.

Kütuseelemendid on elektrokeemilised energiamuundamissüsteemid, mis võimaldavad keemilise energia otsest muundamist elektrienergiaks ja on võrreldes kütuse põletamisega oluliselt efektiivsemad. Madalatemperatuursetes kütuseelementides kasutatakse katalüsaatorina tulenevalt hapniku elektrokeemilise redutseerumise aeglasest kineetikast peamiselt plaatina või muid väärismetalle. Väärismetalle leidub aga maakoos vähe ning ka nende kättesaamine on keerukas, mistõttu muudab neil põhinevate katalüsaatorite kasutamine kütuseelementide hinna liialt kõrgeks. Lisaks sellele on väärismetall-katalüsaatorite stabiilsus üsna kehv. Alternatiivina on kõige lootustandvamad süsiniknanomaterjalidel põhinevad katalüsaatorid, mida on aktiivsuse tõstmiseks modifitseeritud erinevate heteroatomite ja mitteväärismetallidega.

Käesolevas magistritöös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist lämmastikuga dopeeritud ning koobaltit või rauda sisaldavatel süsiniknanotorudel nii aluselises kui ka happelises keskkonnas pöörleva ketaselektroodi meetodil. Uuriti materjalide struktuuri ning koostist erinevaid füüsikalisi meetodeid kasutades ning seostati nende muutusi elektrokatalüütilise aktiivsusega.

Rakendatavuse tõestamiseks energiamuundamissüsteemides viidi läbi katalüsaatormaterjalide uuringud anioonvahetusmembraaniga vesinik- ja metanoolkütuseelementides.

2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine on oluline reaktsioon, mida on uuritud paljudel elektroodidel, eelkõige metallidel ja nende oksiididel [3,4] ning süsinikmaterjalidel [5–7]. See on keerukas mitmeelektroniline protsess, mille täpne reaktsioonitee sõltub keskkonnast ja elektrodimaterjalist [5,8,9]. Aluselistes vesilahustes kulgeb hapniku elektrokeemiline redutseerumine üldiselt kahte põhilist reaktsiooniteed pidi:

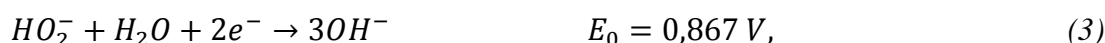
Otsene neljalelektroniline redutseerumine



või peroksiidi reaktsioonitee



millele järgneb edasine redutseerumine



või disproportsioneerumine



Happeliste vesilahuste puhul on samuti kaks erinevat reaktsiooniteed:



Peroksiidi reaktsioonitee



millele järgneb redutseerumisprotsess



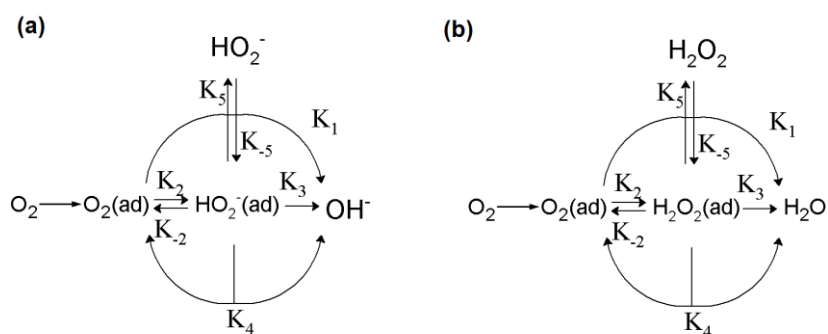
või disproportsioneerumisprotsess



Kõik standardpotentsiaali väärtused (E_0) on toodud standardvesinikelektroodi suhtes temperatuuril 25 °C. Lisaks peroksiidile võib teatud juhtudel redutseerumisreaktsiooni käigus tekkida superoksiidioon $O_2^{\bullet-}$ või selle protoneeritud vorm HO_2^{\bullet} [5,10]. Hapniku redutseerumise üldskeem ning kineetika täpsem kirjeldus on toodud viites [9].

Hapnik-hapnik sideme kõrge dissotsiatsioonienergia tõttu hapnikumolekulis (494 kJ mol^{-1}) on otsene nelja elektroni ülekande aeglane ning selle kiirendamiseks on vaja äärmiselt

aktiivset katalüsaatorit, nagu näiteks plaatina [10]. Peroksiidi reaktsioonitee puhul on katalüsaatoritele esitatavad nõuded väiksemad, sest H_2O_2 dissotsiatsioonienergia on oluliselt madalam (146 kJ mol^{-1}). Sealjuures võib protsess lõpuni kulgemise puhul olla kokkuvõttes siiski neljalektroniline ning produktiks vesi või hüdroksiidioonid. Probleemiks on aga H_2O_2 desorbeerumine ning elektroodi pinnalt lahusesse eemaldumine, sest H_2O_2 võib tugeva oksüdeerijana reageerida süsteemi teiste osadega, näiteks kütuseelementide puhul ionivahetusmembraaniga. Skeemil 1 on lihtsustatult näidatud hapniku elektrokeemiline redutseerumine vastavalt aluselises (a) ning happelises keskkonnas (b).



Skeem 1. Hapniku redutseerumine (a) aluselises ning (b) happelises keskkonnas.

1.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine süsiniknanomaterjalidel

Traditsiooniliselt on süsinikmaterjale kasutatud hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel katalüsaatori kandjana, tulenevalt nende suurest eripinnast ning suhteliselt suurest keemilisest ja füüsikalisest vastupidavusest. Eelkõige on sellel eesmärgil kasutatud odavaid amorfseid süsinikpulbreid nagu *Black Pearls* BP2000 ja *Vulcan XC72* [5]. Tulenevalt nanotehnoloogia tormilisest arengust viimasel ajal on lihtsate süsinikpulbrite kõrvale tekkinud palju uudseid materjale, mida on rakendatud nii otsese katalüsaatorina, katalüsaatori kandjana kui ka alusmaterjalina uudsete katalüsaatorite sünteesiks, näiteks süsiniknanotorud ja –fiibrid [11,12], grafeen [13], süsinikaerogeelid [14], meso- ja mikropoorsed süsinikmaterjalid [15,16]. Modifitseerimata süsinikmaterjale on üldjuhul kasutatud vaid aluselises keskkonnas, kus neil on tulenevalt pinnal asetsevatest kinoonsetest rühmadest mõningane aktiivsus [17], happelises keskkonnas on nende katalüütiline aktiivsus oluliselt madalam [18], mistõttu toimub hapniku elektrokeemiline redutseerumine neil peamiselt peroksiidi reaktsiooniteed pidi ning vaid kõrgetel ülepingetel.

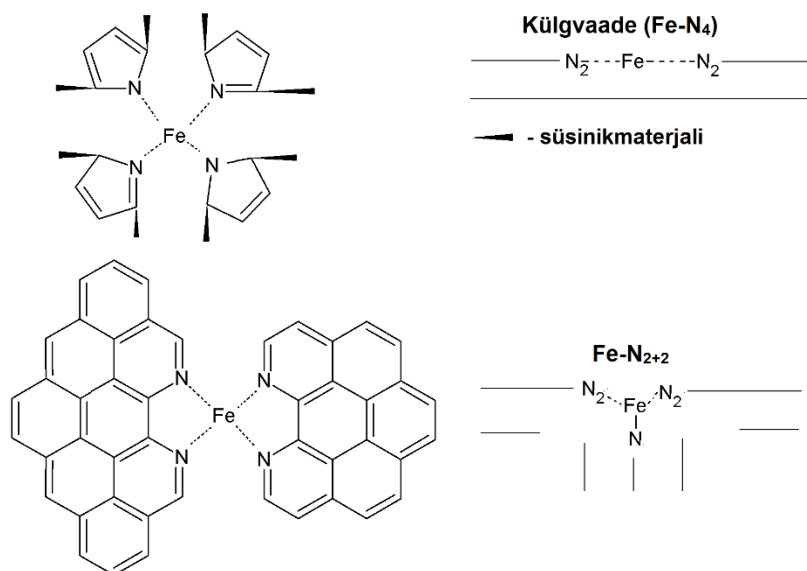
Süsinikmaterjalide elektrokatalüütilise aktiivsuse tõstmiseks hapniku redutseerumisel on välja töötatud hulk erinevaid meetodeid, näiteks modifitseerimine ftalotsüaniinidega [7], dopeerimine heteroatomite, näiteks lämmastikuga [19], mitteväärismetallidega [20] ja nende erinevate kombinatsioonidega [6,21]. Elektrokatalüütilise aktiivsuse tõusu lämmastikuga dopeerimisel selgitatakse süsiniku π -elektronide konjugeerumisega lämmastiku elektronpaari elektronidega [22]. Seeläbi suureneb lämmastiku läheduses olevate süsinike elektrodoorsus [23,24] ja võime O_2 molekuli lõhestada. Lämmastikuga dopeerimise efekt materjali elektrokatalüütilisele aktiivsusele sõltub suuresti lämmastiku asukohast süsinikvõres [22,25], peamiselt eristatakse lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalides nelja või viit erinevat lämmastikuvormi: püridiinne, kus lämmastik on seotud kahe süsiniku aatomiga ning asub kuueliikmelises süsiniktsükliis, püridiinne lämmastikoksiid, kus püridiinse lämmastiku külge on seotud veel hapnikuaatom, pürroolne, mis sarnaneb püridiinsele vormile, kuid asub viieliikmelises süsiniktsükliis ning grafiitne lämmastik, kus lämmastik asub kuueliikmelises süsiniktsükliis ning on seotud kolme süsinikuaatomiga. Grafiitse lämmastiku puhul on lisaks leitud, et mõju elektrokatalüütilisele aktiivsusele oleneb ka sellest, kas lämmastikuaatom asub süsinikvõre äärel või keskel, ning seetõttu on grafiitsed rühmad jagatud omakorda kaheks [26]. Paraku ei ole siiani leitud moodust ainult üht või teist tüüpi lämmastikuvormide katalüsaatorisse sisestamiseks ning seetõttu pole veel selge, milline tüüp mõjutab enim aktiivsust hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel. p -elektroni loovutamist lämmastikult süsiniku aromaatsesse π -süsteemi seostatakse eelkõige püridiinse lämmastikuga [23,24], kuid on ka vastupidiste tulemustega uuringuid [27]. Samuti on katalüütilise aktiivsuse tõusu omistatud hoopis grafiitsetele [26,28] ning isegi pürroolsetele lämmastikrühmadele [29].

Oluline on loomulikult ka lämmastikuaatomite arv süsinikvõres, kusjuures pindsisalduse ning kogusisalduse mõju on samuti erinev. Rao jt sünteesisid hulga erinevaid lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjale ning leidsid et lämmastiku pindsisaldus kuni 8.4% tõstab materjali katalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel happelises keskkonnas. Sarnaseid tulemusi on leitud ka aluselises keskkonnas [30,31], mistõttu on põhjust arvata, et aktiivsete tsentrite hulk O_2 molekuli lõhestamiseks tõuseb nii aluselistes kui ka happelistes tingimustes mingi piirini lämmastiku pindsisalduse suurenemisel. Lämmastiku üldsisaldusel on samuti efekt: isegi kui lämmastikuaatomid hapnikumolekulidega otseselt kokku ei puutu ning aktiivtsentrites ei osale, muundavad nad süsinikmaterjalide valents- ja juhtivustsoone Fermi nivoo läheduses, tõstes seega nende juhtivust ning elektrontranspordi kiirust katalüsaatoris, mis omakorda mõjub positiivselt elektrokatalüütilisele aktiivsusele [32,33].

Hapniku elektrokeemilise redutseerumise kiirust limiteerivaks staadiumiks lämmastikuga dopeeritud süsinikkatalüsaatoritel on aluselises keskkonnas pakutud superoksiidiooni $O_{2,ads}^{\bullet-}$ protoneerumist, samas kui happelises keskkonnas on aeglaseim etapp elektroni üleminek adsorbeerunud hapnikumolekulile [34]. Teisest küljest on leitud, et lämmastiku hulga suurenedes süsinikmaterjalis tugevneb katalüsaatori ja adsorbeerunud hapniku vaheline side, mistõttu limiteerivaks staadiumiks saab O(ads) desorptsioon [35,36].

Siiski ei ole ka vaid lämmastikuga dopeerimisel saavutatud aktiivsusi, mis võimaldaksid plaatina kütuseelementides asendada. Katalüütilist aktiivsust võimaldab veelgi enam suurendada lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidele mitteväärismetallide lisamine. Töö sel alal sai alguse Jasinski 1964. aastal avaldatud artiklist, kus ta täheldas hapniku redutseerumise kõrget aktiivsust M-N₄ makrotsüklitel [7]. M-N_x aktiivtsentrid koosnevad keskest siirdemetalliaatomist, mis on seotud ümbritsevate lämmastiku sisaldavate ligandidega. Tsentri aktiivsus hapniku redutseerumisel sõltub eelkõige metallist ning ligandidest. Suur edasimineku metall-lämmastiktsentrite uurimisel hapniku redutseerumiseks toimus 1976. aastal, kui avastati, et süsinikmaterjali ning siirdemetall-makrotsükliliste ühendite segu kuumutamisel on võimalik aktiivsust ja stabiilsust veelgi tõsta [37]. Katalüsaatorite valmistamise alal toimus märkimisväärne areng 1989. aastal, kui Yeager ja kaastöötajad pakkusid välja, et M- N_x tsentrite moodustamiseks pole ilmingimata vaja kasutada M-N₄ makrotsüklilisi ühendeid, vaid piisab ka sellest, kui kasutada sel eesmärgil lihtsaid lämmastikku sisaldavaid ühendeid ja siirdemetallide sooli ning rakendada pürolüüsi kõrgemal temperatuuril inertgaasi atmosfääris [38]. Ka siin pole aktiivtsentri täpset olemust ja metalli rolli selles siiski suudetud kindlaks teha, sest kuumutamisel muutub lisaks M-N_x tsentritele ka süsinikaluse geomeetria ja elektroonne struktuur. Mõned uurimisrühmad on jäänud kindlaks sellele, et aktiivtsenter iseenesest sisaldab ainult lämmastikku ning süsinikku ja metall osaleb vaid nende tsentrite moodustumisel [39], mille kasuks räägib ka fakt, et aktiivsust tõstab oluliselt juba väga väike kogus metalli. Teine levinud seisukoht on, et aktiivtsenter sisaldab lämmastikuga koordineerunud metallioone, peamiselt omistatakse aktiivsust tsentritele, kus metall (näiteks raud) on koordineerunud nelja või viie lämmastikuaatomiga, nagu on näidatud skeemil 2 [40]. Kolmas seisukoht on, et aktiivsuse põhjustavad grafiitse kihiga kattunud metalli või metallkarbiidi osakesed, kusjuures aktiivtsentrid asuvad metalliosakeste peal olevas lämmastikuga dopeeritud süsinikukihis [41]. Lisaks on mõne katalüsaatori puhul tõestatud, et M-N₄ tsentritel toimub kaheelektroniline hapniku redutseerumine vesinikperoksiidiks, mis omakorda redutseeritakse kõrvalasuvatel

tsentritel edasi veeks ning nad võivad ka inhibeerida vaheproduktide H_2O_2 ning OH_2^- desorptsiooni, juhul kui hapniku redutseerumine kulgeb mööda peroksiidi reaktsiooniteed [42]. Seetõttu on aktiivsuse täpse põhjuse kindlaks tegemine väga keeruline ning paljud siiani uuritud katalüsaatorid sisaldavad ilmselt segu kõikidest erinevatest tsentritest [43,44].



Skeem 2. Fe-N₄ ja viienda koordineeritud lämmastikuga Fe-N₂₊₂ aktiivtsentrid [40].

Tsentraalaatomina on uuritud mitmeid erinevaid siirdemetalle: puhaste ftalotsüaniinide puhul kahaneb aktiivsus reas $Fe > Co > Ni > Cu > Mn$, aga nagu eelnevalt mainitud, muundub tsentri keemiline olemus pürolüüsi käigus ning lisaks tuleb arvestada ka alusmaterjali struktuuri [45]. Võib öelda, et teatud mõttes on süsinikkandja näol tegemist tsentraalaatomi ligandi osaga, mis võib märkimisväärselt muuta selle elektroonseid ja ühtlasi ka elektrokatalüütilisi omadusi [45]. Enim aktiivsed on tavaliselt materjalid, milles tsentraalseks metalliaatomiks on Fe või Co [46,21,42,47]. Mitteaktiivsete metallifaaside eemaldamiseks on kirjanduses põhiliselt kasutatud hapetes või nende segudes kuumutamist, nagu süsiniknanotorude puhastamisega puhul, kuid siin pole kasutatavad reagentid nii agressiivsed [48]. Samuti on täheldatud M-N_x tsentrite uurimisel, et hapniku redutseerumisel kõrgemat aktiivsust üles näitavad tsentrid on mõõdukale hapetes töötlemisele vastupidavamad, kui mitteaktiivsed vormid [40] ja et hapetes töötlemisele järgnev teistkordne pürolüüs võib katalüsaatori aktiivsust hoopis märgatavalt suurendada [46,21,48,49]. Hiljuti on tõestatud, et Fe-N_x materjalide puhul tsentrite aktiivsus tõuseb tsentraalse Fe aatomi 3d orbitaali elektroniüheduse tõusuga sarnaselt pürolüüsimate makrotsüklitele [50,51]. See seletab ka,

miks on oluline mitte ainult Fe-N_x tsentrite hulk, vaid ka üldine lämmastikukogus materjalis, mis tõstab süsinikalusmaterjali elektrodoorseid omadusi.

1.2.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine modifitseeritud süsiniknanotorudel

Süsiniknanotorudeks nimetatakse süsiniku vormi, mis koosneb sisuliselt rulli keeratud grafeenikihtidest. Ideaalsetes nanotorudes asub süsinik peamiselt kuueliikmelistes tsüklites kihiliste torudena, mille otstes on võimalikud ka viieliikmelised tsüklid. Kütuseelementides on keemiliselt üsna agressiivsed tingimused (kõrge või madal pH, kõrge temperatuur), mistõttu katalüsaatorid peavad olema väga vastupidavad. Samuti on vajalik maksimaalne O₂ ja katalüsaatori kokkupuuteala, niisiis peaks katalüsaatormaterjal olema suure eripinnaga. Viimaseks on vaja, et katalüsaatori kandja oleks ka hea elektrijuht, sest sellisel juhul on lihtsustatud elektronide liikumine aktiivtsentritesse või neist ära. Süsiniknanotorud on keemiliselt ja mehaaniliselt väga vastupidavad, suure eripinnaga ning väga head elektrijuhid, mis muudab nad atraktiivseteks kütuseelemendi katalüsaatormaterjalina [52]. Aluselises keskkonnas on süsiniknanotorudel endil hapniku redutseerumisel mõningane aktiivsus, mida põhjendatakse kinoonset tüüpi rühmadega pinnal [53] ning defektidega nanotorude struktuuris [54]. Süsiniknanotorudes on peaaegu alati ka sünteesist sinna jäänud metalliosakesi, mis tõstavad üldist aktiivsust [12] ning happelises keskkonnas ongi aktiivsed eelkõige metallilisi ebapuhtusi sisaldavad süsiniknanotorud [55]. Aktiivsuse suurendamiseks kütuseelementide katoodi jaoks piisavale tasemele on süsiniknanotorusid vajalik modifitseerida ning sarnaselt üldistele suundumustele süsinikkatalüsaatorite uurimisel hapniku redutseerumiseks on ka siin põhiline suund lämmastiku ning metall-lämmastik tsentritega dopeeritud materjalide uurimine [6,42,56–61]. Põhilised strateegiad M-N_x tsentritega süsiniknanotorude saamiseks on nende nii-öelda otsene süntees, ehk sünteesimine näiteks ohtralt lämmastikku sisaldava orgaanilise aine ja metallisoola segu pürolüüsil [62] või aurufaasist metallkatalüsaatorile süsiniku- ja lämmastikuühendeid sisaldava auru sadestamine [30]. Teine rühm meetodeid keskendub järeltöötlemisele ehk juba varasemas etapis valmistatud nanotorude modifitseerimisele [63]. Võimalik on pinna modifitseerimine otse makrotsüklitega [64], metallmakrotsüklite ja süsiniknanotorude segu pürolüüs [65] või nanotorude pürolüüs metalli ning lämmastikku sisaldavate ühendite juuresolekul. Süsiniknanotorude järeltöötlusel on suur tähtsus defektidel ning hapnikku sisaldavatel pindrühmadel, sest just defektide või pindrühmade läheduses on võimalik süsinikvõresse heteroatomite asendamine. Süsiniknanotorude pinna oksüdeerimiseks ja defektide tekitamiseks töödeldakse neid hapete, tugevate oksüdeerijate või nende segudega [12,66].

