

Tartu Ülikool  
Loodus- ja täppisteaduste valdkond  
Keemia instituut

Piia Ereth Kasatkin

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine Fe-N/C tüüpi  
katalüsaatoritel happelises ja aluselises keskkonnas

Magistritöö keemia õppekaval (30 EAP)

Juhendajad: Eneli Härk, PhD  
Rutha Jäger, PhD

Tartu 2017

## **Hapniku elektrokeemiline redutseerumine Fe-N/C tüüpi katalüsaatoritel happelises ja aluselises keskkonnas**

Hapniku redutseerumisreaktsiooni (ingl k *oxygen reduction reaction* ehk ORR) aeglase kineetika tõttu kasutatakse kütuseelementides sageli platinakatalüsaatoreid, millele otsitakse mitteväärismetallidel põhinevaid alternatiive. Käesolevas töös sünteesiti kõrgtemperatuurisel pürolüüsil Fe-N/C tüüpi katalüsaatorid, kasutades selleks  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -i, viit erinevat lämmastikku sisaldavat orgaanilist ühendit ehk nn N-ligandi ja süsinikkandjana ränikarbiidist sünteesitud süsinikmaterjali (C(SiC)). Uuriti kasutatud N-ligandi ja sünteesiparameetrite nagu raua sisalduse, Fe ioonide ja N-ligandi moolsuhte ning happega järeltötluse mõju saadud katalüsaatorite ORR-i aktiivsusele. Lisaks uuriti aktiivsemate katalüsaatorite ajalast stabiilsust. Leiti, et Fe-N/C tüüpi katalüsaatorite ORR-i aktiivsus sõltub olulisel määral sünteesil kasutatud N-ligandist. Sünteesiparameetrite varieerimine antud töö raames ei avaldanud sünteesitud katalüsaatorite aktiivsusele mõju. Kasutades N-ligandina 2,2'-bipüridiini saadi kõige aktiivsem katalüsaator, mille ORR-i aktiivsus on aluselises keskkonnas võrreldav kommertsiaalse 20%Pt-Vulcan materjaliga. Seevastu 1,10-fenantroliinil põhinev katalüsaator oli ajas oluliselt stabiilsem nii aluselises kui ka happelises keskkonnas ja pärast ~150 h kestnud stabiilsustesti ka kõrgema ORR-i aktiivsusega kui algselt kõige aktiivsemaks osutunud 2,2'-bipüridiinil põhinev katalüsaator.

*Märksõnad:* Hapniku redutseerumine; ORR; Elektrokatalüüs; Katalüsaator; Raud; Lämmastik, C(SiC)

*CERCS kood:* P401 Elektrokeemia

## **Oxygen reduction reaction on Fe-N/C catalysts in acidic and alkaline solutions**

Non-noble alternatives for platinum catalysts, often used in fuel cells to enhance the slow kinetics of oxygen reduction reaction (ORR), have been searched for decades. Therefore, in this work various Fe-N/C catalysts were studied. Catalysts were synthesized using  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  as the Fe precursor, five different nitrogen containing organic compounds as the N precursors and silicon carbide derived carbon (C(SiC)) as the carbon support. The dependence of catalysts' ORR activity on N precursor and various synthesis parameters like Fe content, Fe:N-precursor molar ratio and acid treatment were investigated. Additionally, the stability of the most active catalysts was also studied. The ORR activity of studied catalysts was significantly influenced by the N precursor used. The effect of changing synthesis parameters as well as acid treatment on the catalysts' ORR activity was negligible. The most active ORR catalyst, obtained using 2,2'-bipyridine as the N precursor, had comparable ORR activity to commercial 20%Pt-Vulcan catalyst in alkaline solution. Yet, 1,10-phenanthroline based catalyst showed excellent stability in both acidic and alkaline environment, and after 150 h of stability test had higher ORR activity than the initially more active 2,2'-bipyridine based catalyst.

*Keywords:* Oxygen reduction reaction; ORR; Electrocatalysis; Non-noble catalyst; Iron; Nitrogen, C(SiC)

*CERCS code:* P401 Electrochemistry

# Sisukord

Sissejuhatus .....	4
1. Kirjanduse ülevaade .....	5
1.1. Madaltemperatuurne kütuseelement.....	5
1.2. Hapniku redutseerumine.....	5
1.3. Mitteväärismetall-katalüsaatorid .....	6
1.4. Analüüsimeetodid.....	9
1.4.1. Pöörleva ketaselektroodi meetod .....	9
1.4.2. Tsükliline voltamperomeetria .....	10
1.4.3. Gaasisorptsiooni analüüs.....	11
1.4.4. Röntgenfotoelektron-spektroskoopia.....	11
1.4.5. Lävivalgustav elektronmikroskoopia .....	12
1.4.6. Induktiivsidestunud plasma massispektromeetria .....	12
2. Eksperimentaalne osa .....	13
2.1. Ränikarbiidist sünteesitud süsinik .....	13
2.2. Katalüsaatorite süntees .....	13
2.3. Elektroodide ettevalmistus .....	15
2.4. Elektrokeemilised mõõtmised .....	15
3. Tulemused ja analüüs .....	17
3.1. Füüsikaline karakteriseerimine.....	17
3.2. Elektrokeemiline karakteriseerimine.....	20
3.2.1. Hapniku redutseerumine Fe+(N-ligand)/C katalüsaatoritel .....	20
3.2.2. Sünteesiparameetrite mõju Fe+Bipy/C katalüsaatori aktiivsusele hapniku redutseerumise suhtes.....	27
3.2.3. Katalüsaatorite stabiilsus ajas happelises ja aluselises keskkonnas .....	30
Kokkuvõte .....	33
Summary .....	34
Tänuõnad .....	35
Kasutatud kirjandus.....	36

## Sissejuhatus

Kütuseelemendid on seadmed, mis muundavad keemilise energia elektrienergiaks ja mille saasteainete emissioon on väga madal. Madaltemperatuurised kütuseelemendid on potentsiaalseks vooluallikaks transpordivahenditele, samuti erinevatele statsionaarsetele ja kaasaskantavatele seadmetele, olles alternatiiviks sise põlemismootoritele, patareidele, akudele ning teistele tavapärasele energiaallikatele. [1–5]

Madaltemperatuurse kütuseelemendi katoodil toimuv hapniku redutseerumisreaktsioon (ingl k *oxygen reduction reaction* ehk ORR) on aeglane ja kõrge ülepingega ning seetõttu limiteerib kütuseelemendi efektiivsust. ORR-i katalüsaatorina kasutatakse peamiselt plaatinal või teistel väärismetallidel põhinevaid katalüsaatoreid. [1,2,4–7] Väärismetallide kõrge hinna ning piiratud ressursi tõttu uuritakse ka alternatiivseid katalüsaatoreid, näiteks lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalile [8–12] ja mitteväärismetall-katalüsaatoreid [1–6].

Mitteväärismetall-katalüsaatoritest on väga häid tulemusi andnud kõrgtemperatuurisel pürolüüsil poorsest süsinikkandjast, mitteväärismetalli (valdavalt üleminekumetall) lähteainest ja lämmastikku sisaldavast orgaanilisest ühendist saadud materjalid (M-N/C, kus M tähistab metalli). Selliste katalüsaatorite ORR-i aktiivsus sõltub nii sünteesil kasutatud üleminekumetallist, lämmastiku lähteainest (eeldades kompleksi moodustumist üleminekumetalliga, siis nn N-ligandist), süsinikkandja omadustest kui ka täpsest sünteesimeetodist (sh pürolüüsi tingimustest). [1,13]

Antud töö eesmärgiks oli sünteesida võimalikult aktiivne ja stabiilne Fe-N/C tüüpi katalüsaator, hoides seejuures sünteesiks vajalike lähteainete kulu võimalikult madalal. Ideaalne Fe-N/C tüüpi katalüsaator on ORR-i aktiivsusest võrreldav platinakatalüsaatoritega, ajas stabiilne, selle sünteesiks kasutatakse odavaid, ohutuid ja kättesaadavaid lähteaineid ning sünteesiprotsessil on võimalikult vähe etappe. Töö käigus sünteesiti kaheksa Fe-N/C tüüpi katalüsaatorit, uurimaks valitud N-ligandide ja erinevate sünteesiparameetrite mõju saadud katalüsaatorite aktiivsusele. Lisaks uuriti kahe kõige aktiivsema katalüsaatori ajalisi stabiilsust happelises ja aluselises keskkonnas.