Samas lühendab töötlemine nanotorude keskmist pikkust ning võib nende struktuuri liigselt lõhkuda, mis on elektrokatalüütilise aktiivsuse ning eriti stabiilsuse poolt vaadates juba negatiivse efektiga [67]. Seetõttu on oluline leida nanotorude optimaalne töötlemisprotseduur – see peab olema piisavalt efektiivne, et eemaldada üleliigsed lisandid ning valmistada materjal ette edasiseks dopeerimiseks, kuid samas seda mitte liialt lõhkuma.

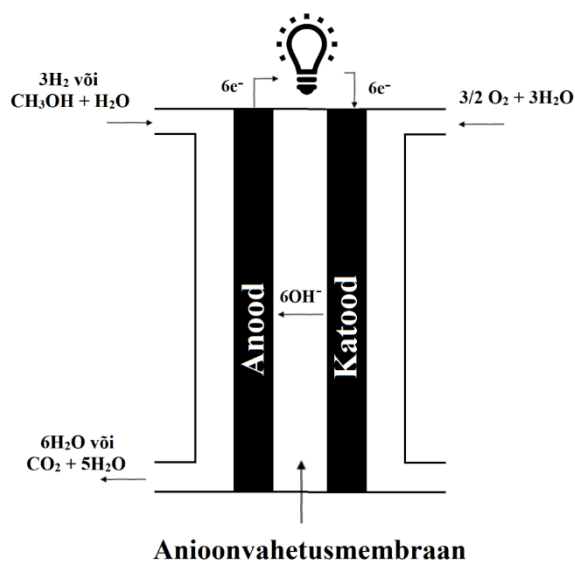
1.3 Anioonvahetusmembraaniga vesinikkütuseelement

Kütuseelement on süsteem, mis muundab keemilise energia elektrienergiaks ja soojuseks. Kütuseelemente liigitatakse põhiliselt kahel viisil: töötemperatuuri ning elektrolüüdi tüübi järgi. Madalatemperatuursetest ehk töötemperatuuriga alla 120 °C kütuseelementidest on enim levinud prootonvahetusmembraaniga ning anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendid. Madalatemperatuursete kütuseelementide peamiseks kasutusvaldkondadeks on kohalikud elektri- ja soojusallikad (näiteks koju ahju asemele) ja transpordivahendid. Nendes valdkondades on kütuseelementide eeliseks võrreldes konkureerivate tehnoloogiatega kiire laadimiskiirus, suurem efektiivsus ja autode puhul suurem sõiduulatus ning võimalus kasutada sealjuures täielikult taastuvaid energiaallikaid [68,69]. Anioonvahetusmembraaniga kütuseelement koosneb katoodruumist, kus gaasidifusioonkiht (üldiselt süsinikkiud või -kangas) juhivad pealetuleva gaasi katoodile, millel asub katalüsaatori kiht. Katalüsaatoril toimub õhu- või puhastatud hapniku elektrokeemiline redutseerumine, mille saaduseks neljalelektronilise protsessi puhul on hüdroksiidioonid. Elektronid hapniku elektroredutseerumiseks liiguvad katoodile läbi välise elektriühela, mida saamegi energia tootmiseks kasutada. Hüdroksiidioonid liiguvad läbi anioonvahetusmembraani anoodile, kus toimub vesiniku oksüdeerimine veeks. Anioonvahetusmembraan on tahke polümeerne elektrolüüt, mis sisaldab kovalentselt seotud positiivselt laetud ioonseid funktsionaalrühmi ning liikuvaid –OH rühmi. Kütuseelemendi seisukohast on oluline, et polümeerne elektrolüüt ehk anioonvahetusmembraan ei juhi elektrone, aga oleks väga hea OH⁻ ionide juht, sest maksimaalne efektiivsus saavutatakse juhul, kui membraani takistus ionide liikumisele on minimaalne ning elektronid liiguvad ainult läbi välise elektriühela [70,71]. Samuti on oluline, et membraan oleks töötingimustes keemiliselt ning mehaaniliselt stabiilne. Paraku on kõigis siiani uuritud anioonvahetusmembraanides OH⁻ ionide juhtivus palju väiksem kui võrreldavates prootonvahetusmembraanides ja stabiilsus kõrgematel temperatuuridel kehv [71] ning nende komertsiaalse kasutamise jaoks on tarvis membraane oluliselt edasi arendada. Siiski on anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendil ka märgatavad eelised: seda annab kasutada

üsna madalal temperatuuril, aluseline keskkond pole nii korrosiivne kui happeline, mis seab väiksemad nõuded kogu süsteemile ning aluselises keskkonnas on hapniku redutseerumise kineetika võrreldes happelise keskkonnaga palju kiirem ning tänu sellele saab kasutada ka mitteväärismetallkatalüsaatoreid [71–73]. Lisaks on aluselise kütuseelemendi suureks eeliseks see, et vesi tekib produktina anoodil, mitte katoodil: vee tekkimine aktiivsel katoodil ning katalüsaatori pooride üleujutamine on üheks peamiseks põhjuseks, miks tänapäeva prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendid, mis kasutavad mitteväärismetallkatalüsaatoreid, kaotavad esimese 100 töötunni jooksul suure osa oma võimsusest [74,75].

1.4 Anioonvahetusmembraaniga metanoolkütuseelement

Anioonvahetusmembraaniga metanoolkütuseelement on põhimõtteliselt küllaltki sarnane vesinikkütuseelemendile, anoodil oksüdeerub siin metanool. Metanoolil on vesiniku ees kütusena mitmeid eeliseid: metanool on standardtingimustel vedelas olekus ning seetõttu on selle käitlemine ja transport oluliselt lihtsam. Samuti on metanooli energiatihedus vesinikust standardtingimustel palju suurem ning tänu sellele jäävad ära täiendavad energiakulud, mis vesiniku kasutamisel läheks veeldamisele või rõhu all paaki surumisele. Paraku on metanooli kasutamisel ka negatiivsed küljed: metanooli anoodne oksüdeerumine on samuti aeglase kineetikaga ning võimalik on metanooli migratsioon läbi membraani katoodiruumi, mis saastab katoodkatalüsaatorit ja vähendab selle aktiivsust, eriti kui selleks on plaatina [73]. Vastukaaluks on anoodkatalüsaatorina kasutatud plaatina-ruteeniumi sulameid (puhta plaatina pinnale sadestub vaheetapis CO, mis mõjub katalüsaatorimürgina, PtRu on sellele vastupidavam) ja prootonvahetusmembraanid asendatud anioonvahetusmembraanidega, kus ioonide liikumine membraanis toimub katoodiruumist anoodiruumi, takistades metanooli vastassuunalist migratsiooni. Sellegipoolest on katoodiruumis mõistlik kasutada metanooli taluvaid katalüsaatoreid [76]. Kokkuvõttev joonis töös kasutatud kütuseelementide tööprintsibiist on toodud skeemil 3.



Skeem 3. Anioonvahetusmembraaniga kütuselement

2. PÖÖRLEVA KETASELEKTROODI MEETOD

Pöörleva ketaselektroodi meetod on üks võimsamaid ja enimkasutatuid meetodeid elektrokeemiliste reaktsioonide kineetika ja mehhanismide uurimiseks. Meetodi põhiliseks eeliseks on võimalus kvantitatiivselt eristada voolu difusioonilist ja kineetilist komponenti. Kütuselementide uurimisel on pöörleva ketaselektroodi meetod lihtne moodus kontrollida katoodkatalüsaatori aktiivsust hapniku redutseerumisel ilma tervet kütuselementi ehitamata, sest terve kütuseelemendi jaoks kulub katalüsaatorit palju ning teaduslikul eesmärgil pole mõistlik tervet süsteemi iga katalüsaatoriga testida. Pöörlev ketaselektrood koosneb isolaatori silindrist, mille keskel asub elektrood. Isolaatorina on enim kasutatud polütetrafluoroetüleen. Elektrood pöörleb lahuses ümber oma telje kontrollitud pöörlemiskiirusel (ω) ja paiskab seega pidevalt lahust tsentrifugaaljõu abil radiaalselt oma pinda mööda laiali. Uus lahusekogus liigub samas pidevalt elektroodile. Seega on üle kogu elektroodi voolutihedus ühtlane, ning kogu elektrood lahusele ühtlaselt ligipääsetav. Matemaatilist kirjeldust lihtsustab ka see, et selline selline süsteem on z-telje suhtes sümmeetriline [77]. Difusioonikihi paksus (δ_D) sõltub pöörlemiskiirusest ning on esitatav järgmise võrrandiga:

$$\delta_D = 1,61D^{1/3}v^{1/6}\omega^{-1/2}, \quad (9)$$

kus D on aine difusioonikoefitsient, v on lahuse kinemaatiline viskoossus ja ω ketaselektroodi pöörlemiskiirus. Elektroodireaktsiooni toimumiseks peab olema tagatud massiülekanne

lahuse sisemusest elektroodi pinnale, mida kirjeldab esimest järku kiiruskonstant k_m . Voog pinnalähedasse kihti avaldub niisiis:

$$J_m = k_m(c_\infty - c_0), \quad (10)$$

kus c_∞ on aine kontsentratsioon lahuse sisemusest ja c_0 aine kontsentratsioon pinnalähedases kihis. Voog pinnale on seega maksimaalne juhul, kui aine kontsentratsioon pinnalähedases kihis on null. Elektrokeemilist reaktsiooni elektroodi pinnal kirjeldab samuti esimest järku kiiruskonstant k_e . Elektrokeemiline voog J_e avaldub:

$$J_e = k_e c_0. \quad (11)$$

Olukorras, kus elektrokeemiline reaktsioon on aeglane ning kiirust limiteeriv ja kus $c_\infty = c_0$ on voog

$$J_e = k_e c_\infty. \quad (12)$$

Seega on üldine voog kirjeldatav järgmise võrrandiga:

$$\frac{1}{J} = \left[\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_e} \right] \frac{1}{c_\infty}. \quad (13)$$

Eksperimentaalselt mõõdetakse reaktsioonikiirust vooluna:

$$i = nFAJ, \quad (14)$$

kus A on elektroodi pindala (cm^2), F on Faraday konstant (96485 C mol^{-1}) ja n on reaktsioonis üleminevate elektronide arv. Eksperimentaalne voolutihedus j saadakse sellest elektroodi pindalaga läbi jagades ning avaldub arvestades võrrandeid (13) ja (14) kujul:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_m} + \frac{1}{j_e}, \quad (15)$$

kus j_m ja j_e on vastavalt aeglasest massiülekandest ning elektrokeemilise reaktsiooni kineetikast tulenevad komponendid. Kuna pöörleva ketaselektroodi meetodi puhul toimub z-telje suunas aine massiülekanne vaid difusiooniliselt, on voog pinnale (J) esitatav Ficki võrrandiga:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial z} = D \frac{(c_\infty - c_0)}{\delta_D}. \quad (16)$$

Piiriline difusioonivool (olukorras, kus elektrood on väga aktiivne ning aine kontsentratsiooni pinnal c_0 võib lugeda nulliks) on ühendades võrrandeid (9), (10), (14) ja (16) kirjeldatav Levichi võrrandiga [78]:

$$j_m = 0,62nFc_\infty D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}, \quad (17)$$

mis, arvestades ainsa muutujana pöörlemiskiirust, avaldub kujul

$$j_m = B\omega^{1/2}, \quad (18)$$

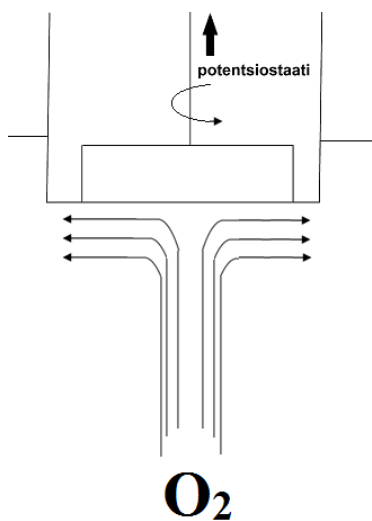
ning voolutihedus üldisemalt avaldub kombineerides võrrandeid (9) ja (14-18) Koutecky-Levichi (KL) võrrandina:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} + \frac{1}{nFk_e c_\infty} \quad (19)$$

Seega, teostades mõõtmisi mitmetel elektroodi pöörlemiskiirustel ning ekstrapoleerides $1/j$, $1/\omega^{1/2}$ -teljestikus saadud sirged lõpmatu pöörlemiskiiruseni ($1/\omega^{1/2} = 0$), saame määrata kineetilised voolutihedused sõltuvalt elektroodi potentsiaalist. Seost (19) saab esitada kujul:

$$j = \frac{nFk_e c_\infty}{1 + k_e \delta_D / D}, \quad (20)$$

Võrrand (20) annab võimaluse määrata, millal on tegemist aeglase laengu- või massiülekanedega, seostades kiiruskonstandi k_e eksperimendi tingimustega. Kui $k_e \delta_D / D \ll 1$, on tegemist kineetilise limitatsiooniga; kui $k_e \delta_D / D \gg 1$, on limiteeriv difusioonistaadium. Pöörlevat ketaselektroodi saab kasutada kineetiliste parameetrite leidmiseks, kui $k_e \delta_D / D < 1$ [77]. Lihtsustatud pöörlev ketaselektrood on näidatud allpool skeemil 4.



Skeem 4. Pöörleva ketaselektroodi lihtsustatud skeem.

3. EKSPERIMENDI METOODIKA

3.1 Süsiniknanotorude puhastamine

Süsiniknanotorude puhastamiseks sünteesis kasutatud metallkatalüsaatorite jääkidest on neid tarvis hapetes töödelda. Jääkained, näiteks rauaosakesed mõjutavad materjali elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel [12] ning võivad muuta lämmastikuga dopeerimise efektiivsust [39] ja seetõttu ei saaks me selgelt hinnata dopeerimisprotseduuri enda mõju puhastele süsiniknanotorudele. Hapetes töötlemine tekitab lisaks süsiniknanotorude pinnale pindrühmi, mis hõlbustavad edasist dopeerimist. Süsiniknanotorude puhastamiseks ja oksüdeerimiseks kasutati selles töös eelnevalt väljatöötatud protseduuri [79]. Kõigepealt kaaluti 500 mg nanotorusid (multi-walled carbon nanotubes, MWCNT, Nano-Lab, USA) 500 ml kolmekaelalisse ümarkolbi. Siis lisati 50 ml 1:1 kontsentreeritud H_2SO_4 ja HNO_3 segu ning kuumutati lahus magnetsegajal temperatuurini 50 °C. Kahe tunni pärast tõsteti temperatuur 80 °C-ni ja hoiti seal veel 2 h. Seejärel lasti segul jahtuda toatemperatuurini ning pesti nanotorud vaakumfiltril hapetest Milli-Q veega. Lõplik tahke saagis kuivatati 60 °C juures.

3.2 Lämmastiku ja raua või koobaltiga dopeeritud süsinikmaterjalide valmistamine

Puhastatud süsiniknanotorude dopeerimiseks lämmastiku ja raua või koobaltiga disperseeriti esmalt nanotorud etanoolis homogeenne suspensiooni saavutamiseni, misjärel lisati $FeCl_3$ (Sigma-Aldrich) või $CoCl_2$ (Sigma-Aldrich), nii et metallisisaldus vastaks raua puhul 2,5% süsiniknanotorude massile ja koobalti puhul 5% süsiniknanotorude massile. Seejärel lisati lämmastikuallikana ditsüaandiamiidi (DCDA) 20:1 massisuhtes nanotorudega ja polüvinüülpirrolidooni, mis toimis disperseeriva reagentina. Suspensiooni töödeldi 2 tundi ultrahelivannis ning kuivatati vaakumis 60 °C juures. Kuivatatud pulbrit pürolüüsi kvartsist toruahjus 800 °C juures 2 tundi inertgaasi voolus. Kahe tunni möödumisel eemaldati katalüsaator kuumutustsoonist, et seda kiiremini jahutada. Sellisel viisil valmistatud katalüsaatorid on edaspidi tähistatud kui Fe-NCNT-1 ja Co-NCNT-1 vastavalt kasutatud metallile.

Põhjalikud uuringud metallide ja lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidega on näidanud, et esmase pürolüüsi järgne hapetes töötlemine ning teistkordne pürolüüs aitab katalüsaatorist eemaldada inaktiivseid metalli vorme [45]. Selle tarvis kuumutati eelmises etapis saadud katalüsaatoreid magnetsegajal mitmekaelalises ümarkolvis 0,5 M H_2SO_4 ja 0,5 M HNO_3

segus 50 °C juures 8 tundi ning pesti hapetest Milli-Q veega. Katalüsaatorid kuivatati vaakumis 60 °C juures ning korrati eelnevas lõigus kirjeldatud pürolüüsiprotsessi. Lõplikud katalüsaatorid on edaspidi märgistatud vastavalt kasutatud metallile kui Fe-NCNT-2 ja Co-NCNT-2.

3.3 Elektroodide modifitseerimine ja elektrokeemilised mõõtmised

Hapniku redutseerumise uurimiseks katalüsaatormaterjalidel kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit. Tööelektroodina kasutati vastava katalüsaatoriga modifitseeritud klaassüsinikkettaid (GC-20SS, Tokai Carbon, $A = 0,2 \text{ cm}^2$), mis olid pressitud teflonsilindrisse. Klaassüsinikelektroodide pinda lihviti peene liivapaberiga (P 1200) ning poleeriti 1 ja 0,3 μm osakeste läbimõõduga alumiiniumoksiidi pulbriga (Buehler) peegelsileda läike saavutamiseni. Alumiiniumoksiidi osakestest ning muudest ebapuhtustest vabanemiseks töödeldi elektroode ultrahelivannis 5 minutit isopropanooli ja Milli-Q veega. Elektroodi katmiseks katalüsaatormaterjaliga valmistati esmalt katalüsaatori suspensioon etanoolis (1 mg ml^{-1}), mis sisaldas ionomeeri ning pipeteeriti see 5 μl kaupa klaassüsinikelektroodile. Ionomeerideks olid aluselises keskkonnas läbi viidud mõõtmiste korral Tokuyama AS-04 (Co-NCNT katalüsaatorid), sisaldus 0,3% lahusest ja FuMA-Tech FAA3 (Fe-NCNT katalüsaatorid), sisaldus 0,25% lahusest ning happelises keskkonnas Nafion (Sigma-Aldrich), sisaldus 0,05% lahusest. Aluselises keskkonnas teostatud mõõtmistel oli katalüsaatori kogus elektroodi pinnal $100 \mu\text{g cm}^{-2}$ ja happelises keskkonnas $200 \mu\text{g cm}^{-2}$. Katalüsaatorite võrdlemiseks kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga valmistati suspensioonid kasutades Vulcan XC-72 materjalile kantud 20% platinasisaldusega katalüsaatorit (E-TEK, Inc.) ja 60% platinasisaldusega katalüsaatorit (Alfa Aesar). Platina kogus elektroodi pinnal oli neid katalüsaatoreid kasutades vastavalt $20 \mu\text{g cm}^{-2}$ ja $60 \mu\text{g cm}^{-2}$.