# 1. Kirjanduse ülevaade

## 1.1. Madaltemperatuurne kütuseelement

Madaltemperatuurised on kütuseelemendid, mille töötemperatuur jääb alla 120 °C, näiteks prootonvahetusmembraaniga kütuseelement (ingl k *proton exchange membrane fuel cell* ehk PEMFC) ja leeliskütuseelement (ingl k *alkaline fuel cell* ehk AFC) [14,15]. Mõlemal juhul põhineb kütuseelemendi tööpõhimõtte lihtsal ühinemisreaktsioonil [16]:



Lihtsustatult koosneb kütuseelement kahest elektroodist ja neid eraldavast elektrolüüdist. Elektroodidel toimub vastavalt vesiniku oksüdeerumine (anoodil) või ORR (katoodil). Elektrolüüdi ülesandeks on juhtida H<sup>+</sup> või OH<sup>-</sup> ioone (sõltuvalt keskkonna pH-st) ühelt elektroodilt teisele. PEMFC-i ja AFC-i suurim erinevus on kasutatav elektrolüüdi materjal. [14,16]

PEMFC-s on elektrolüüdina kasutusel polümeerne materjal (tüüpiliselt sulfoneeritud fluoropolümeer), millel on hea prootonjuhtivus. PEMFC toodab vett ja elektrit, kuid kõrvalproduktina tekib ka soojus. Seetõttu on väga oluline kontrollida elemendi töötemperatuuri vältimaks liigset vee aurustumist, sest töötamiseks on vajalik tagada polümeerse membraani piisav niiskustase. Tüüpiliselt kasutatakse PEMFC-s elektrodimaterjalina, so katalüsaatorina, plaatina sisaldavaid süsinikmaterjale. [14]

AFC-s on elektrolüüdina kasutusel anioone juhtiv materjal, mis võib olla nii kaaliumhüdroksiidi lahus tahkes maatriksis kui ka tahke anioonjuhtmembraan. AFC suurimaks probleemiks peetakse CO ja CO<sub>2</sub> tundlikkust, mistõttu vajavad kütustena kasutatavad gaasid eelnevat puhastamist. Leeliseline keskkond on vähem korrodeeriv ja ORR-i kineetika on leeliselises keskkonnas kiirem võrreldes happelise keskkonnaga, mistõttu on elektrodimaterjalide valik oluliselt laiem. [14]

## 1.2. Hapniku redutseerumine

Vesilahuses toimuv ORR on mittepöörduv protsess ja koosneb mitmest reaktsioonietapist. Sõltuvalt kasutatavast katalüsaatormaterjalist toimub ORR 2- või 4-elektronse protsessina. Toimuda võib ka kaheetapiline, nn 2+2-elektronne ORR, mis viib summaarselt 4-elektronse hapniku redutseerumiseni. [17] 4-elektronne ORR kulgeb happelises keskkonnas vastavalt võrrandile:



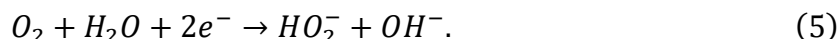
ja aluselises keskkonnas vastavalt võrrandile:



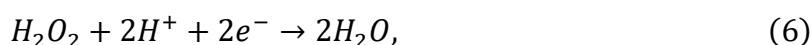
Alternatiivselt toimub 2-elektronne ORR, mille lõpp-produktiks on happelises keskkonnas vesinikperoksiid:



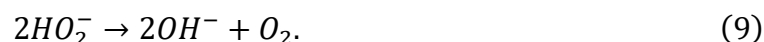
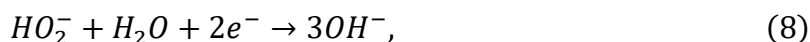
või aluselises keskkonnas vesinikperoksiidioon:



Happelises keskkonnas 2-elektronnel ORR-il tekkinud vesinikperoksiid võib omakorda edasi reageerida (võrrand 6), st toimuda võib nn 2+2-elektronne ORR, või laguneda (võrrand 7):



Aluselises keskkonnas kirjeldab vesinikperoksiidi edasist redutseerumist võrrand 8 ning lagunemist võrrand 9:



Kõik esitatud reaktsioonivõrrandid on summaarsed. [17]

### 1.3. Mitteväärismetall-katalüsaatorid

Mitteväärismetall-katalüsaatoritest on kõige enam huvi äratanud kahte tüüpi materjalid: lämmastikuga dopeeritud (nö N-C tüüpi) ja lämmastiku ning mõne ülemineku metalliga kaasdopeeritud süsinikmaterjalid (nö M-N/C, kus M = Fe ja/või Co). [18–22]

Sõltuvalt lämmastiku konfiguratsioonist süsiniku struktuuris eristatakse püridiinset, pürroolset ja kvaternaarseid ehk grafiitset lämmastikku, lisaks esineb püridiinne lämmastikoksiid. Püridiinne lämmastik paikneb süsiniku struktuuri servadel seotult kahe  $sp^2$  süsiniku aatomiga, panustades grafiitsesse  $\pi$ -süsteemi ühe  $p_\pi$  elektroniga. Pürroolne lämmastik on osa viielülilisest tsüklist ja panustab süsiniku  $\pi$ -süsteemi kahe elektroniga. Grafiitne lämmastik asendab süsiniku aatomeid selle grafiitses struktuuris, so kuuelülilistes tsüklikes. On leitud, et lämmastiku aatomid muudavad oluliselt laengujaotust N-C tüüpi süsiniku pinnal võrreldes dopeerimata süsinikuga. Nii püridiinset kui grafiitset lämmastikku on seostatud N-C tüüpi materjalide kõrge katalüütilise aktiivsusega hapniku redutseerumise suhtes. Eri tüüpi lämmastiku aatomite täpne roll ORR-i mehhanismis on aga senini ebaselge. [18–23] Võrreldes happelise keskkonnaga, on N-C tüüpi materjalide katalüütiline aktiivsus ORR-i suhtes

aluselises keskkonnas oluliselt kõrgem, kuid jääb siiski madalamaks kui platinakatalüsaatoritel [20]. On leitud, et platinakatalüsaatoritega võrreldava aktiivsuse ja 4-elektronse ORR-i toimumiseks on vajalik üleminekumetalli, näiteks Fe ja/või Co lisamine [18,20].

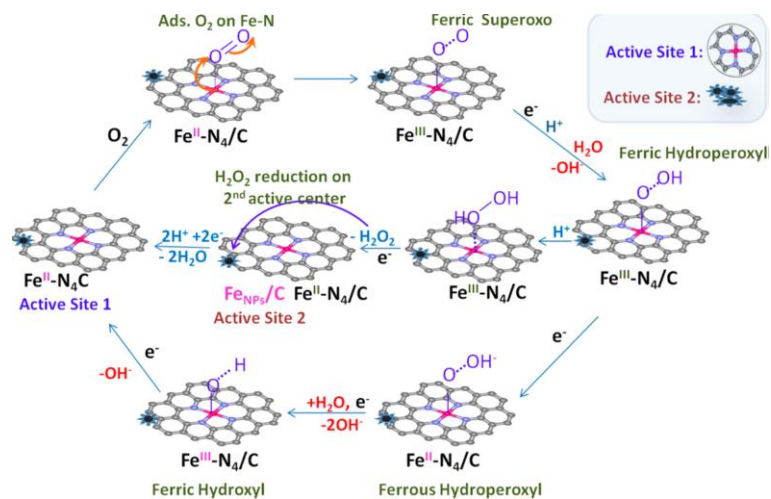
M-N/C tüüpi katalüsaatorite areng algas aastal 1964, kui Jasinski jt tuvastasid koobalt ftalotsüaniini aktiivsuse ORR-i suhtes aluselises keskkonnas [18,24,25]. 1970-ndatel avastati, et selliste M-N<sub>4</sub> makrotsüklite pürolüüsimine inertgaasi keskkonnas tõstab märgatavalt katalüsaatorite aktiivsust ja stabiilsust. Aastal 1989 sünteesisid Yeager jt M-N/C tüüpi katalüsaatori lihtsa rauasoola ja lämmastikurikka polümeeri pürolüüsil ning leidsid, et M-N/C tüüpi katalüsaatorite aktiivsus ei eelda M-N<sub>4</sub> makrotsüklite olemasolu. [24,25]