Teflonsilindris elektrood kinnitati pöörleva ketaselektroodi seadmele EDI101, mille pöörlemiskiirust reguleeriti süsteemi CTV101 abil. Elektroodi pöörlemiskiirust (ω) varieeriti: 360; 610; 960; 1900; 3100 ja 4600 p min^{-1} . Hapniku elektrokeemilise redutseerumise mõõtmised viidi läbi potentsiodünaamilisel meetodil, kasutades potentsiaali laotuskiirust 10 mV s^{-1} . Stabiilsustestide läbiviimiseks tsükleeriti elektroode 1000 tsükli potentsiaali laotuskiirusega 100 mV s^{-1} ning mõõdeti tsüklilised voltamperogrammid iga 100 tsükli järel. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad mõõdeti samuti iga 100 tsükli järel potentsiaalilaotusega 10 mV s^{-1} ja pöörlemiskiirusel 960 p min^{-1} . Katalüsaatorite metanoolitaluvust uuriti hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses, milles metanooli

konsentratsioon oli 3 M. Tsüklilised voltamperogrammid mõõdeti 3 M metanoolisisaldusega ja metanoolivabas lahuses potentsiaalilaotusega 100 mV s^{-1} ning samades tingimustes ka hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s^{-1} ja pöörlemiskiirusel 960 p min^{-1} . Tsüaniidioonide efekti katalüsaatoritele testiti 0,1 M KOH lahuses, milles NaCN kontsentratsioon oli 10 mM. Elektrokeemilised mõõtmised teostati toatemperatuuril ($23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) 0,1 M KOH lahuses (Merck) viiekaelalises 100 ml klaasist mõõterakus. Mõõtmisteks küllastati lahused kas hapnikuga (99,999%, AGA) või argooniga (99,999%, AGA). Mõõtmiste ajal säilitati gaasivool lahuse kohal. Võrdluselektroodiks oli küllastatud kalomelelektrood (SCE, Radiometer) ning kõik potentsiaalid on seega toodud selle elektroodi suhtes. Abielektroodiks oli mõõtelahusest klaasfiltriga eraldatud Pt-vedru. Elektroodide polariseerimiseks kasutati Autolab PGSTAT30 (Eco Chemie B.V.) potentsiostaati ning selle töö juhtimiseks General Purpose Electrochemical System (GPES) või NOVA 2.0 tarkvara.

3.4 Anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi valmistamine ja testimine

Anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi anoodil kasutati kommertsiaalset Pt/C katalüsaatorit (46% Pt, Tanaka Kikinzoku Kogyo K. K., Jaapan) ning katoodil Co-NCNT-1 katalüsaatorit ja võrdluseks sama kommertsiaalset Pt/C katalüsaatorit, mis anoodil. Polümeerseks elektrolüüdiks oli Tokuyama A201 anioonvahetusmembraan (Tokuyama Corporation, Jaapan). Elektroodide valmistamiseks suspendeeriti 100 mg katalüsaatorit 2 ml vee ja 0,8 ml Tokuyama AS-04 ionomeeri segus ning kanti värvipritsiga 5 cm^2 suuruse pinnaga membraanile. Membraan koos katalüsaatoritega kuivatati vaakumis $70 \text{ }^\circ\text{C}$ juures. Katalüsaatori kogus anoodil oli $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ ja katoodil $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$. Membraan koos katalüsaatorkihtidega suruti testrakku (Fuel Cell Technologies Inc., USA) gaasidifusioonkihtide kasutades mutrivõtmel jõumomenti 4.4 N m. Raku hermeetiliselt sulgemiseks kasutati silikooniga kaetud tihendeid (CF1007, Saint-Gobain Performance Plastics, USA). Gaasidena kasutati puhastatud vesinikku ja hapnikku, mis niisutati eelnevalt 100% suhtelise niiskuseni. Kütuseelemendi testid viidi läbi $45\text{-}50 \text{ }^\circ\text{C}$ juures Greenlight Test Station (G50 Fuel Cell System, Hydrogenics, Kanada) süsteemi abil. Gaaside voolukiirused vesiniku ja hapniku jaoks olid vastavalt 100 ja 200 SCCM.

3.5 Metanoolkütuseelemendi valmistamine ja testimine

Metanoolkütuseelemendis kasutati anoodkatalüsaatorina kommertsiaalset Pt-Ru/C (40% Pt, 20% Ru, Alfa Aesar, USA) ning katoodkatalüsaatoritena Fe-NCNT-2 ja kommertsiaalset platinakatalüsaatorit (60% Pt, Alfa Aesar, USA). Katalüsaatorite suspensioonid valmistati isopropanoolis, mis sisaldas 12% FAA3 ionomeeri (FuMA-Tech) lahust N-metüül-2-pürrolidoonis. Suspensiooni segati 30 minutit magnetsegajal, seejärel töödeldi ultrahelivannis ning siis segati veel magnetsegajal ööpäeva vältel. Lõplik suspensioon kanti värvipriitsiga süsinikkangast gaasidifusioonikihtile (FuelCellEtc GDL-CT, paksus 410 μm), mida kuivatati seejärel vaakumis 40 °C juures 2 tunni jooksul solventi aurustumiseks. Järgnevalt kaaluti gaasidifusioonikiht koos katalüsaatoriga katalüsaatori koguse määramiseks. Fe-NCNT-2 kogus katoodil oli 1,5 mg cm^{-2} ja Pt/C kogus 1,35 mg cm^{-2} . Ionomeeri kogused oli vastavalt 40% ja 30%. Anoodil oli PtRu kogus 3,5 mg cm^{-2} ning ionomeeri sisaldus 30%. Polümeerelektrolüüdina kasutati FAA3 membraani (FuMA-Tech, paksus 50 μm , ionivahetusmahtuvus 2 meq g^{-1}). Membraani ettevalmistamiseks töödeldi seda 0,5 M NaOH lahuses 1 tunni jooksul pidevalt segades ning seejärel pesti korduvalt deioniseeritud veega. Membraan küllastati 1 M metanooli lahuses edasise paisumise vältimiseks. Membraan suruti teflonist tihendite vahele koos gaasidifusioonikihtide ja elektroodidega kasutades nutrivõtmel jõumomenti 5 N m. Kütuseelemendi pindala oli kokkuvõttes 5,29 cm^2 ja temperatuuriks oli testimise ajal 50 °C. 1 M metanooli voolukiirus anoodil oli 0,5 ml min^{-1} ja hapniku voolukiirus katoodil 200 ml min^{-1} . Mõõtmiste läbiviimiseks kasutati GPES tarkvara poolt juhitud potentsiostaati Autolab PGSTAT20 (Metrohm-Autolab) koos BSTR10A võimendiga.

3.6 Materjalide füüsikaline karakteriseerimine

Katalüsaatorite pinna morfoloogia kirjeldamiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopiat (*scanning electron microscopy*, SEM). SEM mikrofotod võeti üles Helios TM NanoLab 600 (FEI) mikroskoobi abil. SEM näidiste valmistamiseks pipeteeriti uuritava katalüsaatori suspensiooni poleeritud klaassüsinikkettale. Katalüsaatori üldist elementsisaldust uuriti energiadiispersiivse röntgenmikroanalüsaatoriga (SEM-EDX) Helios NanoLab 600, mille külge oli ühendatud 50 mm^2 X-Max SDD detektor (Oxford Instruments).

Pinnamorfoloogia lähemaks uurimiseks kasutati skaneerivat läbistuselektronmikroskoopi FEI Titan 200 (TEM/STEM) nii helevälja kui ka kõrge nurga all tumevälja režiimis (HAADF-STEM). Kõigi TEM eksperimentide puhul kasutati kiirendavat pinget 200 kV, mille puhul

punktlahutused on vastavalt TEM ja STEM režiimis 2,4 ja 0,9 Å. TEM-EDX spektrid salvestati kergete elementide suhtes tundliku Super X EDX süsteemiga. TEM näidised valmistati katalüsaatori suspensiooni tilga kandmisel süsinikvõrele.

Katalüsaatorite struktuuri ja kristallilisuse uurimiseks kasutati röntgendifraktsioonanalüüsi (X-ray diffraction, XRD). Difraktsioonpiltide saamiseks kasutati Bruker D8 Advanced difraktomeetrit nikkelfiltreeritud vase $K\alpha$ kiirgusega ja LynxEye detektorit. Vahemikus $5-90^\circ 2\theta$ koguti kiirgust iga $0.013^\circ 2\theta$ tagant 173 s.

Katalüsaatorite pindsisaldused määrati röntgenfotoelektron-spektroskoopia meetodil (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS). Analüüsiks kasutati SCIENTA SES-100 spektromeetrit. Objektide valmistamiseks kanti katalüsaatori suspensioon puhastatud räniplaadile (1,1 x 1,1 cm). XPS mõõtmised viidi läbi polükromaatse kahe anoodiga varustatud röntgentoru abil (XR3E2), kus karakteristikud energiad olid 1253,6 eV (Mg $K\alpha_{1,2}$, FWHM 0,68 eV) ning 1486,6 eV (Al $K\alpha_{1,2}$, FWHM 0,83 eV). Rõhk analüüsikambris oli alla 10^{-9} Torri ning röntgenkiirte allika energia 300 W. Ülevaatespektri kogumisel oli energiateg vahemik 900 kuni 0 eV, primaarkiire energia 200 eV ja samm 0,5 eV. Kõrglahutusspektrid mõõdeti primaarkiire energiaga 200 eV sammuga 0,1 eV vahemikes 410-392 eV (N1s), 300-275 eV (C1s), 730-705 eV (Fe2p) ning 795-770 eV (Co2p).

4. TULEMUSED JA ARUTELU

4.1 Modifitseeritud süsiniknanotorude pinnamorfoloogia ja –koostis ning struktuur

Katalüsaatorite pinnamorfoloogiat uuriti kasutades elektronmikroskoopia meetodeid. Joonisel 1a-e (vt. magistritöö lisad) on toodud TEM/HAADF-STEM mikrofotod ning joonisel 1f SEM mikrofoto Fe-NCNT-2 katalüsaatorist. Joonisel 1a on näha esmase pürolüüsi järgset Fe-NCNT-1 materjali, millel torkavad silma paljud raua nanoosakesed. Osakeste kristallograafilise struktuuri uurimiseks kasutati röntgendifraktsioonanalüüsi, mille tulemused on toodud joonisel 2. Difraktogrammidele on näha mitmeid piike, mis vastavad Fe ja Fe₃C nanokristallidele ja väikestele Fe₂O₃ osakestele [80]. Terav piik $26,5^\circ$ juures vastab grafiitse süsiniku (002) tasandile. Joonisel 1b on näha, et pärast hapete segus töötlemist on osakeste hulk vähenenud, aga nii TEM kui ka XRD mõõtmistes selgub, et kõiki Fe ja Fe₃C osakesi pole siiski õnnestunud sellisel töötlusel eemaldada. Üks võimalik põhjus, miks kõik osakesed kuumas hapete segus lahustunud pole, on näha jooniselt 1c. Raua või raudkarbiidi osake on pürolüüsi käigus kattunud grafiitsete süsiniku kihtidega, mis on hapetele oluliselt

vastupidavamad. Sarnaseid struktuure on täheldatud ka teistsugustel rauda ja lämmastikku sisaldavatel katalüsaatoritel [81–83]. Täielikuks osakeste eemaldamiseks oleks võimalik kasutada veelgi karmimates tingimustes töötlemist, kuid see lõhub liialt katalüsaatori struktuuri. HAADF-STEM pilt joonisel 1d näitab katalüsaatorit pisut teises valguses ning siit on võimalik selgelt eristada nanotorusid ja amorfset süsinikku ning rauaosakesi. Joonisel 1e on toodud samal alal tehtud raua EDX kaardistamine. Rauaosakesed suuruses 10-200 nm on ühtlaselt jaotunud kogu katalüsaatori pinnale ja lai suuruste vahemik tuleb osakeste omadusest katalüsaatori jahtudes aglomereeruda ning seeläbi kasvada. Liigse aglomeratsiooni vältimiseks eemaldati kahe tunni möödumisel katalüsaator toruahju kuumutustsoonist, aeglase jahutamise puhul oli osakeste suuruste vahemik veelgi laiem. SEM mikrofotolt joonisel 1f on näha katalüsaatorikihi üldpilt, kus metalliosakestega nanotorud on moodustanud üksteise ning amorfsete süsinikuosakeste vahele puntrad. SEM-EDX meetodil mõõdetud Fe sisaldus oli pärast esimest pürolüüsi 5,25 at.% ning pärast hapete segus töötlemist 3,2 at.%, mis näitab, et hapetes töötlemine suutis kogu materjalis raua kogust märgatavalt vähendada. Et hapetes töötlemisele on vastupidavad eelkõige aktiivsed Fe-N_x tsentrid ning grafiitse süsinikukihiga kaetud raua ja raudkarbiidi osakesed, siis võime järeldada, et inaktiivset „üleliigset“ rauda tekib sellise sünteesimeetodi puhul esialgu ligi 40%, aga esialgses sünteesis väiksemat rauakogust kasutades ei oleks jällegi võimalik saavutada nii suurt kogust aktiivtsentreid lõplikus materjalis.

Joonisel 3a on toodud SEM mikrofoto Co-NCNT-1 materjalist ning joonisel 3b Co-NCNT-2 materjalist. Näha on ühtlaselt pundardena jaotunud nanotorud ning heledad täpid materjali pinnal, mis on Co nanoosakesed. Pärast hapetes töötlemist on osakeste hulk katalüsaatormaterjalis vähenenud ning amorfset süsinikku sellel materjalil praktiliselt näha pole, mis tuleneb kahekordsest pürolüüsist. SEM-EDX andmeil oli esialgses materjalis 3,7 at.% koobaltit ning hapetes töödeldud ning teistkordselt pürolüüsitud materjalis 3,3 at.%. Joonistel 4 ja 5 on toodud TEM ja HAADF-STEM mikrofotod koobaltit sisaldavatest lämmastikuga dopeeritud materjalidest. Joonisel 4a on näha ülevaadet bambuse-tüüpi nanotorudest koos Co nanoosakestega, millest saab kontrastsema ja selgema pildi HAADF-STEM mikrofotolt joonisel 2b. Nanoosakeste suurus jääb üldiselt alla 10 nm, kuid näha on ka suuremaid heledaid laiike, mis vastavad osakeste aglomeraatidele. Suurema lahtusega mikrofotolt joonisel 2c on võimalik lähemalt näha ka aglomeraate ning joonise sisse on asetatud EDX spekter, mille abil teostati samal alal EDX kaardistamine C, Co ja N järgi. Kaardistamise tulemused on toodud vastavalt joonistel 4d, 4e ja 4f. Nii koobalt kui ka

lämmastik on katalüsaatoris ühtlaselt üle kogu pinna jaotunud ning samuti on võimalik näha korrelatsiooni Co ja N asukohtade vahel, mis viitab sellele, et Co nanoosakesed aitavad kaasa materjali lämmastikuga dopeerimisele. Joonisel 5a on toodud TEM ülevaatepilt Co-NCNT-2 katalüsaatorist. On näha, et ka selle katalüsaatori puhul pole järeltöötlus täielikult eemaldanud Co osakesi materjali pinnalt ning joonisel 5b võib järeldada et ka koobalti osakesed on kattunud 5-10 nm grafiitse kihiga. HAADF-STEM mikrofotolt joonisel 5c on võimalik paremini eristada 20-30 nm suuruseid koobalti nanoosakesi ning EDX analüüsilt sama ala kohta (joonis 5d) koobalti ühtlast jaotust kogu katalüsaatoril. Kuna teistkordsel pürolüüsil kuumutatakse katalüsaatorit uuesti kõrgemale temperatuurile, suureneb ka osakeste suurus. Ka Co-NCNT katalüsaatorite kristallograafiliste parameetrite täpsemaks uurimiseks kasutati XRD meetodit, mille tulemused on toodud joonisel 6. Difraktsioonipildilt on näha lisaks grafiitsele piigile 26,5° juures veel metallilise koobalti piike 51° ja 77° juures. 44° juures asuv piik sisaldab endas nii metallilise koobalti kui ka koobaltnitriidi ja koobaltkarbiidi piike. On selge, et hapetes töötlemine on eemaldanud kõik koobaltoksiidi jäägid materjalist, kuid metallilise koobalti osakesed jäävad katalüsaatorile ka pärast järeltöötlust.

Katalüsaatorite pindsisalduste uurimiseks kasutati XPS meetodit. Fe-NCNT-2 katalüsaatoril mõõdetud XPS ülevaatespektril (joonis 7) on näha C1s piiki 284,8 eV juures, O1s piiki 532,1 eV juures ja N1s piiki 398,2 eV juures. 710 eV juures asuv Fe2p piik on ülevaatespektris nii madal, et seda praktiliselt näha pole. Lämmastiku üldsisaldus Fe-NCNT-2 materjali pinnal oli 3,3 at.%. Lämmastiktsentrite täpsemaks kirjeldamiseks mõõdeti XPS abil kõrglahutusspektrid N1s piirkonnas, millega saadud N1s piigi saab jagada neljaks komponendiks: püridiinne lämmastik (398,2 eV), pürroolne lämmastik (400,1 eV), grafiitne lämmastik (401,2 eV) ning püridiinne lämmastikoksiid (404,9 eV), mis on toodud joonisel 7b. Lõplik Fe-NCNT-2 katalüsaator sisaldas enim püridiinset lämmastiku (suhteline sisaldus 45%), mida peetakse üheks aktiivseimaks lämmastiku vormiks dopeeritud süsinikkatalüsaatoritel, aga ka grafiitset lämmastiku vormi (17%). Fe-NCNT-1 katalüsaatoris oli püridiinset lämmastiku 47% ning grafiitset lämmastiku vormi 37%. C1s kõrglahutusspektrilt (joonis 3c) on näha järgmised süsiniku vormid: C=C (284,3 eV), C-C (285,1 eV), C-O (286,6 eV), C=N (285,3 eV) ja C-N (283,9 eV). C=O (287,8 eV), O-C=O (288,7 eV) ning karbonaatsete süsinikuvormide (290 eV) sisaldus oli minimaalne ning neid praktiliselt näha pole. Raua pindsisaldus Fe-NCNT-1 materjalis oli 1,6 at.% ning Fe-NCNT-2 materjalis 0,26 at.%, mis näitab järeltöötamise olulist mõju raua sisaldavate rühmade hulgale pinnal. Paraku oli raua sisaldus materjalide pinnal

liiga väike piigi lahutamiseks erinevateks komponentideks. XPS meetodil saadud Fe sisaldust mõjutab ka see, et meetod ei ole võimeline avastama grafiitse kihiga kaetud Fe_3C ja metallilise Fe osakesi, mille olemasolu oli TEM mikrofotodelt selgelt näha.

Analoogselt Fe-NCNT materjalidele uuriti XPS meetodil ka Co-NCNT materjalide pinna elementsisaldust. Kokkuvõtte saadud tulemustest Co-NCNT-2 materjali puhul on toodud joonisel 8. Nagu näha joonisel 8a, oli ka siin ülevaatespektris näha nelja karakteristikku piiki: C1s (284,8 eV), O1s (532,1 eV), N1s (398,2 eV) ja Co2p (780 eV). Lämmastiku üldsaldus Co-NCNT-2 materjali pinnal oli 2,5 at.%, millest püridiinset lämmastikku oli 42%, grafiitset 23%, pürroolset 18% ning püridiinset lämmastikoksiidi 17%, mis on võrdlemisi sarnased Fe-NCNT-2 katalüsaatori puhul saadud tulemustele. Võrreldes Co-NCNT-1 katalüsaatoriga langes ka koobalti puhul järeltöötamise käigus mõnevõrra püridiinse lämmastiku osakaal materjalis. 780 eV juures olev piik tõestab ka, et materjali pinnal oli koobaltit, mille pindsalduseks määrati 0,8%. Ka koobalti puhul oli TEM mikrofotodelt näha grafiitse kihiga kaetud koobaltiosakesi, mis oma panust XPS abil määratud sisaldusse ei anna, nii et tegelik koobalti kogus nanotorude pinnal võis olla mõnevõrra suurem.

4.2 Hapniku redutseerumine modifitseeritud süsiniknanotorudel aluselises keskkonnas

Hapniku redutseerumist Fe-NCNT katalüsaatoritel uuriti pöörleva ketaselektroodi meetodil 0,1 M KOH lahuses. Joonisel 9 on võrreldud elektrokatalüütilist aktiivsusest lämmastikuga dopeeritud ja dopeerimata süsiniknanotorudel, Fe-NCNT-1, Fe-NCNT-2 katalüsaatoritel ja kommertsiaalsel platinakatalüsaatoril. Juba Fe-NCNT-1 materjal oli elektrokatalüütiliselt üsna aktiivne: hapniku redutseerumise lainealguspotsiaal oli sel katalüsaatoril -0,12 V ja poolainepotsiaal -0,31 V juures, mis on ligi 25 mV positiivsemad metallivabal katalüsaatoril mõõdetuist. Pärast hapetes töötlemist katalüsaatori aktiivsus mõnevõrra langes, kuid pärast teistkordset pürolüüsi suurenes märgatavalt: lainealguspotsiaal nihkus 71 mV võrra ning poolainepotsiaal 111 mV võrra positiivsemaks. Fe-NCNT-2 puhul oli hapniku redutseerumise lainealguspotsiaal seega -0,04 V ning poolainepotsiaal -0,20 V, mis on vastavalt vaid 15 mV ja 35 mV negatiivsemad kommertsiaalsel platinakatalüsaatoril saavutatuid. Aktiivsuse mõningast vähenemist hapetes töötlemise järgselt saab seletada mõningate aktiivsete rauda sisaldavate tsentrite lahustumisega ning lämmastikuvormide protoneerumisega, millele järgneb HSO_4^- iooni adsorptsioon protoneeritud lämmastikule [40]. Samas on näidatud, et lisaks teistkordsele pürolüüsile peaks lämmastikutsentrite aktiivsuse taastama ka aluselises keskkonnas töötlemine, mistõttu ei tohiks viimane efekt 0,1 M KOH

lahuses aktiivsusele väga suurt mõju omada [20]. Esimest efekti tõestas ka XPS analüüs, kus happes töötlemise järgselt polnud Fe sisaldus tuvastatav. Teistkordse pürolüüsi järgselt oli XPS spektris taas näha Fe signaali, mis oli küll nõrgem algse materjali omast. Materjali elektrokatalüütiline aktiivsus oli samas oluliselt kõrgem, mida võib seletada uute aktiivtsentrite tekkimisega teistkordsel pürolüüsil [84] või Fe klastrite tekkega Fe-N_x tsentrite läheduses [82].

Hapniku redutseerumise täpsemaks uurimiseks Fe-NCNT-2 materjalil kasutati elektroodi erinevaid pöörlemiskiirusi (joonis 10a). Märgata on vooluplatoode mõningast kallet, mis tuleneb materjali poorsusest ning aktiivtsentrite mittehomogeensest jaotumisest katalüsaatormaterjalis [85]. Redutseerumisvoolude väärtused platoo alas on ka mõnevõrra suuremad teoreetiliselt 4-elektronilisele hapniku redutseerumisele vastavate voolude väärtustest, sest tegemist on kareda poorse elektroodiga, mille puhul ei pruugi vool pinnal täielikult laminaarne olla. Pöörleva ketaselektroodi abil saadud polarisatsioonikõveraid analüüsiti Koutecky-Levichi (K-L) võrrandi abil:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d} = \frac{1}{nFAkc_{O_2}^b} + \frac{1}{0.62nFAD_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}c_{O_2}^b} \quad (17),$$

kus I on mõõdetud vool, I_k ja I_d on vastavalt kineetiline vool ja piiriline difusioonivool, k on hapniku redutseerumise kiiruskonstant, A on elektroodi geomeetiline pindala, F on Faraday konstant (96485 C mol^{-1}), ω on elektroodi pöörlemiskiirus (rad s^{-1}), D_{O_2} on hapniku difusioonikoefitsient ($1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [86], $c_{O_2}^b$ on hapniku kontsentratsioon lahuses ($1.2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) [86] ja v on lahuse kinemaatiline viskoossus ($0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [87]. Joonisel 10b on toodud joonisel 10a esitatud andmete põhjal koostatud K-L sõltuvuse graafikud, mille tõusudest arvatati üleminevate elektronide arv n erinevatel potentsiaalidel (sisseasetatud joonis). Negatiivsetel potentsiaalidel konstrueeritud K-L sirgete ekstrapoleerimisel oli telglõik nulli lähedal, mis tähendab seda, et protsess oli nendel potentsiaalidel peaaegu täielikult difusioonilimeeritud. Fe-NCNT-2 materjali puhul oli n kogu uuritud potentsiaalivahemikus 4 lähedal ning ei sõltunud oluliselt potentsiaalist, mis tähendab, et sellel katalüsaatoril toimub hapniku neljalelektroniline redutseerumine ning ei teki vesinikperoksiidi, mis on eriti oluline kütuseelementides, kus peroksiidi lagunemissaadused (eriti raua juuresolekul) lõhuvad membraani, vähendades kütuseelemendi eluiga. Need tulemused on kooskõlas teistsuguste raua sisaldavate lämmastikuga dopeeritud nanotorudega saavutatud tulemustega [88,89]. Oluline on ka märkida, et Fe-NCNT-2 puhul

saavutati väga hea hapniku redutseerumise aktiivsus üsna väikse katalüsaatori kogusega elektroodi pinnal ($100 \mu\text{g cm}^{-2}$) kirjandusandmetega võrreldes [90]. Fe-NCNT-2 massaktiivsus ($-0,2 \text{ V juures } 65 \text{ A g}^{-1}$) oli vaid 2 korda väiksem kommertsiaalse 60% Pt/C omast (120 A g^{-1} katalüsaatori järgi ehk 200 A g^{-1} plaatina järgi). Fe-NCNT-1 ja NCNT materjalide puhul olid massaktiivsused oluliselt väiksemad, vastavalt $12,6$ ja $7,0 \text{ A g}^{-1}$. Osalt tuleneb suurenenud elektrokatalüütiline aktiivsus kindlasti ka grafiitsetest ja püridiinsetest lämmastiktsentritest, mille olemasolu materjalis kinnitas XPS analüüs, kuid et metalli sisaldavate materjalide aktiivsus oli puhtalt lämmastikuga dopeeritud nanotorude omast märgatavalt suurem, on selge et metalli lisand materjalis mõjutab oluliselt katalüsaatori aktiivsust. Nagu eelnevalt mainitud, on seda aktiivsust põhjendatud Fe-N_x tsentrite olemasoluga materjalis. Kirjandusest on teada, et tsüaniidanioonid seonduvad sellistele tsentritele ning blokeerivad need, vähendades materjali aktiivsust [42], niisiis on lahusele tsüaniidanioonide lisamisel lahusele võimalik uurida Fe-N_x tsentrite olemasolu katalüsaatoris. Joonisel 11 on näha, et CN⁻ anioonide lisamisel Fe-NCNT-2 katalüsaatori elektrokatalüütiline aktiivsus märgatavalt väheneb ja poollainepotentsiaal nihkub 75 mV võrra negatiivsemaks, mis tähendab, et Fe-N_x tsentritel on oluline roll uuritud materjali elektrokatalüütilises aktiivsuses hapniku redutseerumisel. Samas jääb materjali hapniku redutseerumise aktiivsus siiski suuremaks, kui vaid lämmastikuga dopeeritud materjalil täheldati, mille põhjuseks võib olla grafiitsete kihtidega kaetud metalliosakeste sisaldus katalüsaatoris, nagu oli näha TEM mikrofotodelt. Raua ja raudkarbiidi osakesed mõjutavad süsinikkatte elektrontihedust, loovutades sinna sarnaselt püridiinsele lämmastikule elektrone ja vähendades süsinikmaterjali väljumistööd, olgugi et selle protsessi toimemehhanism on palju keerulisem ning seni veel põhjalikult uurimata [91]. Lämmastikusisaldus metalli pinnal olevas süsinikmaterjalis võib väljumistööd veelgi vähendada ning samuti on raua ja raudkarbiidi osakestel positiivne mõju nende läheduses olevate Fe-N_x tsentrite aktiivsusele [82,91], kuigi hiljuti on aktiivsust täheldatud ka materjalide puhul, kus otseselt lämmastikuga koordineeritud raud puudub [41]. Aluselises keskkonnas on hiljuti tõestatud, et Fe-N_x tsentritel põhinevatel katalüsaatoritel toimub hapniku redutseerumine kaheetapiliselt [59,60], kus esimeses etapis kantakse hapnikumolekulile edasi 2 elektroni ning tekib peroksiidne vaheühend HO₂⁻, mis redutseerub edasi veeks. Grafitiseerunud lämmastikuga dopeeritud süsiniku ja raudkarbiidi kihiga kaetud metalliosakestel aga leiti olevat positiivne mõju vaheühendi HO₂⁻ stabiilsusele Fe-N_x aktiivtsentril, mis tähendab et see desorbeerub sealt väiksema tõenäosusega ning peroksiidi tekib vähem [41,42]. Samuti on tõestatud selliste osakeste endi aktiivsus hapniku redutseerumisel [41]. Fe-NCNT-2 materjalis on esindatud nii

Fe-N_x aktiivtsentrid kui ka aktiivse süsinikkattega raua ja raudkarbiidi osakesed, millele lisaks mängib rolli ka nende omavaheline sünergeetiline efekt. Metanoolkütuseelemendis on väga oluline katoodekatalüsaatori metanoolitaluvus, mistõttu uuriti Fe-NCNT-2 materjali puhul ka seda. Jooniselt 11 on näha, et isegi 3 M metanooli lisand ei mõjutanud oluliselt materjali elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel, nii et metanooli migratsioon metanoolkütuseelemendis läbi membraani anoodiruumist katoodiruumi ei tohiks Fe-NCNT-2 katalüsaatori kasutamisel erilisi probleeme põhjustada. Teine oluline omadus katalüsaatori praktilise kasutatavuse seisukohast on selle stabiilsus. Fe-NCNT-2 materjali vastupidavuse uurimiseks viidi läbi 1000-tsükliline stabiilsustest hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses potentsiaalivahemikus 0 kuni -1,2 V vs SCE. Joonisel 12 on toodud selle testi tulemused, kus on näha, et polarisatsioonikõverad pärast 1 ja 1000 tsüklit on pea identsed. Piirilise difusioonivoolu väärtus vähenes ainult ligikaudu 0,01 mA ning kineetiline vool -0,2 V juures 8,6%. Sellest võib järeldada, et tegu on vastupidava materjaliga, mis on kütuseelemendis kasutatavuse seisukohast äärmiselt oluline.

Co-NCNT katalüsaatorite elektrokatalüütilise aktiivsuse uurimiseks kasutati sarnast meetodikat Fe-NCNT katalüsaatoritele, kuid erinevat ionomeeri (Tokuyama AS-04), sest ka kütuseelemendi testides olid ionomeerid erinevad. Samuti oli erinev kasutatud kommertsiaalne platinakatalüsaator (46,1% Pt/C). Võrdlev joonis Co-NCNT-1, Co-NCNT-2 ja puhaste süsinikanotorude ning 46,1% Pt/C materjali polarisatsioonikõveratest hapniku redutseerumisel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses on toodud joonisel 15. Mõlema Co-NCNT materjali puhul võib täheldada lainealguspotsiaali nihkumist üle 100 mV võrra positiivsemaks võrreldes ainult lämmastikuga dopeeritud materjaliga. Samuti on märgatav hapetes töötlemise ning teistkordse pürolüüsi efekt: Co-NCNT-2 poollainepotsiaal on 60 mV võrra positiivsem Co-NCNT-1 omast. Piiriline difusioonivool on kõigil uuritud katalüsaatoritel isegi suurem, kui kommertsiaalsel 46,1% Pt/C katalüsaatoril ja lainealguspotsiaal on Co-NCNT-2 puhul vaid minimaalselt negatiivsem. Co-NCNT-2 poollainepotsiaal on ligikaudu 50 mV positiivsem Pt/C katalüsaatori omast, mis demonstreerib selle materjali suurepärase aktiivsust hapniku redutseerumise katalüüsisel. Kõrge aktiivsuse põhjused on koobaltit sisaldavate katalüsaatorite puhul sarnased rauda sisaldavatele: ka siin tekivad nii M-N_x tsentrid ja metalli ning karbiidi nanoosakesed, mis on kaetud lämmastikuga dopeeritud grafiitse süsiniku kihiga. Lisaks kaetud koobaltiosakeste aktiivsusele hapniku redutseerumisel on leitud, et ka 4 Å pikkuste Co-Co sidemetega osakesed seovad O₂ molekulile ning katalüüsivad O=O sideme lõhestumist ilma Co-N_x tsentrite juuresolekuta [92,93], millele mõningast tõestust annab ka koobaltit sisaldava

katalüsaatori aktiivsuse mõnevõrra väiksem tõus võrreldes raua sisaldava katalüsaatoriga, sest hapetes töötlemise järgselt pinnale Co-Co sidemeid ei jää. Veel võib hapniku redutseerumise aktiivsust mõjutada metalliosakestest põhjustatud efekt katalüsaatori morfoloogia muutusele pürolüüsi käigus: koobaltit peetakse kõige efektiivsemaks süsinikmaterjali, näiteks DCDA grafitiseerumise katalüsaatoriks kõrgetel temperatuuridel, mis loob katalüsaatorisse uusi faase ning optimeerib selle poorsust massitranspordiks [94]. Samas on leitud, et rauaosakesed katalüüsivad uute lämmastiku sisaldavate süsiniknanotorude teket pürolüüsi käigus, mis suurendab katalüsaatori üldist aktiivsust [95].

Co-NCNT-2 katalüsaatori elektrokatalüütilise aktiivsuse täpsemaks uurimiseks mõõdeti hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevatel pöörlemiskiirustel (joonis 14) ning koostati nende põhjal Koutecky-Levichi sõltuvused ja arvutati n väärtused. Ka siin tuli negatiivsetel potentsiaalidel konstrueeritud sirgete telglõik nulli lähedale, mis andis kinnitust protsessi difusioonilimeeritusest. Sisseasetatud jooniselt on näha, et üleminevate elektronide arv oli ka sel materjalil ligikaudu 4. Kirjanduses on optimaalseks koobalti pindsisalduseks pakutud 0,86 at.% [96], aga ka 0,98 at.% [97] ja 1,0 at.% [98], nii et nähtavasti jääb ideaalne sisaldus 0,8-1,0 at.% kanti, nagu Co-NCNT-2 katalüsaatoris. Co-NCNT-2 katalüsaatorile sarnane aktiivsus on saavutatud ka DCDA ja koobaltkloriidi pürolüüsil ilma nanotorudeta [62], aga alusmaterjali kasutamine pürolüüsis annab väga olulise eelise materjali stabiilsusel. Stabiilsuse uurimiseks Co-NCNT-2 katalüsaatori puhul viidi läbi 1000-tsükliline stabiilsustest hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses vahemikus 0 kuni -1,2 V kalomelelektroodi suhtes. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõveratelt joonisel 15 on näha, et lainelaguspotentsiaal jäi kogu testi vältel samaks ning piirilise difusioonivoolu väärtus muutus minimaalselt. Samuti on sisseasetatud joonise tsüklilistelt voltamperogrammidele näha, et hapniku redutseerumiskiigi potentsiaal on ka pärast 1000 tsüklit sama, mis tõestab jällegi materjali suurepärasest stabiilsust.

4.3 Hapniku redutseerumine modifitseeritud süsiniknanotorudel happelises keskkonnas

Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide aktiivsus hapniku redutseerumisel happelises keskkonnas on oluliselt madalam, kui aluselistes tingimustes. Lisaks lämmastikule ka siirdemetalle, eelkõige raua ja koobaltit süsinikku inkorporeerivad katalüsaatorid on see-eest näidanud kõrget elektrokatalüütilist aktiivsust ka happelises keskkonnas [46,21,40,41,48]. Fe-NCNT ja Co-NCNT materjalide hapniku redutseerumise aktiivsuse uurimiseks happelises keskkonnas kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit ning registreeriti polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,5 M H₂SO₄ lahuses. Võrdlusjoonis Fe-NCNT

ja Co-NCNT materjalide ning kommertsiaalse 60% Pt/C kohta on toodud joonisel 16. Fe-NCNT-1 ja Co-NCNT-1 aktiivsus happelises keskkonnas jäi üsna tagasihoidlikuks: vastavad lainealguspotentsiaalid olid 0,44 ja 0,43 V vs SCE. Järeltöötlemisega tõusis katalüsaatorite aktiivsus märgatavalt ning lainealguspotentsiaalid nihkusid positiivsemaks 0,56 V-ni Fe-NCNT-2 puhul ning 0,52 V-ni Co-NCNT-2 puhul. Elektrokatalüütilise aktiivsuse kasv on ka siin seotud mitteaktiivsete metalli faaside eemaldamisega hapetes töötlemisel ja uute klastrite ning M-N_x tsentrite moodustumisega nende arvelt teisel pürolüüsil. Suurema aktiivsuse tõusu põhjuseks Fe-NCNT-2 puhul võrreldes Co-NCNT-2-ga on jällegi Co-Co aktiivtsentrite kadumine Co-NCNT-2 materjalis, mis vähendab järeltöötamise positiivset efekti. Hapniku redutseerumise aktiivsuse kasvu teisel pürolüüsil on täheldatud happelises keskkonnas isegi ilma eelneva hapetes töötlemiseta [99], mida põhjendati mikropoorsuse kasvuga katalüsaatoris. Paraku on ka Fe-NCNT-2 lainealguspotentsiaal ligikaudu 0,1 V võrra ning poollainepotentsiaal 0,15 V võrra negatiivsem kui kommertsiaalsel Pt/C katalüsaatoril.

Katalüsaatorite elektrokatalüütilise aktiivsuse lähemaks uurimiseks happelises keskkonnas registreeriti hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,5 M H₂SO₄ lahuses ka erinevatel pöörlemiskiirustel. Joonisel 17a on toodud polarisatsioonikõverad Fe-NCNT-2 materjalil ning joonisel 17b nende andmete põhjal koostatud Koutecky-Levichi graafikud koos üleminevate elektronide arvuga (*n*). K-L sõltuvuste ekstrapoleerimisel saadav telglõik on pisut üle nulli, mis näitab, et ka negatiivsematel potentsiaali väärtustel pole happelises keskkonnas Fe-NCNT-2 materjalil hapniku elektrokeemiline redutseerumine täielikult difusioonilimeeritud protsess. Samuti on nii Fe-NCNT-2 kui ka Co-NCNT-2 materjalide K-L sõltuvused (lisa 17d) mõnevõrra mittelineaarsed, mis näitab *n* väärtuse mõningast sõltuvust elektroodi pöörlemiskiirusest, seetõttu ei pruugi sel meetodil leitud *n* väärtused olla täiesti täpsed. Siiski on selge, et Fe-NCNT-2 katalüsaatori puhul on tegemist kokkuvõttes 4-elektronilise protsessiga ja peamine hapniku elektrokeemilise redutseerumise saadus sel katalüsaatoril on vesi. Paraku on Koutecky-Levichi analüüsiga võimatu kindlaks teha, kas reaktsioon kulges mööda 4- või 2-elektronilist reaktsiooniteed pidi. Co-NCNT-2 materjali puhul (joonised 17c ja 17d) oli *n* väärtus 0,2 V juures siiski vaid 3,1 ning tõusis negatiivsematel potentsiaalidel 3,5ni, mis näitab, et sel materjalil toimub kaheelektroniline redutseerumisprotsess, mille produktiks on H₂O₂. Happelises keskkonnas on tekib vaheproduktina mitte anioon HO₂⁻, vaid neutraalne molekul H₂O₂ (25 °C juures peroksiidi pK₁=11,69 [100]), mis desorbeerub elektroodi pinnalt lahusesse märksa enam, sest HO₂⁻ edasine redutseerumine aluselises keskkonnas on palju

kiirem kui H_2O_2 edasine redutseerumine happelises keskkonnas [41,59–61]. Sellegipoolest võidakse hapnik kokkuvõttes redutseerida lõpuni kas samal aktiivtsentril või selle lähedal asuvatel teist tüüpi aktiivtsentritel [42]. Lämmastiku sisaldava süsinikukihiga kaetud metalliosakestel põhinevatel tsentritel on täheldatud positiivset mõju vaheprodukti stabiilsusele M-N_x tsentritel [42,60]. Niisiis mõnedelt aktiivtsentritelt, mille lähedal ei asu stabiliseerivaid metalliosakesi, desorbeerub H_2O_2 kiiremini, kui ta edasi veeks redutseeritakse ning kokkuvõttes n väärtus langeb, sest osa hapnikku ei redutseerita enam täielikult veeks. Fe-NCNT-2 materjali puhul on selliseid aktiivtsentreid rohkem, kui Co-NCNT-2 puhul, ning kokkuvõttes on K-L sõltuvuse poolt määratud n väärtus selle katalüsaatori puhul kõrgem. Aluselises keskkonnas on HO_2^- vaheprodukti edasi redutseerumine kiire ning n väärtused mõlema materjali puhul võrdsed. Niisiis on võimalik, et Fe-NCNT-2 materjal on metalliosakeste poolt stabiliseeritud M-N_x tsentrite osakaal suurem, kui Co-NCNT-2 katalüsaatoris, aga selle kindlaks tegemine vajaks röntgenabsorptsioonmeetodite või Mössbaueri spektroskoopia kasutamist, mis on väljaspool autori võimalusi. Rauda sisaldavate materjalide suuremat aktiivsust happelises keskkonnas võrreldes koobaltit sisaldavate materjalidega on täheldatud ka mõnedes varasemates uurimistöodes [47,101]. Peamisteks põhjusteks on toodud Co- N_x tsentrite väiksem vastupidavus pürolüüsile ning metallide erinev mõju lõpliku katalüsaatori morfoloogiale.