M-N/C tüüpi katalüsaatorite sünteesiprotseduur näeb enamasti ette vastava üleminekumetalli ioone sisaldava lahuse, lämmastiku lähteaine ja süsinikkandja segamist, seejärel solventide eemaldamist ja segu pürolüüsi 700-1000 °C juures inertgaasi keskkonnas. Lisaks on rakendatud M-N/C katalüsaatoritele järeltötlust happes, eesmärgiga eemaldada soovimatud funktsionaalrühmad ja ebastabiilsed metalliühendid materjali pinnalt ning pooridest. Kuna happesega töötlemine võib osaliselt blokeerida aktiivseid tsentreid materjali pinnal, on happetötluse järgselt vajalik teistkordne materjali kuumutamine kõrgel temperatuuril. [18,24,26]

M-N/C tüüpi katalüsaatorite aktiivsus sõltub metalli ja N-ligandi valikust, kasutatud süsinikkandjast ning sünteesimeetodist [18,24,26,27]. Niisiis võivad sünteesiparameetrid nagu metalli ionide ja N-ligandi moolsuhe, pürolüüsi temperatuur, metalli sisaldus, happetötluse läbiviimine jm oluliselt muuta materjali katalüütilist aktiivsust. Roncaroli jt uurisid erinevaid (Fe/Co)-N/C tüüpi katalüsaatoreid ning leidsid, et optimaalne metalli ionide ja N-ligandi (antud juhul 1,10-fenantroliini) moolsuhe on 1:2 [6]. Bron jt uurisid raua sisalduse mõju Fe-N/C katalüsaatori aktiivsusele ja leidsid, et optimaalseim raua sisaldus süsiniku massi suhtes ~2% [28]. Siiski, optimaalne raua sisaldus sõltub kasutatud N-ligandist ning võib Bezerra jt andmetel varieeruda vahemikus 0,2–4% [1]. Uurides pürolüüsi temperatuuri mõju Fe-N/C katalüsaatorite aktiivsusele on leitud, et aktiivseim ORR-i katalüsaator saadakse pürolüüsi temperatuuril 800 °C [28,29]. Samuti on näidatud, et järeltötlusena kasutatav happetötlus ja sellele järgnev kõrgtemperatuurne kuumutamine Ar, N<sub>2</sub> või NH<sub>3</sub> keskkonnas võib tõsta Fe-N/C tüüpi katalüsaatorite ORR-i aktiivsust ja/või parandada nende stabiilsust [1,18,25,30]. Platinakatalüsaatoritega ligikaudselt võrdse aktiivsusega materjale on saadud teostades

pürolüüsi etapp inertgaasi asemel  $\text{NH}_3$ -i keskkonnas [24,25,31] ja/või kasutades suure eripinna ja sobiva poorijaotusega süsinikkandjat [24,32].

Lefevre jt uurisid raua ja 1,10-fenantroliini kompleksidel põhinevaid katalüsaatoreid ning leidsid, et Fe-katioon, mis on seotud nelja püridiinse lämmastiku aatomiga  $\text{Fe-N}_x$  ( $x=4$ ), on olulisim aktiivne tsester ORR-i toimumiseks antud materjalides [25].  $\text{Fe-N}_x$  (enamasti  $x=4$ ) struktuuriga aktiivsete tsestrite olemasolu ja tähtsuse on tõestanud ka mitmed teised teadustööd [27,33–37].  $\text{Fe-N}_x$  tsestrite täpne struktuur on aga ebaselge. Näiteks on välja pakutud, et Fe-katioon võib olla seotud pürroolsete lämmastikega [31] või paikneda  $\text{N}_4$ -tasandilt väljas ning olla seejuures seotud viienda aksiaalse ligandiga [24,38,39]. Jia jt leidsid, et  $\text{Fe-N}_4$  tsester muudab ORR-i käigus konformatsiooni, kui hapniku redutseerumisel tekkinud vaheühendid seostuvad viienda ligandina  $\text{Fe}^{2+}$  iooniga [24,27]. Samuti on pakutud, et Fe-N/C tüüpi materjalides esineb mitu aktiivset tsestrit. Vastupidiselt aluselisele keskkonnale, kus  $\text{Fe-N}_x$  tsestrites on eelistatud molekulaarse hapniku redutseerumine veeks, sest vaheühendina tekkiv vesinikperoksiidioon ( $\text{HO}_2^-$ ) on  $\text{Fe-N}_x$  tsestris stabiliseeritud [33,40], ei ole happelises keskkonnas moodustuv  $\text{H}_2\text{O}_2$   $\text{Fe-N}_x$  tsestris stabiliseeritud ja selle edasiseks redutseerumiseks võib olla vajalik sekundaarne aktiivne tsester, näiteks N-dopeeritud süsiniku kihiga kaetud  $\text{M/M}_x\text{O}_y$  nanoosake [24,40,41]. Sellised sekundaarsed tsestrid võivad ORR-i katalüüsida ka iseseisvalt, kusjuures metall osaleb sel juhul reaktsioonis vaid kaudselt [24]. Tylus jt esitasid kahe erineva aktiivse tsestri osalusel toimuva ORR-i mehhanismi (sh sekundaarse tsestrina reaktsioonis osalev süsinikuga kaetud  $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y$  osake, nimetatud kui  $\text{Fe}_{\text{NPS}}/\text{C}$ ), mis on kujutatud joonisel 1 [40]. Lisaks on välja pakutud teooria, mille kohaselt katalüüsivad metalliosakesed lämmastikku sisaldavate funktsionaalrühmade teket, aga ei ole osa aktiivsest tsestrist, ning materjalide katalüütiline aktiivsus on omistatav süsiniku struktuuris esinevatele  $\text{N}_x\text{C}_y$  tsestritele [18,24].



Joonis 1. ORR mehhanism kahel aktiivsel tsestril -  $\text{Fe-N}_4$  ja  $\text{Fe}_{\text{NPS}}/\text{C}$  [40].



Nii N-C kui ka Fe-N/C tüüpi katalüsaatorite ORR-i aktiivsus on tihti aluselises keskkonnas kõrgem kui happelises. Seda seostatakse püridiinsete lämmastiku aatomite protoneerumisega happelises keskkonnas, mis vähendab nende materjalide katalüütilist aktiivsust [42,43]. Samuti võib happelises keskkonnas nähtav madalam ORR-i aktiivsus tuleneda vaheühendina tekkiva neutraalse vesinikperoksiidi molekuli (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) desorbeerumisest materjali pinnalt. Aluselises keskkonnas on vaheühendina tekkiv vesinikperoksiidioon (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) aktiivsetes tsentrites stabiliseeritud ja seetõttu on selle redutseerumine veeks tõenäolisem (võrrand 8) [40,44].

#### 1.4. Analüüsimeetodid

##### 1.4.1. Pöörleva ketaselektroodi meetod

Reaktsioonide kineetika ja mehhanismi uurimiseks on sobiv pöörleva ketaselektroodi meetod, milleks kasutatakse elektrolüüdi lahusesse sukeldatud elektroodi, mida on võimalik ümber oma telje pöörlema panna. Pöörleva ketaselektroodi meetodi teooriale toetudes jagatakse mõõdetud voolutiheduse ja rakendatud potentsiaali ehk  $j, E$  sõltuvused tinglikult kolmeks piirkonnaks [45,46]:

- laenguülekanne protsessi kineetika poolt limiteeritud ala, kus voolutiheduse väärtused ei sõltu elektroodi pöörlemiskiirusest;
- segakineetika protsesside poolt limiteeritud ala, kus voolutiheduse väärtused sõltuvad olulisel määral elektroodi potentsiaalst;
- difusiooni protsesside poolt limiteeritud ala, kus voolutiheduse väärtused elektroodi potentsiaalst enam ei sõltu (moodustub nn difusiooniplatoo).