4.4 Metanoolkütuseelemendi testimised

Fe-NCNT-2 materjali suurepärase metanoolitaluvust ja aktiivsust hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel arvesse võttes on tegemist igati hea kandidaadiga kasutamaks seda katoodimaterjalina metanoolkütuseelementides. Selle tõestamiseks viidi läbi testid FuMA-Tech FAA3 membraaniga metanoolkütuseelemendis, kus katoodkatalüsaatoriks oligi Fe-NCNT-2 materjal. Mõõdetud polarisatsiooni- ja võimsustiheduskõverad on toodud joonisel 18. Joonisel 18a ja 18b toodud andmed on normaliseeritud kütuseelemendi pindalale ning joonisel 18c ja 18d kasutatud katalüsaatori kogusele. Fe-NCNT-2 katalüsaatori aktiivsus oli mõnevõrra madalam, mis tuleneb sellest, et metanoolkütuseelemendis on keskkond pisut happelisem kui tavalise anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi puhul anoodiruumist katoodiruumi difundeeruva CO_2 tõttu ning nagu eelnevatest peatükkidest selgub, on aluselises keskkonnas Fe-NCNT-2 aktiivsus plaatina suhtes märgatavalt kõrgem kui happelises keskkonnas. Fe-NCNT-2 katoodi kasutamisel mõõdetud avatud vooluringi pinge oli 0,7 V ning Pt/C katoodi kasutamisel 0,66 V, mis tuleneb Fe-NCNT-2 paremast metanoolitaluvusest. Kõrgem avatud vooluringi pinge tähendab ka seda, et suurimad

võimsustihedused saavutatakse kõrgemal pingel, mis on oluline paljude seadmete vooluga varustamisel. Fe-NCNT-2 katalüsaator saavutas suurima võimsustiheduse ($1,21 \text{ mW cm}^{-2}$) $0,24 \text{ V}$ juures ning Pt/C jaoks oli see väärtus $2,26 \text{ mW cm}^{-2}$ $0,21 \text{ V}$ juures. Olgugi et see väärtus on suures pildis üsna väike, on tegemist põhjalikult optimeerimata kütuseelemendiga ning võrreldes autori bakalaureusetöös uuritud katalüsaatoritega on materjal oluliselt aktiivsem [102]. Gaasidifusiooni kihi, membraani ja ettevalmistusprotseduuri optimeerimisel oleks kindlasti võimalik saavutada kordades paremaid väärtusi, aga see pole käesoleva töö otsene eesmärk. Kirjanduses leiduvate katalüsaatoritega võrreldes näitas Fe-NCNT-2 materjal igal juhul võrreldavat aktiivsust ning on kasutatav reaalsetes kütuseelementides [90].

4.5 Anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi testimised

Co sisaldavate lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorude rakendatavuse uurimiseks testiti seda anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendis. Co-NCNT-1 materjali kasutati kütuseelemendi katoodil ning võrreldi saadud tulemusti kommertsiaalse 46,1% platinasisaldusega Pt/C katalüsaatoriga ning 20% platinasisaldusega katalüsaatoriga (E-TEK). Co-NCNT-1 materjaliga mõõdetud avatud vooluringi pinge oli $0,945 \text{ V}$. Mõõdetud polarisatsiooni- ja võimsustiheduskõverad on toodud joonisel 19. Co-NCNT-1 katalüsaator oli kütuseelemendis mõnevõrra aktiivsem kui 20% Pt/C, omades kõrgemat võimsustihedust (115 mW cm^{-2}) kui kommertsiaalne katalüsaator (110 mW cm^{-2}). 46,1% Pt/C aktiivsus samal potentsiaalil oli paraku siiski pisut kõrgem ($\sim 125 \text{ mW cm}^{-2}$). Samas sõltub aktiivsus kütuseelemendis väga palju kütuseelemendi valmistamisprotseduuri optimeerimisest kindlale katalüsaatorile ning spetsiaalselt Co-NCNT-1 katalüsaatorile väljatöötatud meetodikaga oleks kindlasti võimalik saavutada oluliselt suuremaid väärtusi, aga see on väga aegavõttev protsess ning polnud otseselt selle magistritöö eesmärk. Parimad sama anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendis saavutatud väärtused on ligikaudu 177 mW cm^{-2} , kuid selles töös on süsteemi rohkem optimeeritud, millest annavad märku ka platinakatalüsaatoriga saavutatud suuremad võimsustihedused [103]. Kogu kütuseelemendi süsteemi, sh membraani, gaasidifusiooni kihtide ning voolukanalite optimeerimisel on isegi prootonvahetusmembraaniga süsteemides, kus töö on kestnud aastaid kauem, hiljuti saavutatud 2,4-kordne voolutiheduse ja seeläbi ka võimsuse tõus [104]. Sellegipoolest tõestas testimine, et Co-NCNT-1 katalüsaator on igati väärikas kandidaat kasutamaks seda katoodimaterjalina reaalsetes vesinikkütuseelementides.

KOKKUVÕTE

Käesolevas töös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist aluselises ja happelises keskkonnas koobaltit või rauda sisaldavatel lämmastikuga dopeeritud mitmeseinalistel süsiniknanotorudel. Katalüsaator sünteesiti puhastatud süsiniknanotorude, ditsüaaniamiidi ja CoCl_2 või FeCl_3 segu pürolüüsil $800\text{ }^\circ\text{C}$ juures inertgaasivoolus. Mitteaktiivsete faaside eemaldamiseks ja katalüsaatori aktiivsuse tõstmiseks töödeldi seejärel seda $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ja HNO_3 segus ning pürolüüsi teist korda samades tingimustes. Uuritavast materjalist valmistati suspensioon koos ionomeeriga ning kanti see klaassüsinikelektroodile, millega mõõdeti hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud kas $0,1\text{ M KOH}$ või $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ lahuses pöörleva ketaselektroodi meetodil. Materjalide aktiivsust võrreldi kommertsiaalsete plaatina-süsinikkatalüsaatoritega ning testiti nende metanoolitaluvust 3 M metanooli juuresolekul, stabiilsust 1000 potentsiaalitsükli vältel ja tsüaniidioonide adsorptsiooni rauda sisaldavale katalüsaatorile. Materjalide füüsikaliseks karakteriseerimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi, läbistuselektronmikroskoopi, energiadispersiivset röntgenmikroanalüüsi, röntgenfotoelektronspektroskoopiat ja röntgendifraktsioonanalüüsi ning loodi seoseid materjalide morfoloogia ja elementsisalduse ja aktiivsuse vahel hapniku redutseerumisel. Nii koobaltit kui ka rauda sisaldavad lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorud olid aluselises keskkonnas kommertsiaalse platinakatalüsaatoriga ligilähedase aktiivsusega ja katalüüsisid vaid neljalektronilist hapniku redutseerumist. Stabiilsuse uuringust selgus, et mõlemad katalüsaatorid on aluselises keskkonnas ka väga stabiilsed ning rauda sisaldav katalüsaator demonstreeris metanoolitaluvustestis väga head vastupidavust metanoolile, kuid aktiivtsentrite blokeerumist tsüaniidioonide olemasolul lahuses, mis tõestab Fe-N_x tsentrite olemasolu materjalis. Happelises keskkonnas oli materjalide aktiivsus mõnevõrra väiksem, jäädes alla kommertsiaalsele Pt katalüsaatorile. Rauda sisaldav materjal oli happelises keskkonnas aktiivsem, kui koobaltit sisaldav. Koobaltit sisaldavat katalüsaatorit testiti anioonvahetusmembraaniga vesinikkütuseelemendis ning rauda sisaldavat katalüsaatorit anioonvahetusmembraaniga metanoolkütuseelemendis. Mõlema katalüsaatori efektiivsus vastavas kütuseelemendis oli võrreldav kommertsiaalse plaatina-süsinikkatalüsaatori omaga.

Electrochemical reduction of oxygen on Co, Fe-containing nitrogen doped multiwalled carbon nanotubes

Sander Ratso

SUMMARY

In this work the electrochemical reduction of oxygen was studied on cobalt or iron containing nitrogen doped multiwalled carbon nanotubes. The catalysts were synthesised by the pyrolysis of a mixture of purified multiwalled carbon nanotubes, dicyandiamide and either cobalt or iron chloride in inert gas atmosphere at 800 °C. The resulting material was treated in a mixture of acids and pyrolysed again to remove inactive phases and to improve the activity of the catalysts. The materials were then deposited on glassy carbon electrodes, studied using the rotating disk electrode method in both 0.1 M KOH and 0.5 M H₂SO₄ and compared to commercial platinum-carbon catalysts. Both cobalt and iron-containing nitrogen doped catalysts showed activities comparable to commercial Pt/C in alkaline conditions and high durability over 1000 potential cycles. Both catalysts catalysed the four-electron reduction of oxygen in alkaline conditions. The iron-containing material was also found to be methanol tolerant and to contain Fe-N_x active sites as confirmed by CN⁻ adsorption. In acidic condition the activity of the catalysts was somewhat lower than that of the commercial platinum-carbon catalyst, with the iron containing catalyst being more active than the material synthesised using cobalt. The materials were also characterised using a variety of physical techniques such as scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy to relate the activity of the catalysts to their structure, morphology and elemental composition. The iron-containing catalyst was successfully used as the cathode catalyst in an anion exchange membrane direct methanol fuel cell and the cobalt-containing catalyst in an anion exchange membrane hydrogen fuel cell, with both catalysts nearly as effective as the commercial Pt/C, especially in the case of the cobalt-containing catalyst in a hydrogen fuel cell.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] B.G. Pollet, I. Staffell, J.L. Shang, Current status of hybrid, battery and fuel cell electric vehicles: From electrochemistry to market prospects, *Electrochim. Acta* 84 (2012) 235–249.
- [2] I. Katsounaros, S. Cherevko, A.R. Zeradjanin, K.J.J. Mayrhofer, Oxygen electrochemistry as a cornerstone for sustainable energy conversion, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 102–121.
- [3] T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, M. Arenz, N.M. Markovic, P.N. Ross, Oxygen electrocatalysis in alkaline electrolyte: Pt(hkl), Au(hkl) and the effect of Pd-modification, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3765–3776.
- [4] J.S. Spendelow, A. Wieckowski, Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2654–2675.
- [5] E. Yeager, Electrocatalysts for O₂ reduction, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1527–1537.
- [6] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3167–3192.
- [7] R. Jasinski, A new fuel cell cathode catalyst, *Nature* 201 (1964) 1212–1213.
- [8] A. Rabis, P. Rodriguez, T.J. Schmidt, Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges, *ACS Catalysis* 2 (2012) 864–890.
- [9] N.A. Anastasijević, V. Vesović, R.R. Adžić, Determination of the kinetic parameters of the oxygen reduction reaction using the rotating ring-disk electrode: Part I. Theory, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 229 (1987) 305–316.
- [10] R.R. Adžić, in P.N. Ross, J. Lipkowski (Eds.), *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York, 1998, pp. 197–242.
- [11] T.-F. Hung, S.-H. Chen, M.-H. Tu, Z.-H. Lu, C.K. Chen, R.-S. Liu, H.F. Greer, W. Zhou, M.-Y. Lo, Advances in carbon-incorporated non-noble transition metal catalysts for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells, *J. Chinese Chem. Soc.* 61 (2014) 93–100.
- [12] I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Kozlova, L. Matisen, V. Sammelselg, J. Solla-Gullón, J. M. Feliu, Effect of purification of carbon nanotubes on their electrocatalytic properties for oxygen reduction in acid solution, *Carbon* 49 (2011) 4031–4039.
- [13] M. Vikkisk, I. Kruusenberg, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, K. Tammeveski, Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene in alkaline media, *Appl.*

- Catal. B 147 (2014) 369–376.
- [14] K. Kreek, A. Sarapuu, L. Samolberg, U. Joost, V. Mikli, M. Koel, K. Tammeveski, Cobalt-containing nitrogen-doped carbon aerogels as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *ChemElectroChem* 2 (2015) 2079–2088.
- [15] R. Liu, D. Wu, X. Feng, K. Müllen, Nitrogen-doped ordered mesoporous graphitic arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 2565–2569.
- [16] W. Wei, H. Liang, K. Parvez, X. Zhuang, X. Feng, K. Müllen, Nitrogen-doped carbon nanosheets with size-defined mesopores as highly efficient metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 1570–1574.
- [17] K. Tammeveski, K. Kontturi, R.J. Nichols, R.J. Potter, D.J. Schiffrin, Surface redox catalysis for O₂ reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 515 (2001) 101–112.
- [18] I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, The pH-dependence of oxygen reduction on multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes, *Carbon* 47 (2009) 651–658.
- [19] H.C. Huang, I. Shown, S.T. Chang, H.C. Hsu, H.Y. Du, M.C. Kuo, K.-T. Wong, S.-F. Wang, C.-H. Wang, L.-C. Chen, K.-H. Chen, Pyrolyzed cobalt corrole as a potential non-precious catalyst for fuel cells, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 3500–3508.
- [20] J. Herranz, F. Jaouen, M. Lefèvre, U.I. Kramm, E. Proietti, J.P. Dodelet, P. Bogdanoff, S. Fiechter, I. Abs-Wurmbach, P. Bertrand, T.M. Arruda, S. Mukerjee, Unveiling N-protonation and anion-binding effects on Fe/N/C catalysts for O₂ reduction in proton-exchange-membrane fuel cells, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 16087–16097.
- [21] F. Jaouen, J. Herranz, M. Lefèvre, J.P. Dodelet, U.I. Kramm, I. Herrmann, P. Bogdanoff, J. Maruyama, T. Nagaoka, A. Garsuch, J.R. Dahn, T. Olson, S. Pylypenko, P. Atanassov, E.A. Ustinov, Cross-laboratory experimental study of non-noble-metal electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 1 (2009) 1623–1639.
- [22] Y. Zhao, L. Yang, S. Chen, X. Wang, Y. Ma, Q. Wu, Y. Jiang, W. Qian, Z. Hu, Can boron and nitrogen co-doping improve oxygen reduction reaction activity of carbon nanotubes?, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 1201–1204.
- [23] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction, *Science* 323 (2009) 760–764.
- [24] H. Li, W. Kang, L. Wang, Q. Yue, S. Xu, H. Wang, J. Liu, Synthesis of three-

- dimensional flowerlike nitrogen-doped carbons by a copyrolysis route and the effect of nitrogen species on the electrocatalytic activity in oxygen reduction reaction, *Carbon* 54 (2013) 249–257.
- [25] C. Domínguez, F.J. Pérez-Alonso, M. Abdel Salam, S.A. Al-Thabaiti, A.Y. Obaid, A.A. Alshehri, J.L. Gómez de la Fuente, J.L.G. Fierro, On the relationship between N content, textural properties and catalytic performance for the oxygen reduction reaction of N/CNT, *Appl. Catal. B* 162 (2015) 420–429.
- [26] T. Sharifi, G. Hu, X. Jia, T. Wågberg, Formation of active sites for oxygen reduction reactions by transformation of nitrogen functionalities in nitrogen-doped carbon nanotubes, *ACS Nano* 6 (2012) 8904–8912.
- [27] Z. Luo, S. Lim, Z. Tian, J. Shang, L. Lai, B. MacDonald, C. Fu, Z. Shen, T. Yu, J. Lin, Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 8038–8044.
- [28] B. Zheng, J. Wang, F.B. Wang, X.H. Xia, Synthesis of nitrogen doped graphene with high electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction, *Electrochem. Commun.* 28 (2013) 24–26.
- [29] L. Zhang, Z. Xia, Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 11170–11176.
- [30] Z. Chen, D. Higgins, H. Tao, R.S. Hsu, Z. Chen, Highly active nitrogen-doped carbon nanotubes for oxygen reduction reaction in fuel cell applications, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 21008–21013.
- [31] J.D. Wiggins-Camacho, K.J. Stevenson, Mechanistic discussion of the oxygen reduction reaction at nitrogen-doped carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 20002–20010.
- [32] A.C.M. Carvalho, M.C. Dos Santos, Nitrogen-substituted nanotubes and nanojunctions: Conformation and electronic properties, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 84305.
- [33] R. Czerw, M. Terrones, J.C. Charlier, X. Blase, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. Terrones, D. Tekleab, P. M. Ajayan, W. Blau, M. Rühle, D. L. Carroll, Identification of electron donor states in N-doped carbon nanotubes, *Nano Lett.* 1 (2001) 457–460.
- [34] S. Maldonado, K.J. Stevenson, Influence of nitrogen doping on oxygen reduction electrocatalysis at carbon nanofiber electrodes, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 4707–4716.
- [35] L. Yu, X. Pan, X. Cao, P. Hu, X. Bao, Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study, *J. Catal.* 282 (2011) 183–

190.

- [36] M. Li, L. Zhang, Q. Xu, J. Niu, Z. Xia, N-doped graphene as catalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions: Theoretical considerations, *J. Catal.* 314 (2014) 66–72.
- [37] H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann, in F.P. Schäfer, H. Gerischer, F. Willig, H. Meier, H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann (Eds.), *Physical and Chemical Applications of Dyestuffs*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1976, pp. 133–181.
- [38] S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred, E. Yeager, Heat-treated polyacrylonitrile-based catalysts for oxygen electroreduction, *J. Appl. Electrochem.* 19 (1989) 19–27.
- [39] P.H. Matter, E. Wang, M. Arias, E.J. Biddinger, U.S. Ozkan, Oxygen reduction reaction activity and surface properties of nanostructured nitrogen-containing carbon, *J. Mol. Catal. A Chem.* 264 (2007) 73–81.
- [40] U.I. Kramm, J. Herranz, N. Larouche, T.M. Arruda, M. Lefèvre, F. Jaouen, P. Bogdanoff, S. Fiechter, I. Abs-Wurmbach, S. Mukerjee, J.-P. Dodelet, Structure of the catalytic sites in Fe/N/C-catalysts for O₂-reduction in PEM fuel cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 11673–11688.
- [41] K. Strickland, E. Miner, Q. Jia, U. Tylus, N. Ramaswamy, W. Liang, M.-T. Sougrati, F. Jaouen, S. Mukerjee, Highly active oxygen reduction non-platinum group metal electrocatalyst without direct metal–nitrogen coordination, *Nat. Commun.* 6 (2015) 7343.
- [42] U. Tylus, Q. Jia, K. Strickland, N. Ramaswamy, A. Serov, P. Atanassov, S. Mukerjee, Elucidating oxygen reduction active sites in pyrolyzed metal-nitrogen coordinated non-precious-metal electrocatalyst systems, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 8999–9008.
- [43] F.J. Pérez-Alonso, C. Domínguez, S.A. Al-Thabaiti, A.O. Al-Youbi, M. Abdel Salam, A.A. Alshehri, M. Retuerto, M.A. Peña, Evidences of the presence of different types of active sites for the oxygen reduction reaction with Fe/N/C based catalysts, *J. Power Sources* 327 (2016) 204–211.
- [44] Q. Jia, N. Ramaswamy, U. Tylus, K. Strickland, J. Li, A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, J. Anibal, C. Cumeci, S.C. Barton, Spectroscopic insights into the nature of active sites in iron–nitrogen–carbon electrocatalysts for oxygen reduction in acid, *Nano Energy* 29 (2016) 65–82.
- [45] J.H. Zagal, F. Bedioui (Eds.), *Electrochemistry of N₄ macrocyclic metal complexes: Volume 1: Energy*, 2nd ed., Springer International Publishing, Cham, 2016.
- [46] F. Jaouen, E. Proietti, M. Lefèvre, R. Chenitz, J.-P. Dodelet, G. Wu, H. T. Chung, C.M.

- Johnston, P. Zelenay, Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 114.
- [47] G. Wu, K.L. More, C.M. Johnston, P. Zelenay, High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt, *Science* 332 (2011) 443–447.
- [48] U.I. Koslowski, I. Herrmann, P. Bogdanoff, C. Barkschat, S. Fiechter, N. Iwata, H. Takahashi, H. Nishikori, Evaluation and analysis of PEM-FC performance using non-platinum cathode catalysts based on pyrolysed Fe- and Co-porphyrins - influence of a secondary heat-treatment, *ECS Transactions* 13 (2008) 125-141.
- [49] U.I. Koslowski, I. Abs-Wurmbach, S. Fiechter, P. Bogdanoff, Nature of the catalytic centers of porphyrin-based electrocatalysts for the ORR: A correlation of kinetic current density with the site density of Fe-N₄ centers, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 15356–15366.
- [50] U.I. Kramm, I. Abs-Wurmbach, I. Herrmann-Geppert, J. Radnik, S. Fiechter, P. Bogdanoff, Influence of the electron-density of FeN₄-centers towards the catalytic activity of pyrolyzed FeTMPPCl-based ORR-electrocatalysts, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) B69-B78.
- [51] J.A.R. van Veen, J.F. van Baar, K.J. Kroese, Effect of heat treatment on the performance of carbon-supported transition-metal chelates in the electrochemical reduction of oxygen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 77 (1981) 2827–2843.
- [52] Y. Gogotsi, *Nanomaterials handbook*, CRC Press, Boca Raton, 2006.
- [53] G. Jürmann, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on multi-walled carbon nanotubes modified highly oriented pyrolytic graphite electrodes in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 597 (2006) 119–126.
- [54] H.-J. Zhang, H. Li, X. Li, B. Zhao, J. Yang, Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon nanotubes with different surface functional groups in acid and alkaline solutions, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 16964–16975.
- [55] N. Alexeyeva, K. Tammeveski, Electrochemical reduction of oxygen on multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in acid media, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) F18-F21.
- [56] Q. Wei, X. Tong, G. Zhang, J. Qiao, Q. Gong, S. Sun, Nitrogen-doped carbon nanotube and graphene materials for oxygen reduction reactions, *Catalysts* 5 (2015) 1574–1602.
- [57] K.N. Wood, R. O’Hayre, S. Pylypenko, Recent progress on nitrogen/carbon structures designed for use in energy and sustainability applications, *Energy Environ. Sci.* 7

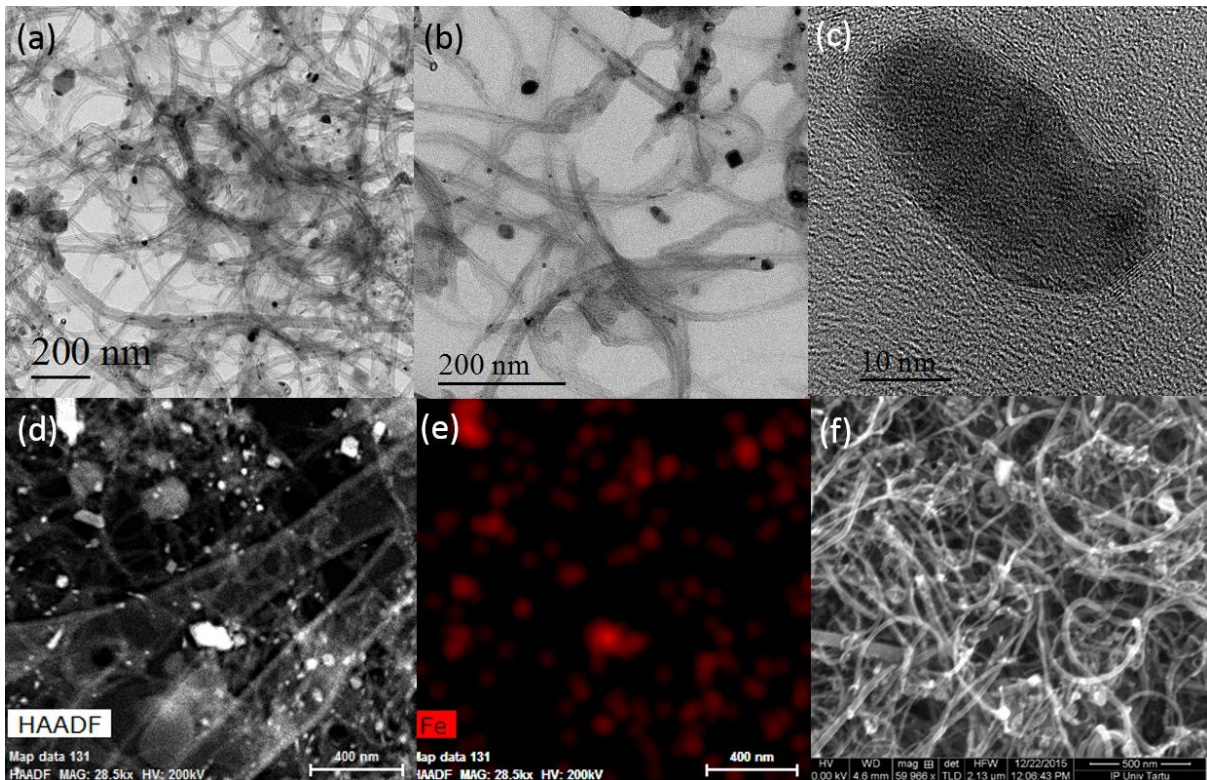
- (2014) 1212–1249.
- [58] D.C. Higgins, Z. Chen, Recent progress in non-precious metal catalysts for PEM fuel cell applications, *Can. J. Chem. Eng.* 91 (2013) 1881–1895.
- [59] N. Ramaswamy, S. Mukerjee, Influence of inner- and outer-sphere electron transfer mechanisms during electrocatalysis of oxygen reduction in alkaline media, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 18015–18026.
- [60] N. Ramaswamy, U. Tylus, Q. Jia, S. Mukerjee, Activity descriptor identification for oxygen reduction on nonprecious electrocatalysts: Linking surface science to coordination chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 15443–15449.
- [61] N. Ramaswamy, S. Mukerjee, Fundamental mechanistic understanding of electrocatalysis of oxygen reduction on Pt and non-Pt surfaces: Acid versus alkaline media, *Adv. Phys. Chem.* 2012 (2012) 1–17.
- [62] S. Fu, C. Zhu, H. Li, D. Du, Y. Lin, One-step synthesis of cobalt and nitrogen co-doped carbon nanotubes and their catalytic activity for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 12718–12722.
- [63] M. Vikkisk, I. Kruusenberg, U. Joost, E. Shulga, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on nitrogen-containing multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes, *Electrochim. Acta* 87 (2013) 709–716.
- [64] I. Hijazi, T. Bourgeteau, R. Cornut, A. Morozan, A. Filoramo, J. Leroy, V. Derycke, B. Josselme, S. Campidelli, Carbon nanotube-templated synthesis of covalent porphyrin network for oxygen reduction reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 6348–6354.
- [65] I. Kruusenberg, L. Matisen, K. Tammeveski, Oxygen electroreduction on multi-walled carbon nanotube supported metal phthalocyanines and porphyrins in acid media, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 1057–1066.
- [66] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon* 46 (2008) 833–840.
- [67] P.X. Hou, C. Liu, H.M. Cheng, Purification of carbon nanotubes, *Carbon* 46 (2008) 2003–2025.
- [68] C.E. Thomas, Fuel cell and battery electric vehicles compared, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 6005–6020.
- [69] O. Gröger, H.A. Gasteiger, J.-P. Suchsland, Review - Electromobility: Batteries or Fuel Cells?, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2605–A2622.
- [70] T.N. Danks, R.C.T. Slade, J.R. Varcoe, Alkaline anion-exchange radiation-grafted

- membranes for possible electrochemical application in fuel cells, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 712–721.
- [71] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer, Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review, *J. Memb. Sci.* 377 (2011) 1–35.
- [72] H. Wang, Y. Liu, M. Li, H. Huang, H.M. Xu, R.J. Hong, H. Shien, Multifunctional TiO₂ nanowires-modified nanoparticles bilayer film for 3D dye-sensitized solar cells, *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* 4 (2010) 1166–1169.
- [73] J.R. Varcoe, R.C.T. Slade, Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells, *Fuel Cells* 5 (2005) 187–200.
- [74] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3594–3657.
- [75] L. Yang, N. Larouche, R. Chenitz, G. Zhang, M. Lefèvre, J.-P. Dodelet, Activity, performance, and durability for the reduction of oxygen in PEM Fuel Cells, of Fe/N/C electrocatalysts obtained from the pyrolysis of metal-organic-framework and iron porphyrin precursors, *Electrochim. Acta* 159 (2015) 184–197.
- [76] M. Ahmed, I. Dincer, A review on methanol crossover in direct methanol fuel cells: Challenges and achievements, *Int. J. Energy Res.* 35 (2011) 1213–1228.
- [77] A.J. Bard, M. Stratmann, P.R. Unwin (Eds.), *Encyclopedia of Electrochemistry*, Volume 3, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [78] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
- [79] I. Kruusenberg, M. Marandi, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Hydrodynamic deposition of carbon nanotubes onto HOPG: The reduction of oxygen on CNT/HOPG electrodes in alkaline solution, *Electrochem. Solid-State Lett.* 12 (2009) F31–F34.
- [80] G. Yang, W. Choi, X. Pu, C. Yu, Scalable synthesis of bi-functional high-performance carbon nanotube sponge catalysts and electrodes with optimum C–N–Fe coordination for oxygen reduction reaction, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 1799–1807.
- [81] Y. Yao, H. Xiao, P. Wang, P. Su, Q. Yang, CNTs @ Fe-N-C core-shell nanostructures as active electrocatalyst for oxygen reduction, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 11768–11775.
- [82] W.-J. Jiang, L. Gu, L. Li, Y. Zhang, X. Zhang, L.-J. Zhang, J.-Q. Wang, J.-S. Hu, Z. Wei, L.-J. Wan, Understanding the High Activity of Fe–N–C Electrocatalysts in Oxygen Reduction: Fe/Fe₃C Nanoparticles Boost the Activity of Fe–N_x, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 3570–3578.

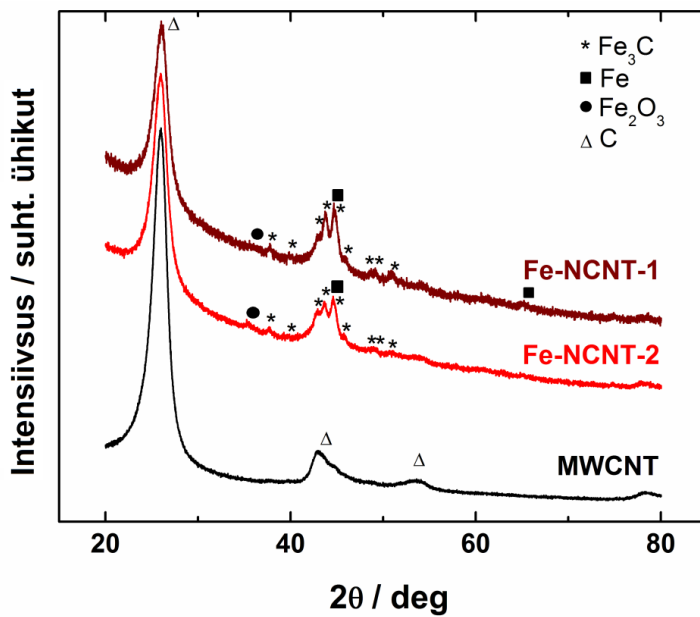
- [83] Y. Hu, J.O. Jensen, W. Zhang, L.N. Cleemann, W. Xing, N.J. Bjerrum, Q. Li, Hollow spheres of iron carbide nanoparticles encased in graphite layers as oxygen reduction catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 3675–3679.
- [84] M. Ferrandon, A.J. Kropf, D.J. Myers, K. Artyushkova, U. Kramm, P. Bogdanoff, G. Wu, C.M. Johnston, P. Zelenay, Multitechnique characterization of a polyaniline-iron-carbon oxygen reduction catalyst, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 16001–16013.
- [85] S.L. Gojković, S. Gupta, R.F. Savinell, Heat-treated iron(III) tetramethoxyphenyl porphyrin chloride supported on high-area carbon as an electrocatalyst for oxygen reduction: Part III. Detection of hydrogen-peroxide during oxygen reduction, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 889–897.
- [86] R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions, *Electrochim. Acta* 12 (1967) 287–297.
- [87] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [88] Y. Zhang, W.J. Jiang, L. Guo, X. Zhang, J.S. Hu, Z. Wei, L.-J. Wan, Confining iron carbide nanocrystals inside $CN_x@CNT$ toward an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 11508–11515.
- [89] J. Liang, R.F. Zhou, X.M. Chen, Y.H. Tang, S.Z. Qiao, Fe-N decorated hybrids of CNTs grown on hierarchically porous carbon for high-performance oxygen reduction, *Adv. Mater.* 26 (2014) 6074–6079.
- [90] B.P. Setzler, Z. Zhuang, J.A. Wittkopf, Y. Yan, Activity targets for nanostructured platinum-group-metal-free catalysts in hydroxide exchange membrane fuel cells, *Nat. Nanotechnol.* 11 (2016) 1020–1025.
- [91] D. Deng, L. Yu, X. Chen, G. Wang, L. Jin, X. Pan, J. Deng, G. Sun, X. Bao, Iron Encapsulated within Pod-like Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 371–375.
- [92] H.Y. Liu, M.J. Weaver, C.-B. Wang, C.K. Chang, Dependence of electrocatalysis for oxygen reduction by adsorbed dicobalt cofacial porphyrins upon catalyst structure, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 145 (1983) 439–447.
- [93] J. Zhang (Ed.), *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications*, Springer-Verlag, London, 2008.
- [94] G. Wu, A. Santandreu, W. Kellogg, S. Gupta, O. Ogoke, H. Zhang, H.-L. Wang, L. Dai, Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition, *Nano Energy* 29 (2016) 83–110.

- [95] X. Wang, Q. Li, H. Pan, Y. Lin, Y. Ke, H. Sheng, M.T. Swihart, G. Wu, Size-controlled large-diameter and few-walled carbon nanotube catalysts for oxygen reduction, *Nanoscale* 7 (2015) 20290–20298.
- [96] J. Song, C. Zhu, S. Fu, Y. Song, D. Du, Y. Lin, Optimization of cobalt/nitrogen embedded carbon nanotube as efficient bifunctional oxygen electrode for rechargeable zinc-air battery, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 4864–4870.
- [97] L. Li, X. Yuan, Z. Ma, Z.-F. Ma, Properties of pyrolyzed carbon-supported cobalt-polypyrrole as electrocatalyst toward oxygen reduction reaction in alkaline media, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F359–F365.
- [98] X. Yuan, H.-D. Sha, X.-L. Ding, H.-C. Kong, H. Lin, W. Wen, T. Huang, Z. Guo, Z.-F. Ma, Y. Yang, Comparative investigation on the properties of carbon-supported cobalt-polypyrrole pyrolyzed at various conditions as electrocatalyst towards oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 15937–15947.
- [99] L. Osmieri, A.H.A. Monteverde Videla, S. Specchia, Activity of Co-N multi walled carbon nanotubes electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acid conditions, *J. Power Sources* 278 (2015) 296–307.
- [100] M.R. Tarasevich, A. Sadkowsky, E. Yeager, in P. Horsman, B.E. Conway, E. Yeager (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Springer US, Boston, MA, 1983, pp. 301–398.
- [101] V. Goellner, V. Armel, A. Zitolo, E. Fonda, F. Jaouen, Degradation by hydrogen peroxide of metal-nitrogen-carbon catalysts for oxygen reduction, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) 403–414.
- [102] I. Kruusenberg, S. Ratso, M. Vikkisk, P. Kanninen, T. Kallio, A.M. Kannan, K. Tammveski, Highly active nitrogen-doped nanocarbon electrocatalysts for alkaline direct methanol fuel cell, *J. Power Sources* 281 (2015) 94–102.
- [103] X. Li, B.N. Popov, T. Kawahara, H. Yanagi, Non-precious metal catalysts synthesized from precursors of carbon, nitrogen, and transition metal for oxygen reduction in alkaline fuel cells, *J. Power Sources* 196 (2011) 1717–1722.
- [104] N. Konno, S. Mizuno, H. Nakaji, Y. Ishikawa, Development of Compact and High-Performance Fuel Cell Stack, *SAE Int. J. Altern. Powertrains* 4 (2015) 123–129.

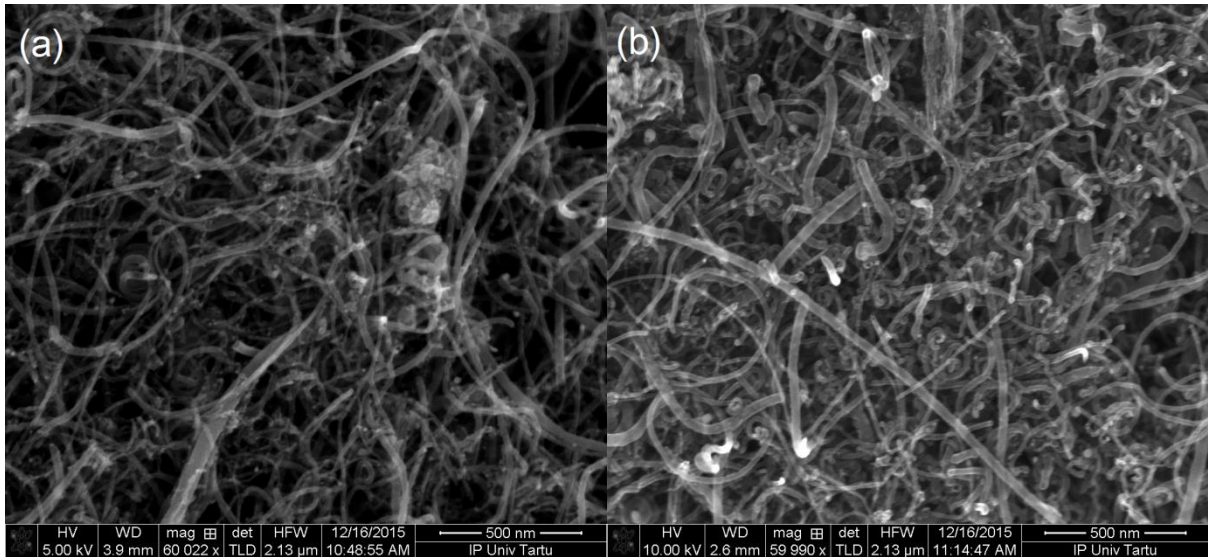
LISAD



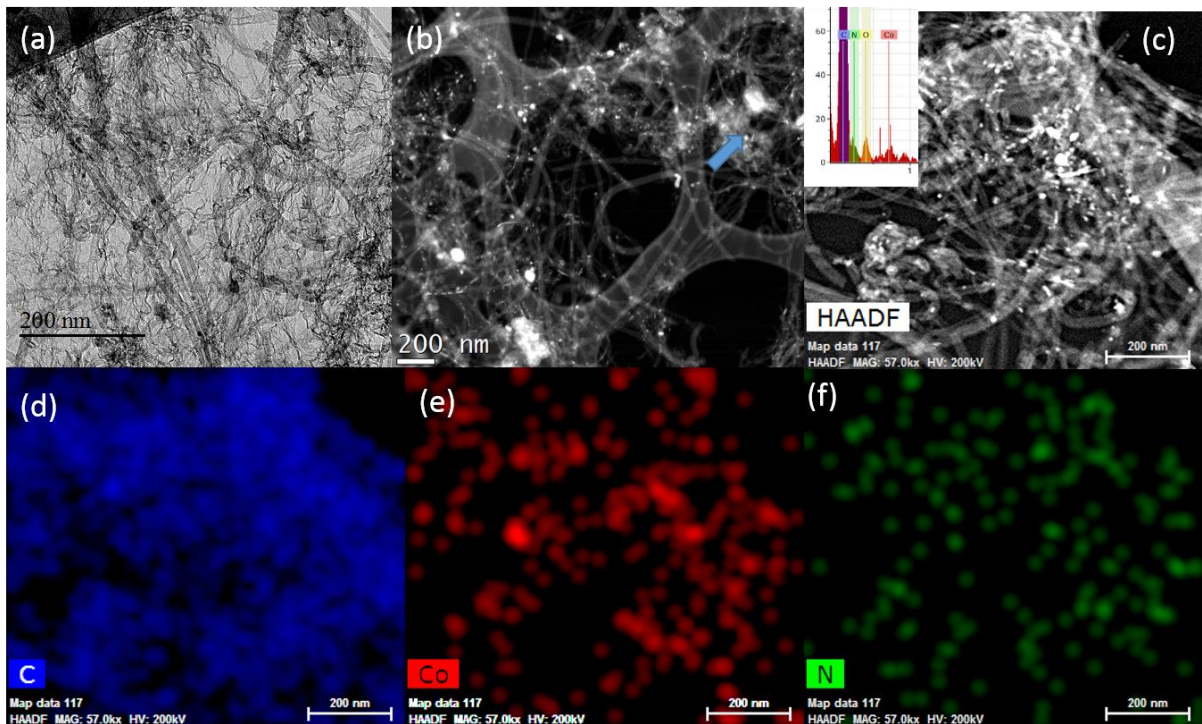
Joonis 1. TEM mikrofotod (a) Fe-NCNT-1 ja (b) Fe-NCNT-2 katalüsaatoritest, (c) suurendus grafiitsete kihtidega kaetud raua nanoosakesest Fe-NCNT-2 katalüsaatoril, (d) HAADF-STEM mikrofoto Fe-NCNT-2 katalüsaatorist, (e) EDX abil kaardistatud Fe sisaldus samal alal ning (f) SEM mikrofoto Fe-NCNT-2 materjalist.