Viimasel juhul on elektroodi pinnalähedases kihis lahuse voolamiskiirus konstantne, kihi paksus sõltub elektroodi pöörlemiskiirusest ja reagentide transport elektroodi pinnale (ja sealt ära) on määratud difusiooni protsesside poolt. Konstantsel elektroodi pöörlemiskiirusel mõõdetud maksimaalset voolutihedust nimetatakse piiriliseks difusioonivoolutiheduseks  $j_d$  ja see avaldub vastavalt Levich'i võrrandile:

$$j_d = 0,62nFD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c_0, \quad (10)$$

kus  $n$  on reaktsioonil üleminevate elektronide arv,  $F$  on Faraday arv (96 485 C mol<sup>-1</sup>),  $D_0$  reagenti difusioonikonstant,  $\omega$  elektroodi pöörlemiskiirus,  $\nu$  lahuse kinemaatiline

viskoossus ja  $c_0$  reagenti kontsentratsioon elektrolüüdi lahuses. Juhul, kui reaktsiooni kiirust limiteerivaks etapiks on massiülekanne, on  $j_d$ ,  $\omega^{1/2}$  sõltuvus lineaarne ja sõltuvuse tõusust ( $0,62nFD_0^{2/3}\vartheta^{-1/6}c_0$ ) on võimalik arvutada erinevad parameetreid, näiteks  $n$ ,  $D_0$ ,  $\vartheta$  või  $c_0$ . [45]

Kui difusioon on kiirem kui laenguülekanne protsess, saab viimasest reaktsiooni kiirust limiteeriv etapp ja tegu on segakineetilise protsessiga. Mõõdetud voolutihedus avaldub vastavalt Koutecky-Levich'i võrrandile:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0,62nFD_0^{2/3}\omega^{1/2}\vartheta^{-1/6}c_0}, \quad (11)$$

kus  $j$  on mõõdetud voolutihedus ning  $j_k$  on laenguülekandest tingitud voolutiheduse kineetiline komponent. Segakineetilise protsessi korral on  $j^{-1}$ ,  $\omega^{-1/2}$  sõltuvus lineaarne ja antud sõltuvuse vabaliikmest saab leida  $j_k$  väärtuse. Samuti saab sõltuvuse tõusust arvutada erinevaid elektrokeemilisi parameetreid. Leides  $j_k$  väärtused erinevatel elektroodipotentsiaalidel, saab koostada  $E$ ,  $\ln j_k$  (või  $E$ ,  $\log j_k$ ) ehk nn Tafeli sõltuvuse, mille tõusust on võimalik arvutada üleminevate elektronide arv  $n$  või ülekandekoefitsendi  $\alpha$  väärtus. [45]

#### 1.4.2. Tsükliline voltamperomeetria

Tsüklilise voltamperomeetria meetodil mõõdetud  $j, E$  sõltuvusi seisval elektroodil nimetatakse tsüklilisteks voltamperogrammideks. Tsüklilistel voltamperogrammidel esinevad voolutiheduse maksimumid (piigid), mis kirjeldavad toimuvaid elektrokeemilisi reaktsioone. Piikide kõrgus ja laius oleneb uuritava reaktsiooni pöörduvusest, elektroodi potentsiaali laotuskiirusest, elektrolüüdi kontsentratsioonist ja elektroodi materjalist. [46,47]

Mittepöörduvate reaktsioonide korral avaldub piigi maksimaalse voolu ( $i_p$ ) väärtus vastavalt Randles-Sevcik'i võrrandile [46,48]:

$$i_p = \pm 0,469nFAc_0 \sqrt{\frac{\alpha n F D_0 \nu}{RT}} \quad (12)$$

kus  $A$  on elektroodi pindala,  $\nu$  elektroodi potentsiaali laotuskiirus,  $\alpha$  elektronide ülekandekoefitsent,  $R$  universaalne gaasikonstant ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) ja  $T$  temperatuur. Ühe kindla reaktsiooni piires on  $n$ ,  $D_0$  ja  $c_0$  konstantsed ja  $i_p$  sõltub laotuskiirusest - piigi maksimaalse voolu väärtus (piigi kõrgus) suureneb laotuskiiruse kasvades. Difusioonlimiteeritud protsessi korral sõltub  $i_p$  laotuskiiruse ruutjuurest lineaarselt. [46,47]

### 1.4.3. Gaasisorptsiooni analüüs

1938. aastal töötasid Brunauer, Emmett ja Teller välja adsorptsiooniteooria (BET adsorptsiooniteooria), mis on laialdaselt kasutusel poorsete materjalide eripinna ja poorijaotuse määramiseks. [49,50]

BET isotermi võrrandid kasutatakse lineaarsel kujul:

$$\frac{p}{n(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m X} + \left(\frac{X - 1}{n_m X}\right) \frac{p}{p^0}, \quad (13)$$

kus  $n$  on adsorbeerunud gaasi hulk suhtelisel gaasi rõhul  $p/p^0$ ,  $n_m$  on maksimaalne monokihis adsorbeerunud gaasi hulk ja  $X$  on BET konstant. Funktsioon  $f(p/p^0)$  on lineaarne ainult teatud isotermi piirkonnas – üldiselt  $p/p^0$  vahemikus 0,05 – 0,30. Vastavas piirkonnas leitud lineaarse sõltuvuse tõusust ja vabaliikmest saab arvutada maksimaalse monokihis adsorbeerunud gaasi hulga  $n_m$ , mida kasutatakse eripinna  $S_{BET}$  arvutamiseks:

$$S_{BET} = \frac{n_m N_A a_m}{m}, \quad (14)$$

kus  $N_A$  on Avogadro arv,  $a_m$  adsorbaadi keskmine ristlõike pindala ja  $m$  adsorbendi mass. Keskmine lämmastiku molekuli ristlõike pindala 77 K juures on  $a_m(N_2) = 0,162 \text{ nm}^2$ . [50]

Rahvusvahelise Puhta Keemia ja Rakenduskeemia Liidu (ingl k *International Union of Pure and Applied Chemistry* ehk IUPAC) klassifikatsiooni alusel jaotatakse poorid suuruse järgi kolme kategooriasse: i) mikropoorid, mille laius ei ületa 2 nm, ii) mesopoorid laiusega 2 kuni 50 nm ja iii) makropoorid, mille laius on suurem kui 50 nm. Mikropooride ruumala ( $V_{micro}$ ) on võimalik määrata nn t-graafiku meetodil, mis põhineb mõõdetud adsorptsiooniisotermi võrdlemisel sarnase pinnakeemiaga mittepoorsele materjalile vastava isotermiga. [50]

Poorijaotuseks nimetatakse pooride ruumala jaotust poori suuruste suhtes. Selle määramiseks kasutatakse enamasti mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooriat (ingl k *non-local density functional theory*), mis võimaldab adsorptsiooniisotermist määrata poorijaotuse nii mikro-, meso- kui ka makropooride jaoks. [51]

### 1.4.4. Röntgenfotoelektron-spektroskoopia

Röntgenfotoelektron-spektroskoopia (ingl k *X-ray photoelectron spectroscopy* ehk XPS) põhineb fotoelektrilisel efektil, kus proovile langenud footonite toimel väljuvad selle pinnalt elektronid. XPS-s kasutatakse proovi kiiritamiseks röntgenkiirgust, mis proovis neeldub ja ergastab aatomite sisekihi elektrone. Kui footonite energia on suurem kui elektroni

seoseenergia, tekivad vabad elektronid, mis võivad pinnakihist väljuda. Mõõtes nende kineetilist energiat, saab arvutada elektronide seoseenergiad, mis on keemilistele elementidele karakteristiklikud. XPS spektrid esitatakse detektori impulsside arvu ja seoseenergia vahelise sõltuvusena. [52]