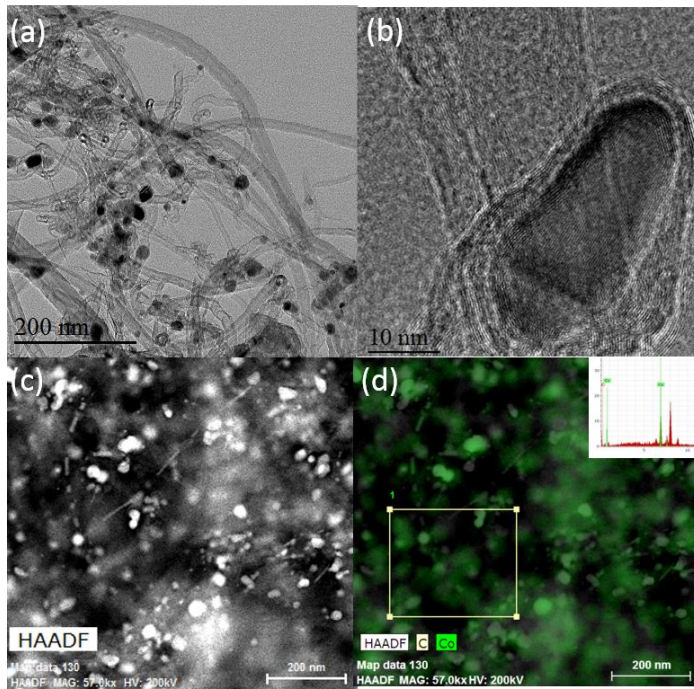
Joonis 2. Fe-NCNT materjalide XRD analüüsi tulemused.



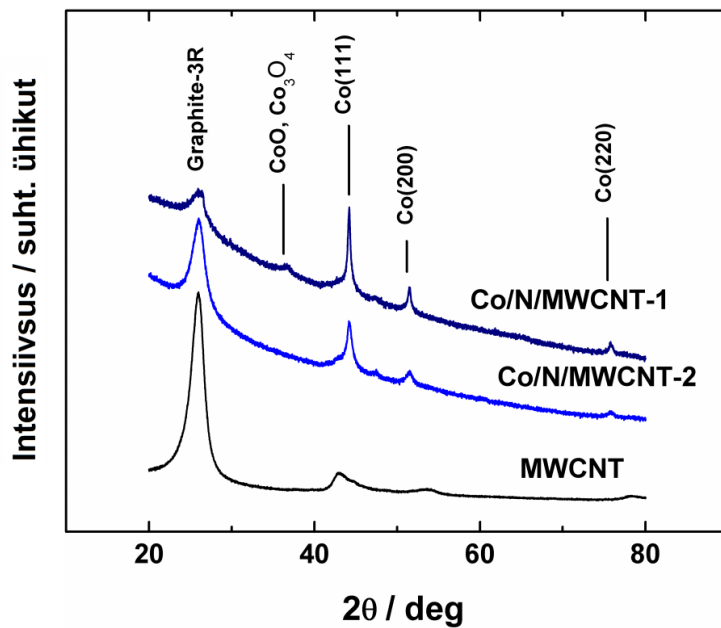
Joonis 3. SEM mikrofotod (a) Co-NCNT-1 ja (b) Co-NCNT-2 materjalist.



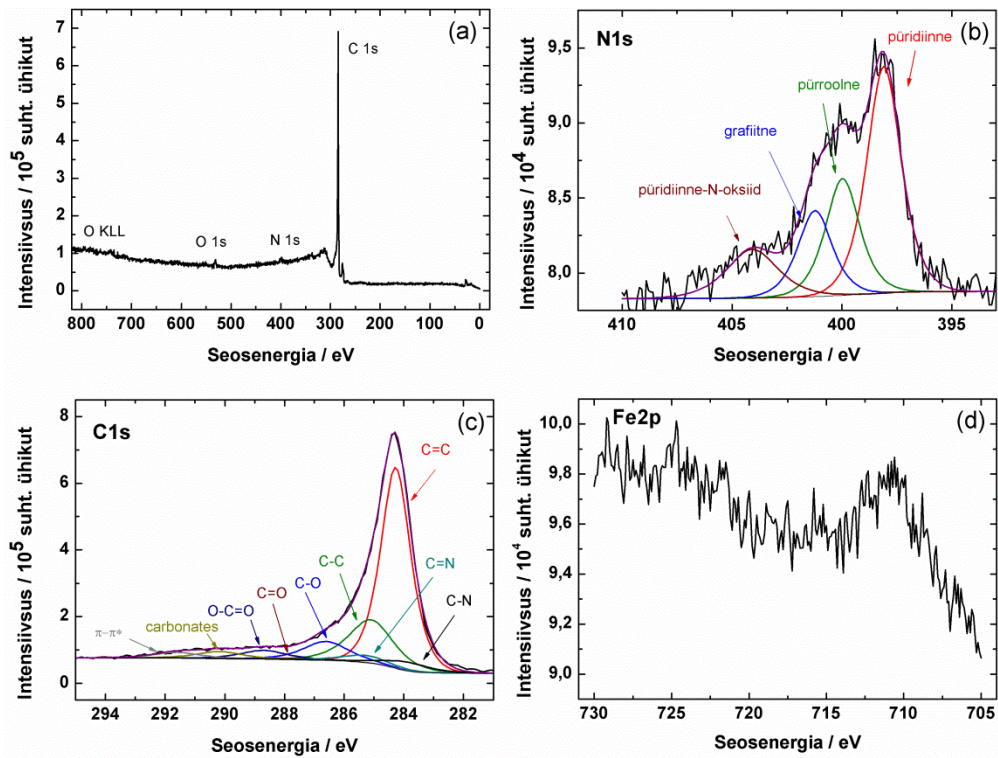
Joonis 4. (a) Ülevaatluk TEM mikrofoto Co-NCNT-1 katalüsaatorist, (b) ülevaatluk STEM mikrofoto, (c) kõrgema lahutusega HAADF-STEM mikrofoto ning (d,e,f) EDX abil mõõdetud elementsisaldused samal alal. Joonise c sisse on asetatud saadud EDX spekter.



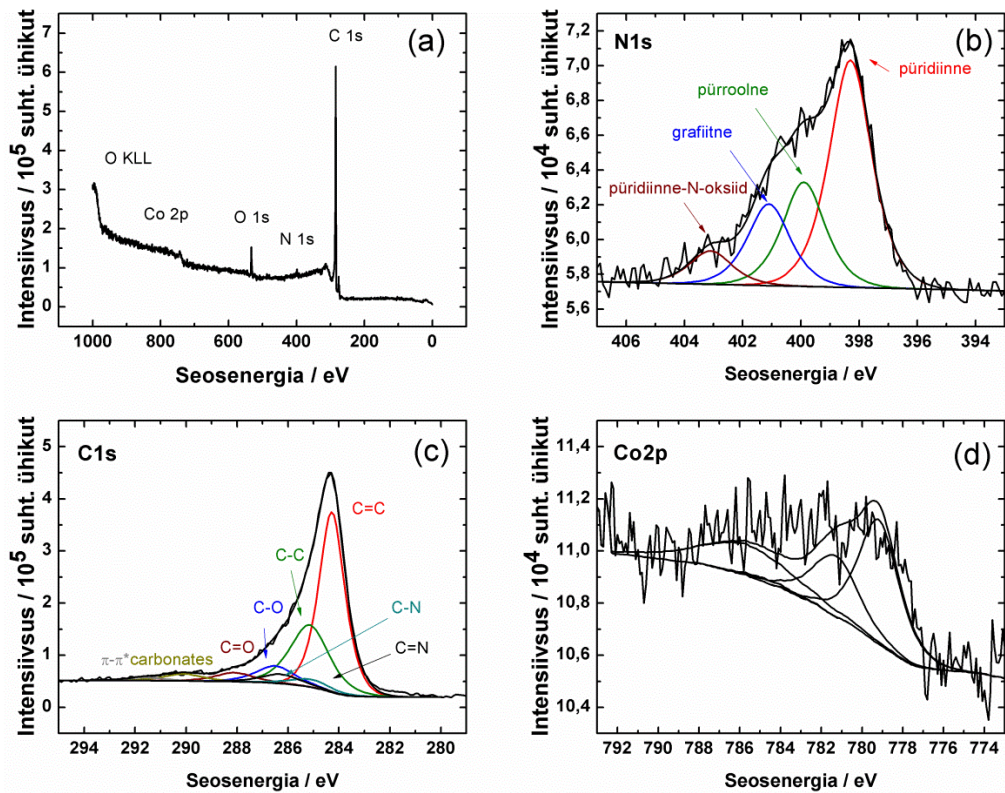
Joonis 5. (a) Ülevaatlik TEM mikrofoto Co-NCNT-2 katalüsaatorist, (b) suurendatud TEM pilt koobalti nanoosakesest pärast järeltööstlust, (c) HAADF-STEM mikrofoto Co-NCNT-2 materjalist ning (d) elementsisaldused samal alal koos EDX spektriga.



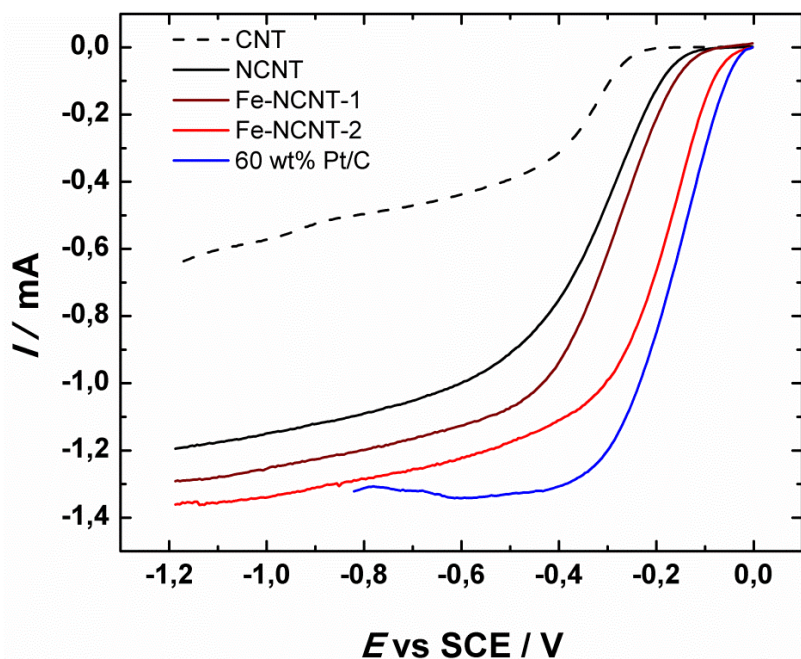
Joonis 6. Co-NCNT materjalide XRD analüüsi tulemused.



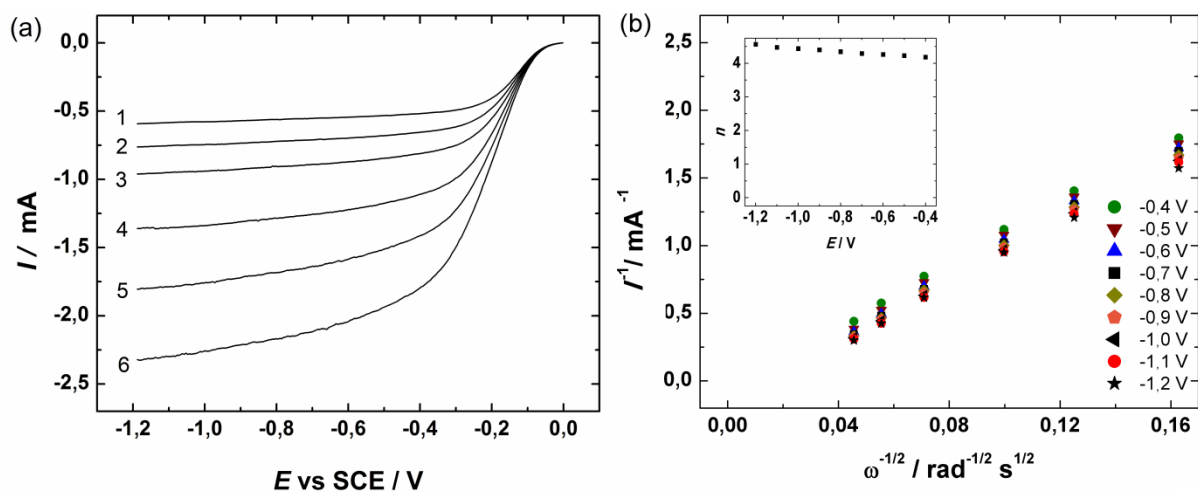
Joonis 7. XPS meetodil mõõdetud (a) Fe-NCNT-2 ülevaatespekter, (b) N1s, (c) C1s ja (d) Fe2p kõrglahutuspektrid.



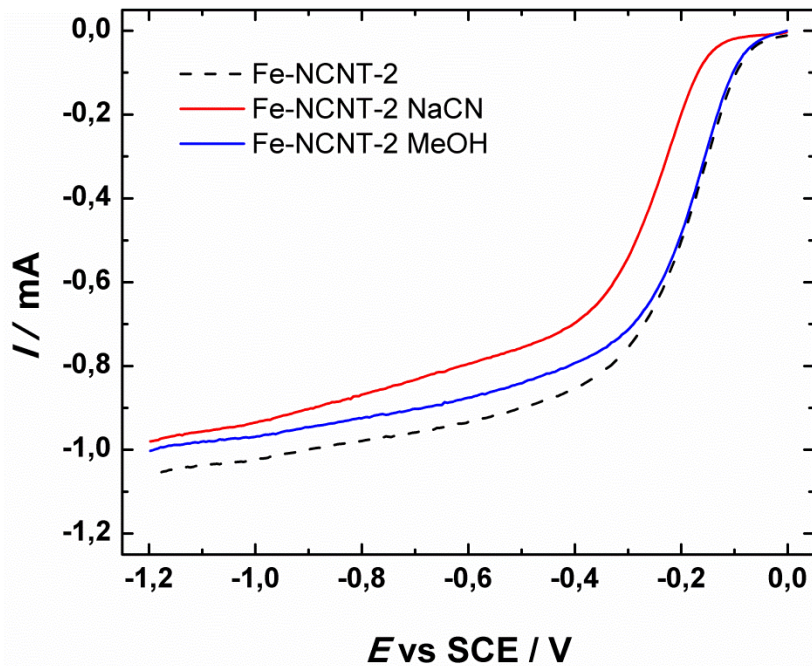
Joonis 8. XPS meetodil mõõdetud (a) Co-NCNT-2 ülevaatespekter, (b) N1s, (c) C1s ja (d) Co2p kõrglahutuspektrid.



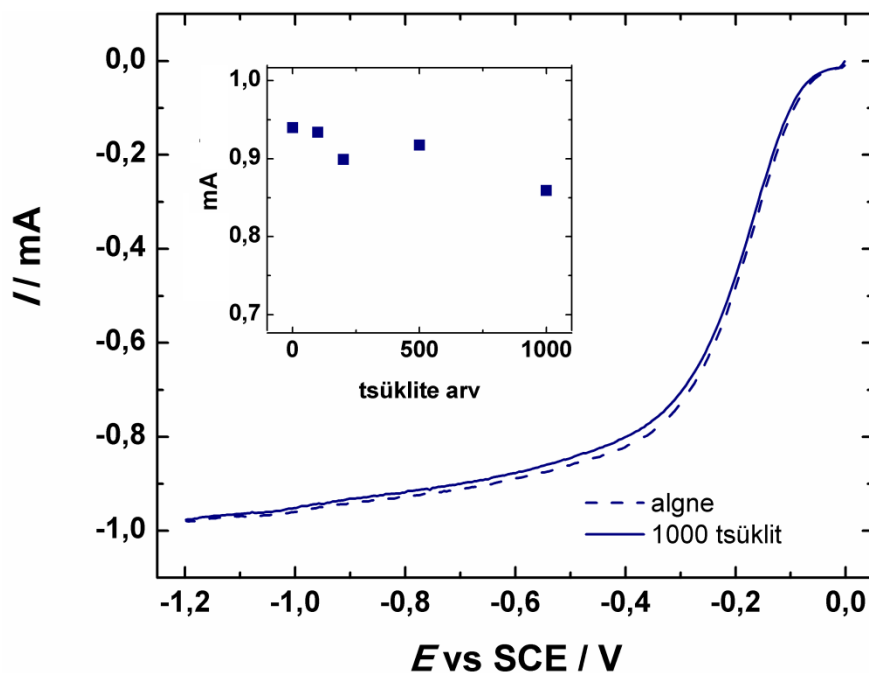
Joonis 9. Fe-NCNT-1, Fe-NCNT-2 materjaliga ja 60% Pt/C katalüsaatoriga modifitseeritud pöörleva klaassüsinikketaselektroodi hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$. Võrdluseks on esitatud polarisatsioonikõverad ka ainult lämmastikuga dopeeritud ning puhaste nanotorudega modifitseeritud klaassüsinikketaselektroodil.



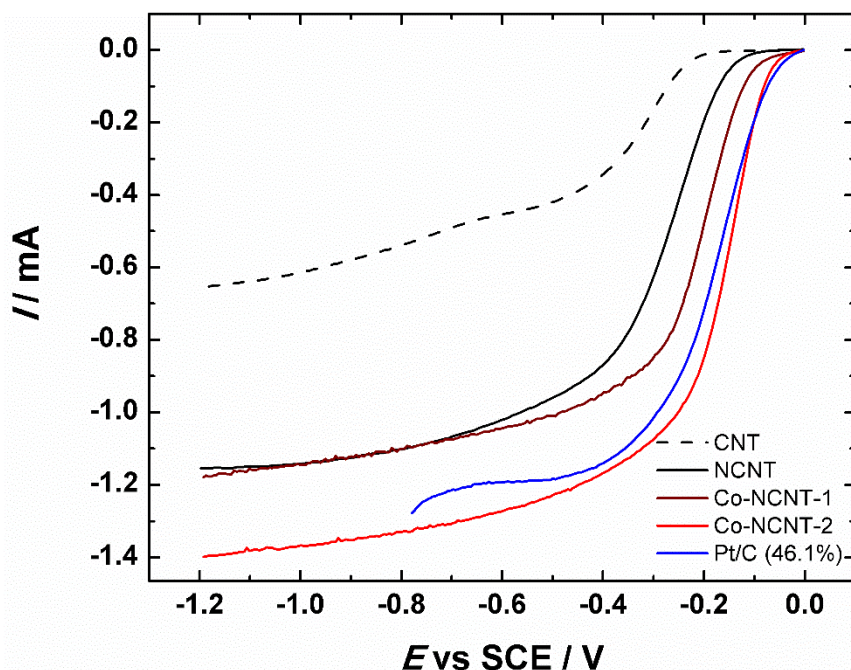
Joonis 10. (a) Hapniku redutseerumiskõverad Fe-NCNT-2 materjaliga modifitseeritud pöörleval klaassüsinikketaselektroodil hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100$ ja $(6) 4600 \text{ p min}^{-1}$. (b) Fe-NCNT-2 hapniku redutseerumiskõverate põhjal saadud Koutecky-Levichi sõltuvused. Väiksemal joonisel on esitatud ülevinevate elektronide arv (n) erinevatel potentsiaalidel.