#### 1.4.5. Läbivalgustav elektronmikroskoopia

Läbivalgustav elektronmikroskoopia (ingl k *transmission electron microscopy* ehk TEM) on meetod, mille abil on võimalik uurida erinevate objektide struktuurseid omadusi mikro- ja nanoskaalas. Uuritavat materjali valgustatakse fookuseeritud elektronkimbuga lokaalselt või skaneeritakse üle proovi, saades kujutis kogu pinnast. Suurendatud kujutis projekteeritakse fluorestsentskraanile. TEM uurib objekti läbinud elektronide karakteristikuid, mistõttu peavad uuritavad objektid olema väga õhukesed. Kujutise saamiseks kasutatakse enamasti difraktsioonikontrasti ja kahte erinevat režiimi: hele- või tumevälja režiimi. Helevälja korral saadakse kujutis väikeste nurkade all elastselt hajunud elektronide abil, tumevälja korral kasutatakse suuremate nurkade all hajunud elektrone. [53]

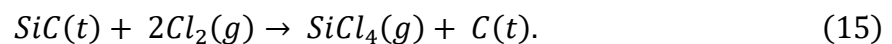
#### 1.4.6. Induktiivsidestunud plasma massispektromeetria

Induktiivsidestunud plasma massispektromeetria (ingl k *inductively coupled plasma mass spectrometry* ehk ICP-MS) on elementanalüüsi tehnika, mille korral ioniseeritakse proov induktiivsidestunud plasmas. Enamasti pumbatakse proov vedelikuna pihustisse, millest argooni voolu abil tekitatakse aerosool. Aerosool kantakse edasi plasma tõrvikusse, kus proov ioniseeritakse. Tekkinud ioonid juhitakse vaakumliidese kaudu massispektromeetrisse, mis eraldab ioonid üksteisest ja määrab nende massi-laengu suhted. ICP-MS abil on võimalik määrata suuremat osa elementidest madalate avastamispiiride juures. [54]

## 2. Eksperimentaalne osa

### 2.1. Ränikarbiidist sünteesitud süsinik

Katalüsaatorite valmistamisel kasutati süsinikkandjana ränikarbiidist kõrgtemperatuurisel kloorimisel sünteesitud süsinikku ( $C(SiC)1100\text{ }^\circ C$ ), mida järelaktiveeriti 3 tundi  $CO_2$ -ga. Ränikarbiid ( $SiC$ , 98,5%, Alfa Aesar) asetati kvartsis kandjal toruahjus (Carbolite Gero TZF 12/65/550) olevasse kvartstorru. Õhujääkide eemaldamiseks reaktsioonikeskkonnast küllastati seda eelnevalt argooniga (AGA gaas, 99,999%) gaasivoolukiirusel  $1000\text{ ml min}^{-1}$ . Reaktsioonitemperatuuril  $1100\text{ }^\circ C$  juhiti läbi kvartstoru kloori (AGA gaas, 99,999%) gaasivoolukiirusel  $100\text{ ml min}^{-1}$ . Reaktsiooni kirjeldab lihtsustatult võrrand:



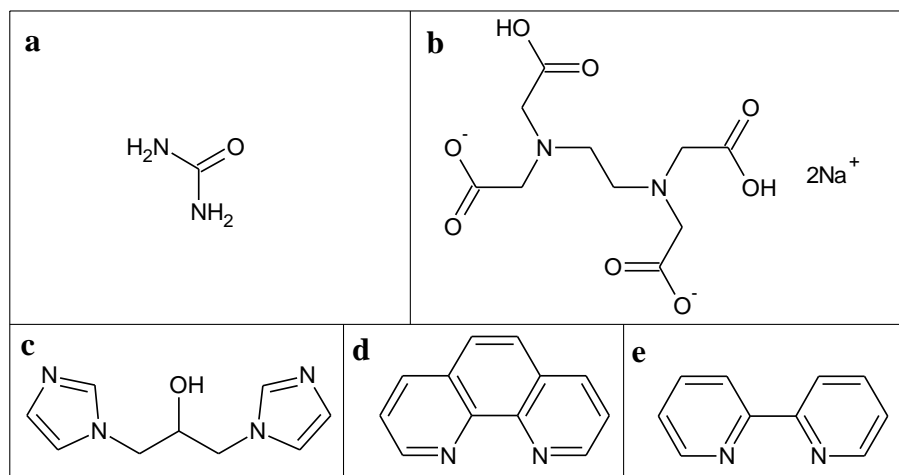
Reaktsioonil tekkinud  $SiCl_4$  ja teised võimalikud gaasilised kõrvalproduktid eemaldati reaktsioonikeskkonnast reageerimata  $Cl_2$  voolus. Pärast kloorimist jahutati süsteem argooni keskkonnas toatemperatuurini. Saadud süsinikku töödeldi täiendavalt  $H_2$ -ga (elektrolüütiline  $H_2$ , 99,9999%)  $900\text{ }^\circ C$  juures poolteist tundi, et saada võimalikult puhas süsinik, mis ei sisaldaks kloori, kloriide ega ka hapnikku sisaldavaid funktsionaalseid rühmi süsiniku pinnal. [55]

Süsinikmaterjali järelaktiveerimiseks juhiti reaktsioonitemperatuuril  $950\text{ }^\circ C$  kolme tunni vältel süsteemist läbi  $CO_2$ -te (AGA gaas, 99,99%) fikseeritud voolukiirusel  $50\text{ ml min}^{-1}$ . Süsteemi kuumutamisel ja jahutamisel küllastati kvartstoru argooniga (AGA gaas, 99,999%) voolukiirusel  $1000\text{ ml min}^{-1}$ . Aktiveerimise käigus reageeris  $CO_2$  osaliselt süsinikmaterjaliga ( $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ ), seejuures oli süsiniku massikadu umbes 30%. Pärast aktiveerimist töödeldi saadud süsinikmaterjali taaskord  $H_2$ -ga (elektrolüüser, 99,9999%)  $900\text{ }^\circ C$  juures 1 h, et eemaldada süsiniku pinnalt hapnikku sisaldavad funktsionaalsed rühmad. Sellisel viisil aktiveeritud ränikarbiidset päritolu mikromesopoorset süsinikmaterjali tähistatakse töös edaspidi C. [55]

### 2.2. Katalüsaatorite süntees

Antud töös uuritud katalüsaatorite (tabel 1) sünteesil kasutati raua ionide allikana  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ -i (TÜ anorgaanilise keemia õppetool, puhtus  $\geq 95\%$ ) ja kompleksi moodustava ligandina erinevaid lämmastikku sisaldavaid orgaanilisi ühendeid (edaspidi N-ligandid, joonis

2) nagu urea (edaspidi Urea, Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ), etüleendiamiintetraäädikhappe dinaatriumsool (edaspidi EDTA, Fluka Chemie AG,  $> 99\%$ ), 1,10-fenantroliin (edaspidi Phen, Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ), 2,2'-bipüridiin (edaspidi Bipy, Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$ ) ja 1,2-di(1H-imidasool-1-üül)-2-propanool (edaspidi DIPO,  $\geq 99\%$ , sünteesitud TÜ orgaanilise keemia õppetoolis, struktuuranalüüs teostatud tuumamagnetresonants-spektroskoopilisel meetodil).



Joonis 2. Kasutatud N-ligandid: a) Urea, b) EDTA, c) DIPO, d) Phen ja e) Bipy.

Katalüsaatorite sünteesil lähtuti kirjanduses toodud eeskirjast [6]. Tahke  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ja N-ligand lahustati kumbki  $\sim 2,5$  ml ülipuhtas Milli-Q ( $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) vees. Saadud lahused viidi üle ümarkolbi ja segati magnetsegajal (RH Basic 2, IKA<sup>®</sup>) ühe tunnil vältel. Seejärel lisati lahusele eelnevalt kaalutud kogus punktis 2.1. kirjeldatud C pulbrit, mille kvantitatiivseks üleviimiseks kasutati Milli-Q vett. Saadud suspensiooni segati ultrahelivannis (Elmasonic S 10, Elma<sup>®</sup>) ühe tunni jooksul, lisaks iga 15 minuti järel  $\sim 1$  minut magnetsegajal. Segu kuivatati rotaatoraurustis (Rotavapor<sup>®</sup> R-300, BUCHI) rõhul 50 mbar (vaakumpump V-710, BUCHI), termostaadi temperatuuril  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  ja pöörlemiskiirusel 30 pöret  $\text{min}^{-1}$ . Kuiv pulber viidi üle kvartsist kandjale, mis asetati toruahjus olevasse kvartstorru. Materjali pürolüüsiiti 1,5 h temperatuuril  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  juhtides läbi kvartstoru argooni voolukiirusel  $200 \text{ ml min}^{-1}$ . Tabelis 1 on toodud katalüsaatorite sünteesil kasutatud Fe ionide ja N-ligandi arvutuslikud moolsuhted ning arvutuslik Fe massiprotsent katalüsaatoris  $Fe (\%) = \frac{m_{Fe}}{m_{Fe} + m_C}$  (süsiniku ja Fe summaarse massi suhtes).

2%Fe+Bipy(1:2)/C materjaliga viidi lisaks läbi järeltötluse etapp, mille käigus töödeldi materjali 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lahuses  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  juures 5 h ning seejärel kuumutati teistkordselt  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  juures argooni voolus 1,5 h jooksul. Saadud katalüsaatorit tähistatakse töös edaspidi AT-2%Fe+Bipy(1:2)/C.

Tabel 1. Fe+(N-ligand)/C katalüsaatorite süntees.

Katalüsaatori nimetus	N-ligand	N-ligandi kogus (mg)	Fe-soola kogus (mg)	C kogus (mg)	Pürolüüsi saagis (%)	Arvutuslik N-ligand:Fe moolsuhe	Arvutuslik Fe %
Fe+Urea/C	Urea	40,7	47,5	99,6	61,4	4:1 [57,58]	8,74
Fe+EDTA/C	EDTA	66,0	47,1	100,2	65,2	1:1 [59]	8,63
Fe+DIPO/C	DIPO	65,8	47,8	100,1	60,3	2:1 [60]	8,75
Fe+Phen/C	Phen	100,3	47,5	101,2	70,2	3:1 [7]	8,61
Fe+Bipyr/C	Bipyr	84,2	48,0	101,6	56,0	3:1 [13]	8,66
Fe+Bipyr(1:2)/C	Bipyr	55,7	48,0	100,0	66,1	2:1 [6]	8,79
2%Fe+Bipyr(1:2)/C	Bipyr	21,0	22,2	204,1	88,1	2:1 [6]	2,02
AT-2%Fe+Bipyr(1:2)/C	Bipyr	-	-	-	85,2	2:1 [6]	-

### 2.3. Elektroodide ettevalmistus

Uuritava katalüsaatori pulbrist, isopropanoolist (Sigma-Aldrich, >99%), Milli-Q veest ja Nafion® 117 lahusest (Sigma-Aldrich, Aldrich Chemistry, ~5%) valmistati suspensioon ehk nn katalüsaatori tint ning saadud suspensiooni segati ~1 h ultrahelivannis [56,61,62].

Tööelektroodidena kasutati klaassüsinikelektroode (Pine Instrumental Company, diameeter 5 mm, ristlõike pindala 0,196 cm<sup>2</sup>), mida enne katalüsaatori tindiga katmist poleeriti dispergeeritud alumiiniumoksiidi pulbriga (osakese suurus ~0,05 µm, Buehler) ja loputati Milli-Q veega. Elektroode töödeldi lisaks ultrahelivanni asetatud Milli-Q veega täidetud klaasanumas. Seejärel lasti elektroodidel õhu käes kuivada. Ettevalmistatud elektroodidele pipeteeriti 9 µl katalüsaatori tinti ja lasti kuivada. [56] Mõõtmisteks kasutati vähemalt nelja erinevat, samadel tingimustel kaetud tööelektroodi.

### 2.4. Elektrokeemilised mõõtmised

Elektrokeemilised mõõtmised teostati viiekaelalises klaasist mõõterakus (150 cm<sup>3</sup>) kasutades kolmeelektroodset süsteemi, mis koosnes töö-, abi- ja võrdluselektroodist. Võrdluselektroodina kasutati 0,1 M HClO<sub>4</sub> lahuses küllastatud kalomelelektroodi (SCE,  $E = 0,317$  V vs RHE) ja 0,1 M KOH lahuses Hg|HgO elektroodi 0,1 M KOH lahuses (Hg/HgO/0,1M KOH,  $E = 0,939$  V vs RHE). Võrdluselektrood oli rakuga ühendatud Luggini kapillaari kaudu. Abielektroodina kasutati suure pindalaga (~60 cm<sup>2</sup>) platinavõrku.

Kõigi kasutatud klaasnõude pesemiseks kasutati 80 °C-ni kuumutatud kontsentreeritud väävelhapet (Sigma-Aldrich, 95,0-97,0%), millele lisati mõni milliliiter vesinikperoksiidi (Sigma-Aldrich, puriss. p.a., ACS reagent, 30%). Klaasnõud täideti kuuma happe ja

vesinikperoksiidi seguga ning lasti seejärel jahtuda ligikaudu labori temperatuurini (~2 h). Happed seisnud klaasnõud loputati esmalt demineraliseeritud veega ning seejärel Milli-Q veega.

0,1 M HClO<sub>4</sub> lahus valmistati kontsentreeritud HClO<sub>4</sub> lahusest (Sigma-Aldrich, 67-72%, *TraceSELECT*<sup>®</sup> Ultra). 0,1 M KOH lahuse valmistamiseks kasutati tahket kaaliumhüdroksiidi (Sigma-Aldrich, 99,99%). Enne mõõtmiste alustamist küllastati rakus olevat foonelektrolüüdi vesilahust argooniga (Linde AGA, puhtus 6.0) ja mõõdeti tsüklilised voltamperogrammid elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s<sup>-1</sup> ning pöörlemiskiirusel 800 pööret min<sup>-1</sup> kuni voolutiheduse väärtuste stabiliseerumiseni. Seejärel korrati sama protseduuri hapnikuga küllastatud foonelektrolüüdi vesilahuses (Linde AGA, puhtus 5.0), argooniga küllastatud lahuses ning uuesti hapnikuga küllastatud lahuses. Mõõtmised teostati esmalt hapnikuga küllastatud foonelektrolüüdi lahuses ja seejärel argooniga küllastatud lahuses.

Pöörleva ketaselektroodi meetodil mõõdeti voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalid, *j*, *E* sõltuvused, elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s<sup>-1</sup> erinevatel tööelektroodi pöörlemiskiirustel (0, 500, 800, 1000, 1500, 2000, 2500 ja 3000 pööret min<sup>-1</sup>).

Tsüklilise voltamperomeetria meetodil mõõdeti voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalid laotuskiirustel 5, 10, 20, 30, 50, 70, 100, 150 ja 200 mV s<sup>-1</sup>. Mõõtmised teostati seisval elektroodil.

Kõik mõõtmised teostati temperatuuril 22±1 °C. Katsete läbiviimiseks kasutati Pine rotaatorit (Pine Instrumental Company) ja Gamry Reference 600<sup>TM</sup> (Gamry Instruments) potentsiostaati. Eksperimente juhiti Gamry Instruments Framework tarkvaraga.



### 3. Tulemused ja analüüs

#### 3.1. Füüsikaline karakteriseerimine

Lämmastiku adsorptsiooni kirjeldavad adsorptsiooniisotermid mõõdeti füüsikalise adsorptsiooni analüsaatoril ASAP 2020 (Micromeritics, USA). Uuritud materjal kaaluti ja degaseeriti enne adsorptsiooniisotermi mõõtmist. Degaseerimiseks vakumeeriti proov (1,3 Pa) ja kuumutati esmalt 90 °C juures 60 min ning seejärel 350 °C juures 720 min. Adsorptsiooniisoterm mõõdeti konstantsel temperatuuril -196,15 °C, lämmastiku järkjärgulisel doseerimisel rõhuni 101325 Pa.