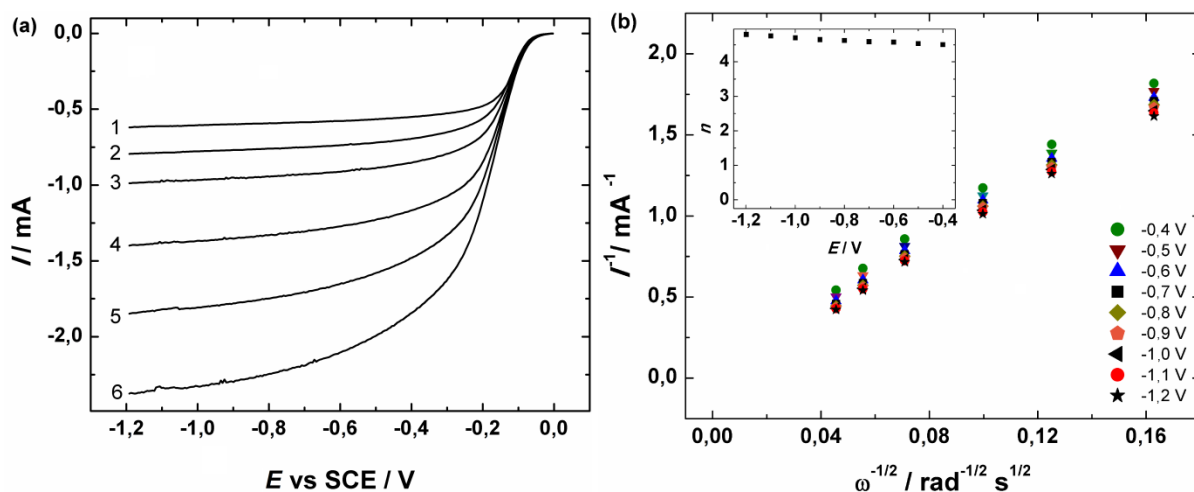
Joonis 11. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad Fe-NCNT-2 materjaliga modifitseeritud klaassüsinikelektroodil hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses, mis sisaldas 3 M MeOH (sinine) või 10 mM NaCN (punane). $\omega = 960 \text{ p min}^{-1}$.



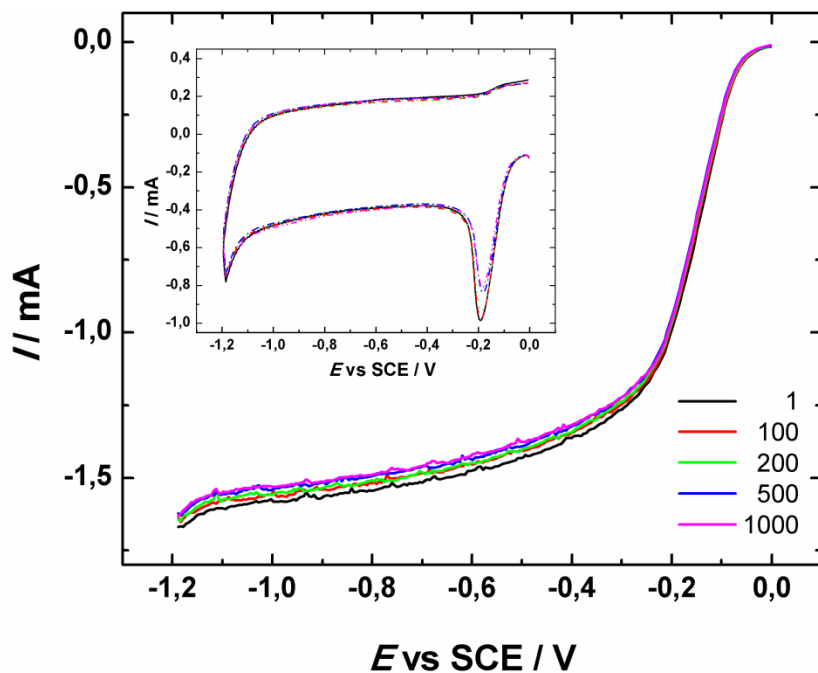
Joonis 12. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad Fe-NCNT-2 materjaliga modifitseeritud klaassüsinikelektroodil hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses, enne ja pärast stabiilsustesti. $\omega = 960 \text{ p min}^{-1}$. Sisseasetatud joonisel on toodud kineetilise voolu muutus stabiilsustesti vältel 0,2 voldi juures kalomelektroodi suhtes.



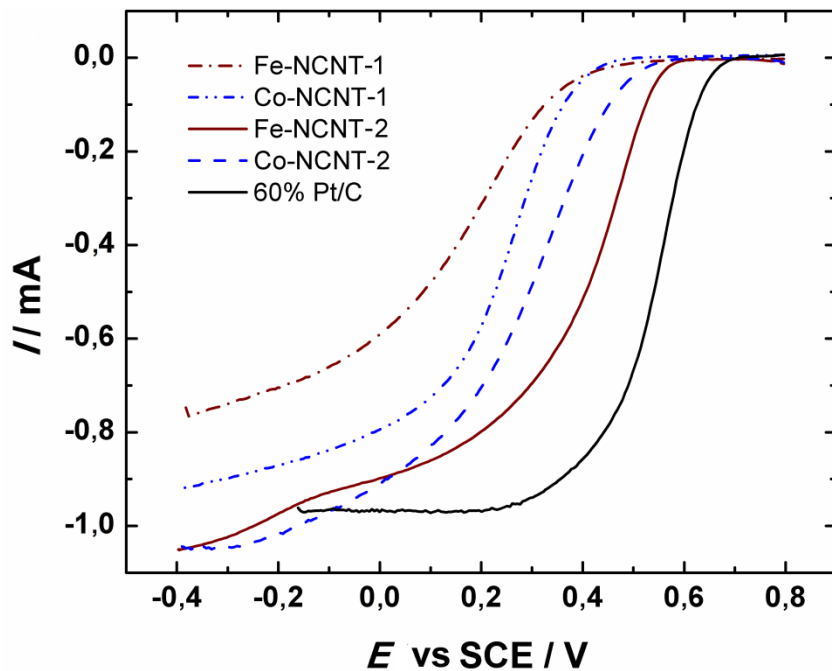
Joonis 13. Co-NCNT-1, Co-NCNT-2 materjaliga ja 46.1% Pt/C katalüsaatoriga modifitseeritud pöörleva klaassüsinikketaselektroodi hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$. Võrdluseks on esitatud polarisatsioonikõverad ka ainult lämmastikuga dopeeritud ning puhaste nanotorudega modifitseeritud klaassüsinikketaselektroodil.



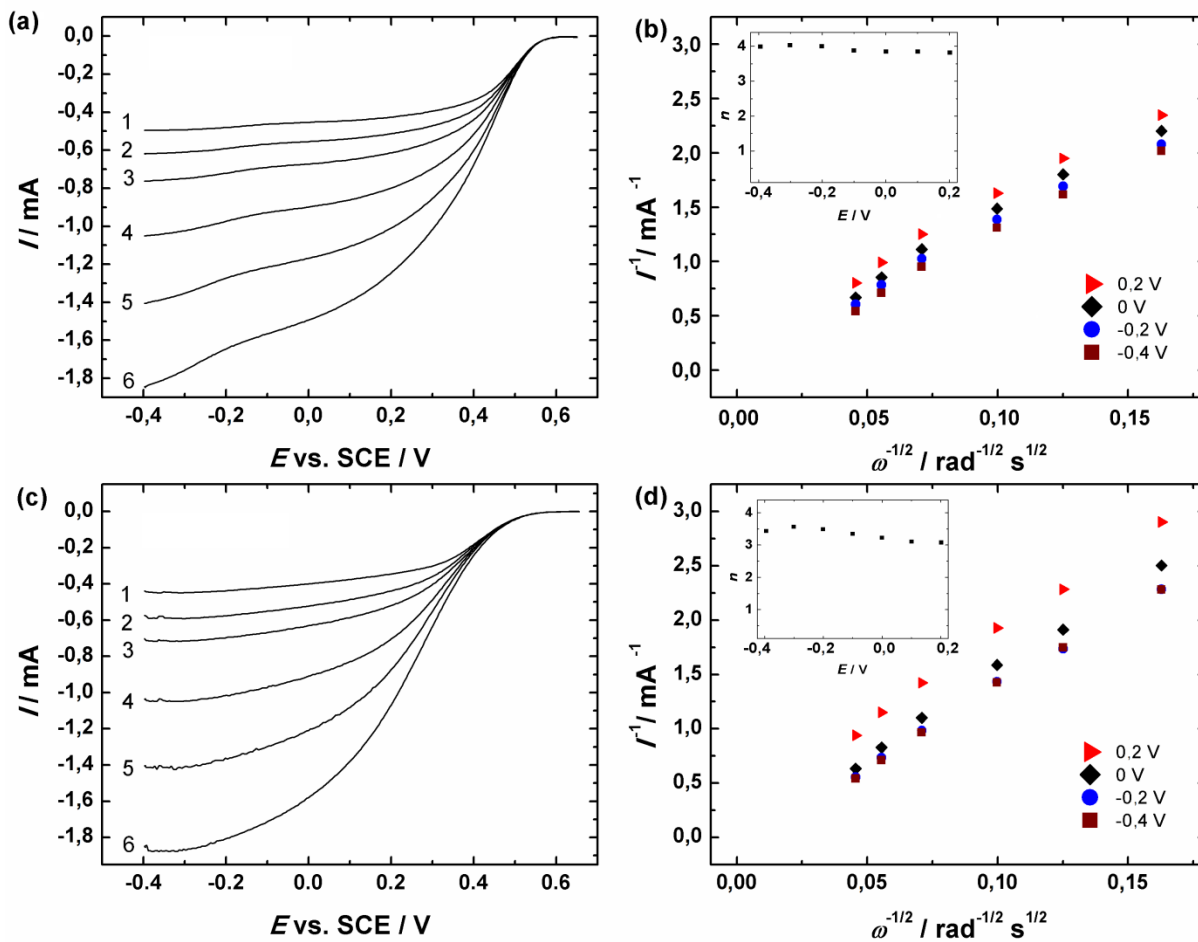
Joonis 14. (a) Hapniku redutseerumiskõverad Co-NCNT-2 materjaliga modifitseeritud pöörleval klaassüsinikketaselektroodil hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100$ ja $(6) 4600 \text{ p min}^{-1}$. (b) Co-NCNT-2 hapniku redutseerumiskõverate põhjal saadud Koutecky-Levichi sõltuvused. Väiksemal joonisel on esitatud üleminevate elektronide arv (n) erinevatel potentsiaalidel.



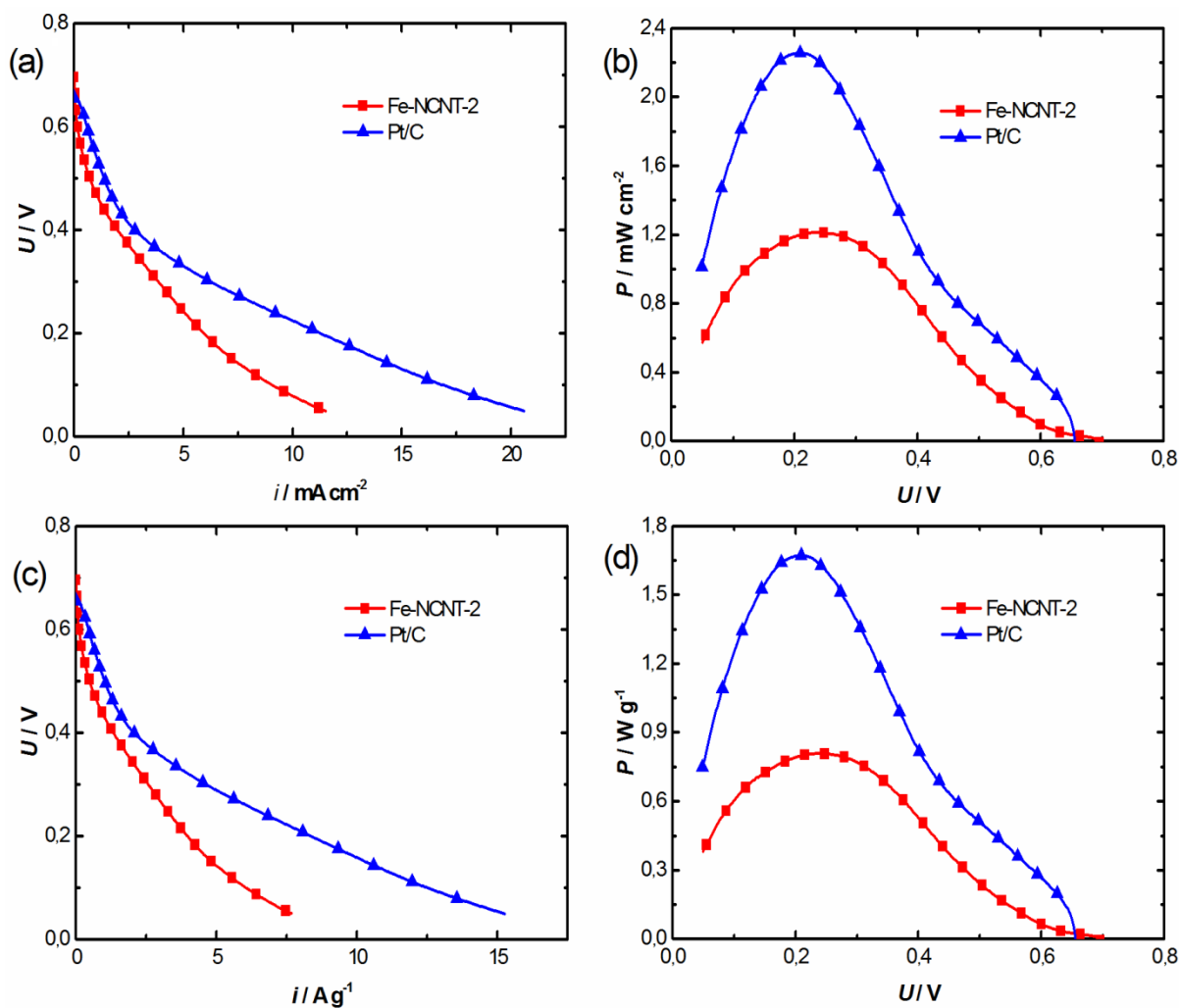
Joonis 15. Co-NCNT-2 materjaliga modifitseeritud pöörleva klaassüsiniketaselektroodi tsüklilise voltamperomeetria (sisemine joonis) ja hapniku redutseerumiskõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses pärast 1, 100, 200, 500 ja 1000 tsüklit. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ (a), 10 mV s^{-1} (b), $\omega = 960 \text{ p min}^{-1}$ (b).



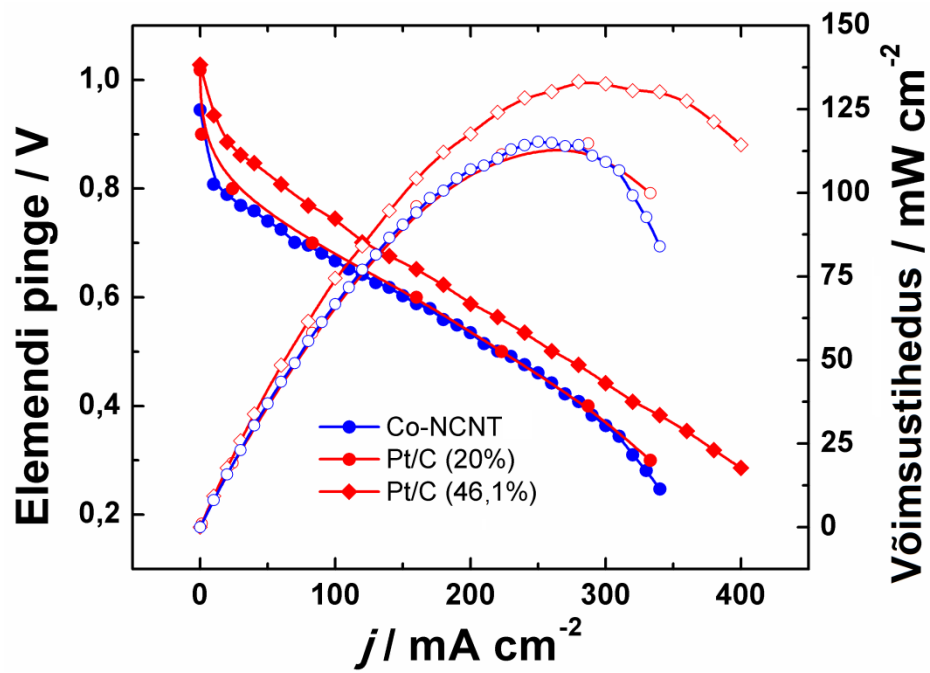
Joonis 16. Co-NCNT, Fe-NCNT materjalidega ja 60% Pt/C katalüsaatoriga modifitseeritud pöörleva klaassüsiniketaselektroodi hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,5 M H_2SO_4 lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.



Joonis 17. Hapniku redutseerumiskõverad (a) Fe-NCNT-2 ja (b) Co-NCNT-2 materjaliga modifitseeritud pöörleval klaassüsinikketaselektroodil hapnikuga küllastatud 0,5 M H_2SO_4 lahuses. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100$ ja $(6) 4600 \text{ p min}^{-1}$. (c) Fe-NCNT-2 ja (d) Co-NCNT-2 hapniku redutseerumiskõveratest tuletatud Koutecky-Levichi sõltuvused. Väiksematel joonistel on esitatud üleminevate elektronide arv (n) erinevatel potentsiaalidel.



Joonis 18. FAA3 anioonvahetusmembraaniga metanoolkütuseelemendis mõõdetud (a) polarisatsioonikõverad, (b) kütuseelemendi pindalale normaliseeritud võimsustiheduskõverad, (c) kasutatud Fe-NCNT-2 või Pt massile normaliseeritud polarisatsioonikõverad ja (d) võimsustiheduskõverad. $T = 50\text{ }^{\circ}C$.



Joonis 19. Tokuyama A201 anioonvahetusmembraaniga vesinikkütuseelemendis mõõdetud polarisatsioonikõverad ja võimsustiheduskõverad kasutades Co-NCNT-1, 20% Pt/C ja 46,1% Pt/C katoodkatalüsaatoreid.

TÄNUAVALDUS

Täna oma juhendajaid Ave Sarapuud, Ivar Kruusenbergi ja Kaido Tammeveskit oskusliku juhendamise eest. Suured tänud ka Rando Saarele SEM mõõtmiste teostamise eest, Urmas Joostile ja Mati Koogile XPS mõõtmiste teostamise eest ning Jaan Aruväljale XRD analüüsi eest. Metanoolkütuseelemendi testide teostamise eest soovin tänada Petri Kannineni ja Tanja Kalliot. Viimaks täna kõiki laborikaaslasti toreda töökeskkonna eest.

Käesoleva töö põhjal on avaldatud kolm artiklit, mis ilmusid *ISI Web of Knowledge* andmebaasides indekseeritud ajakirjades *ChemElectroChem*, *Journal of Power Sources* ja *Electrochimica Acta*.

Kruusenberg, D. Ramani, S. Ratso, U. Joost, R. Saar, P. Rauwel, et al., Cobalt-nitrogen co-doped carbon nanotube cathode catalyst for alkaline membrane fuel cells, *ChemElectroChem* 3 (2016) 1455–1465. doi:10.1002/celec.201600241.

S. Ratso, I. Kruusenberg, A. Sarapuu, P. Rauwel, R. Saar, U. Joost, et al., Enhanced oxygen reduction reaction activity of iron-containing nitrogen-doped carbon nanotubes for alkaline direct methanol fuel cell application, *J. Power Sources* 332 (2016) 129–138. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.09.069.

S. Ratso, I. Kruusenberg, A. Sarapuu, M. Kook, P. Rauwel, R. Saar, et al., Electrocatalysis of oxygen reduction on iron- and cobalt-containing nitrogen-doped carbon nanotubes in acid media, *Electrochim. Acta* 218 (2016) 303–310. doi:10.1016/j.electacta.2016.09.119.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Sander Ratso

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Hapniku elektrokeemiline redutseerumine lämmastikuga dopeeritud rauda või koobaltit sisaldavatel mitmeseinalistel süsiniknanotorudel“,

mille juhendajad on Kaido Tammeveski, Ivar Kruusenberg ning Ave Sarapuu.

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace´i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **18.05.16**