Tulemustest ilmneb, et süsinikkandja modifitseerimisel väheneb saadud materjali eripinna  $S_{BET}$  väärtus, jäädes vahemikku 1067–1418 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Seejuures jääb mikropooride suhe kogu pooride ruumalasse ( $V_{micro} / V_{tot}$ ) sünteesitud materjalidel praktiliselt konstantseks (0,87±0,02), mis tähendab, et materjalid on sarnase poorsusega. Mõnevõrra erinev tulemus saadi Fe+Phen/C korral, millel on võrreldes teiste materjalidega väiksem eripind ja  $V_{micro} / V_{tot}$  suhte väärtus, st madalam mikropooride osakaal (tabel 2) [56].

Tabel 2. Gaasisorptsiooni analüüsil saadud eripinna ( $S_{BET}$ ), mikropooride eripinna ( $S_{micro}$ ), mikropooride ruumala ( $V_{micro}$ ), kogu poori ruumala ( $V_{tot}$ ) väärtused ja mikropooride ruumala suhe kogu pooride ruumalasse ( $V_{micro} / V_{tot}$ ).

Materjal	$S_{BET} / m^2 g^{-1}$	$S_{micro} / m^2 g^{-1}$	$V_{micro} / cm^3 g^{-1}$	$V_{tot} / cm^3 g^{-1}$	$V_{micro} / V_{tot}$
C	1639	1575	0,72	0,83	0,87
Fe+Urea/C	1418	1359	0,62	0,72	0,86
Fe+EDTA/C	1102	1063	0,49	0,55	0,89
Fe+DIPO/C	1067	1039	0,47	0,53	0,89
Fe+Phen/C	492	470	0,22	0,29	0,76
Fe+Bipy/C	1244	1195	0,55	0,63	0,87

Raua sisaldus sünteesitud katalüsaatorites määrati induktiivsidestatund plasma massispektromeetriga (ICP-MS) Agilent 8800x. Selleks keedeti kindel kogus katalüsaatori pulbrit kuningvees (*Aqua Regia*, 3:1 HCl:HNO<sub>3</sub>, CarlRoth ROTIPURAN Supra acids). Saadud lahus filtreeriti läbi 0,45 µm tselluloosfiltrit. Mõõteviga oli ±0,5% (massiprotsenti). Tulemused on esitatud tabelis 3.

Materjalide pinna elemendilise koostise uurimiseks röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS) meetodil kasutati Scienta SES 100 elektronenergia analüsaatorit ja kaheanoodset Thermo XR3E2 röntgenkiirguse allikat. Saadud andmete töötlemiseks kasutati CasaXPS

tarkvara. Uuritud materjalides tuvastatud elementide sisaldus aatomprotsendina (at%) on esitatud tabelis 3. Kõigi uuritud materjalide pinnal tuvastati nii raua kui ka hapniku olemasolu. Fe+DIPO/C, Fe+Phen/C ja Fe+Bipyr/C pinnalt leiti lisaks ka lämmastikku. See võib olla tingitud N-ligandina kasutatud DIPO, Phen ja Bipyr struktuuris esinevatest aromaatsetest tsüklitest (joonis 2), mistõttu raua iooniga moodustuv kompleks on püsivam ning tsüklilise fragmendi seostumine süsiniku maatriksisse toimub enne selle lagunemist. Fe+Urea/C ja Fe+EDTA/C korral N-ligandina kasutatud Urea ja EDTA on struktuurilt alifaatsed, mistõttu raua ioonidega moodustunud kompleks võib enne süsinikmaatriksisse seostumist laguneda ja laguproduktid pürolüüsi käigus lenduda. Lämmastiku puudumist saadud materjalide struktuuris võib seletada ka tõsiasi, et Urea ja EDTA-ga kompleksi moodustumisel võib elektrondonorina käituda hapniku aatom (mitte lämmastik). Täpne komplekside struktuur, nende püsivus ja interaktsioon süsinikuga vajab täiendavaid uuringuid. Saadud N1s spektrites eristuvad püridiinsele, pürroolsele ja kvaternaarsele lämmastikule ning püridiinsele lämmastikoksiidile iseloomulikud maksimumid (sisaldused toodud tabelis 4). Lisaks leiti, et raud esineb kõigi uuritud materjalide pinnal oksiidisel kujul oksüdatsiooniastmes II või III. Raua iooniga koordineeritud lämmastikku XPS meetodil ei tuvastatud, mistõttu Fe-N/C tüüpi katalüsaatorites tüüpiliselt esinevate Fe-N<sub>x</sub> tsentrite olemasolu antud materjalide pinnal ei leidnud kinnitust.

Tabel 3. ICP-MS ja XPS tulemused.

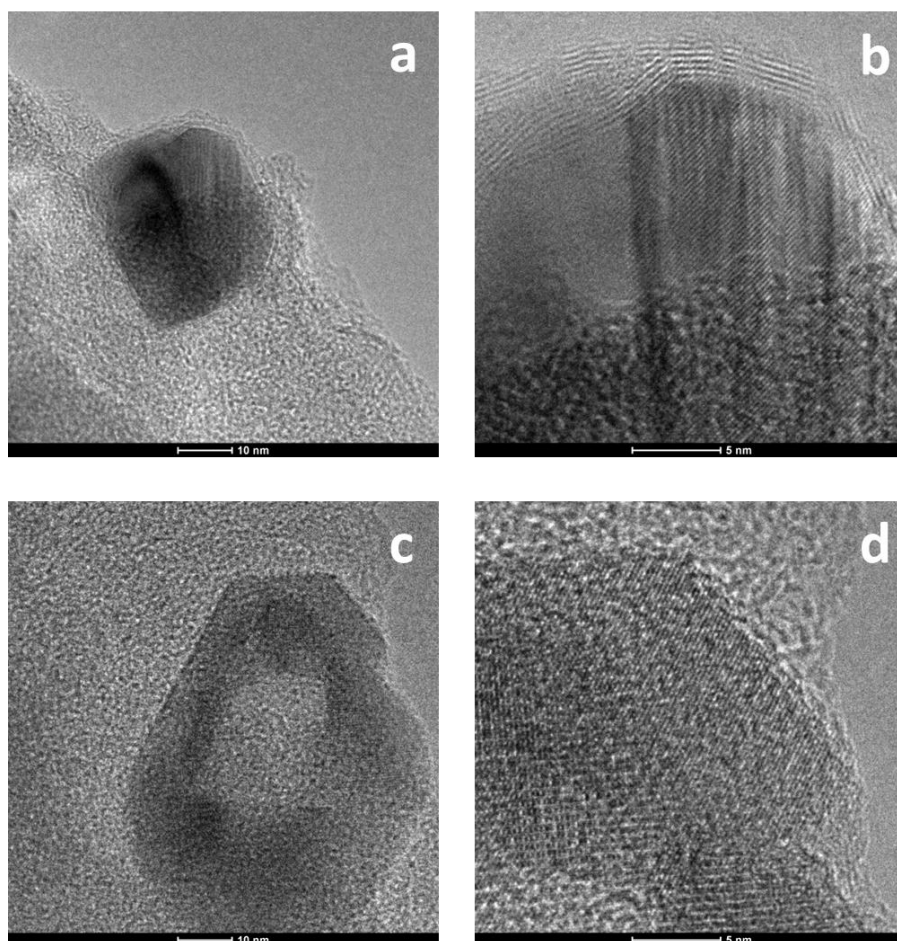
Materjal	ICP-MS (%)	XPS (at%)			
	Fe	N	C	Fe	O
Fe+Urea/C	6,6	-	95	0,7	3,8
Fe+EDTA/C	4,1	-	93	0,6	6,8
Fe+DIPO/C	6,3	1,5	95	0,4	2,8
Fe+Phen/C	5,5	2,8	94	0,8	1,8
Fe+Bipyr/C	5,9	0,9	92	1,3	5,8

Tabel 4. Lämmastiku tüüp XPS analüüsi N1s spektris.

Materjal	N%			
	Püridiinne	Pürroolne	Kvaternaarne	Püridiinne lämmastikoksiid
Fe+DIPO/C	43	17	13	27
Fe+Phen/C	50	28	12	10
Fe+Bipyr/C	37	38	10	15

XPS meetodil määratud raua sisaldus arvatuna massiprotsendiks on vastavalt 3,1% Fe+Urea/C, 2,5% Fe+EDTA/C, 1,8% Fe+DIPO/C, 3,6% Fe+Phen/C ja 5,7% Fe+Bipyr/C korral. See tähendab, et XPS-ga määratud raua sisaldus on madalam kui ICP-MS

mõõtmistulemustel (tabel 3). Rauda osakesed on tõenäoliselt süsinikukihtide vahel või kattunud süsinikukihtidega, seetõttu pinnalolev raua sisaldus, mida detekteerib XPS, on väiksem kui ICP-MS analüüsimeetodil saadud tulemus kogu materjali jaoks. See on kooskõlas ka kirjanduse andmetega [6]. Rauda osakeste kapseldumine süsinikmaatriksisse tuvastati Fe+Phen/C ja Fe+Bipyr/C korral ka läbivalgustava elektronmikroskoopia (TEM) meetodil (Tecnai G20, FEI, 200 kV) (joonis 3) [56]. TEM pildidelt on selgesti tuvastatavad Fe osakesed ja neid ümbritsev süsinik, mis Fe+Phen/C katalüsaatori korral on suures osas grafitiseerunud (joonis 3a,b). On leitud, et raua osakesed võivad pürolüüsi käigus katalüüsida tekkinud N-dopeeritud süsiniku grafitiseerumist [44], kattudes seejuures grafiitsete N-dopeeritud süsiniku kihtidega. Varnelli jt töös esitatud TEM pildid kapseldunud raua osakestest on väga sarnased antud töös saadule [63]. Seevastu Fe+Bipyr/C korral on raua osakest ümbritsev süsinik amorfsem. Süsinikkandja grafitiseerumine võib olla ka põhjuseks, miks Fe+Phen/C katalüsaatori eripind on väiksem kui teistel sünteesitud Fe-N/C materjalidel.



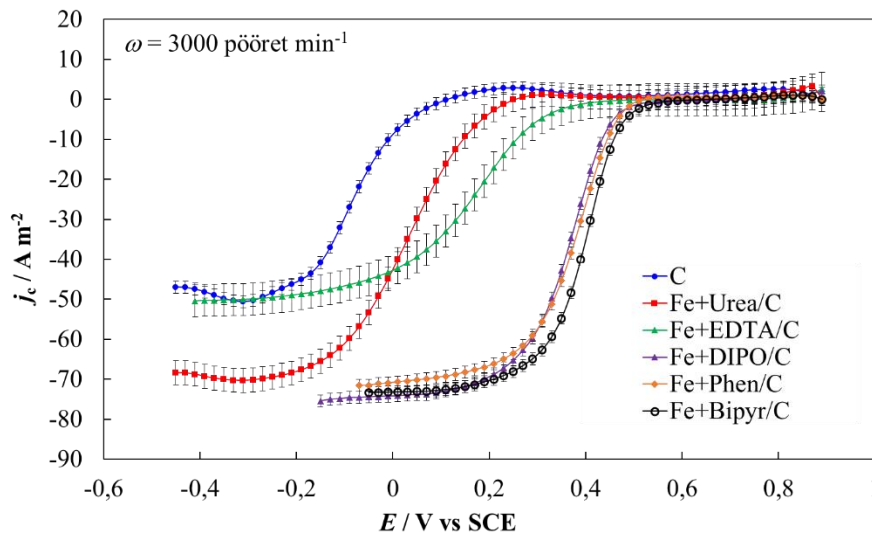
Joonis 3. TEM pildid raua osakestest süsinikmaatriksis (a-b) Fe+Phen/C ja (c-d) Fe+Bipyr/C korral.

## 3.2. Elektrokeemiline karakteriseerimine

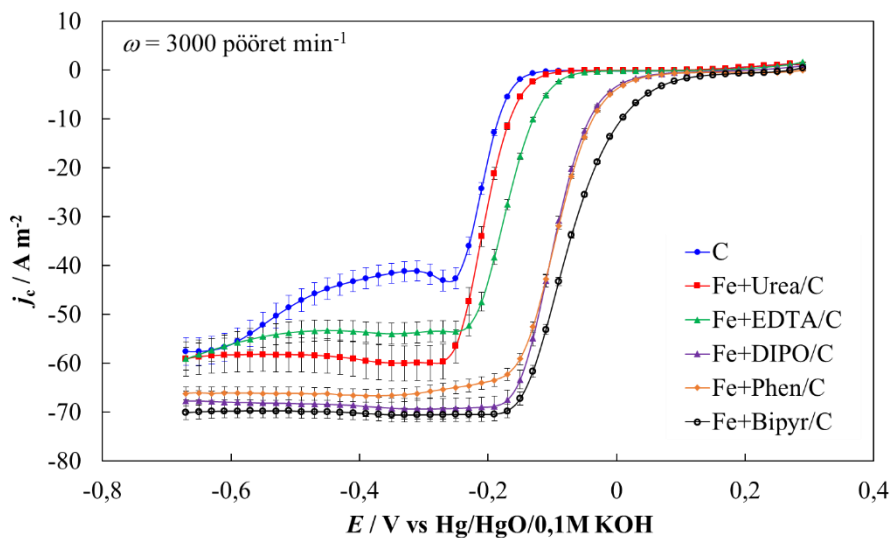
### 3.2.1. Hapniku redutseerumine Fe+(N-ligand)/C katalüsaatoritel

Kõik töös esitatud voolutiheduse ( $j_c$ ) väärtused on korrigeeritud Ar-ga küllastatud foonelektrolüüdi lahuses mõõdetud voolutiheduste väärtustega ning parandatud oomilise pingelanguse suhtes, mis saadi impedants-spektroskoopilisel meetodil [61,64–66]. Oomilise pingelanguse arväärtused olid  $22 \pm 2 \Omega$  0,1 M HClO<sub>4</sub> lahuses ja  $38 \pm 3 \Omega$  0,1 M KOH lahuses.

Joonistel 4 ja 5 on toodud voolutiheduse  $j_c$  sõltuvused elektroodi potentsiaalst  $E$  pöörlemiskiirusel  $\omega = 3000$  pöört  $\text{min}^{-1}$  ja laotuskiirusel  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$  happelises ja aluselises keskkonnas uuritud materjalide jaoks.



Joonis 4. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalst O<sub>2</sub>-ga küllastatud 0,1 M HClO<sub>4</sub> lahuses ( $\omega = 3000$  pöört  $\text{min}^{-1}$  ja  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ).



Joonis 5. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalst O<sub>2</sub>-ga küllastatud 0,1 M KOH lahuses ( $\omega = 3000$  pöört  $\text{min}^{-1}$  ja  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ).

$j_c, E$  sõltuvuste katoodsuunalistel kõveratel esineva hapniku redutseerumise poollainepotentsiaaliga ( $E_{1/2}$ ) on võimalik iseloomustada katalüsaatori ORR-i aktiivsust [45,67,68]. Uuritud materjalide jaoks leitud  $E_{1/2}$  väärtused (tabel 5) kasvavad ja seega aktiivsus suureneb nii happelises kui ka aluselises keskkonnas järjekorras: C < Fe+Urea/C < Fe+EDTA/C < Fe+DIPO/C ≤ Fe+Phen/C ≤ Fe+Bipyr/C. Tunduvalt suurem katalüütiline ORR-i aktiivsus Fe+DIPO/C, Fe+Phen/C ja Fe+Bipyr/C materjalide korral võib olla tingitud lämmastiku sisaldusest nende struktuuris, mis kinnitati XPS analüüsil (ptk 3.1., tabel 3 ja 4).

Tabel 5. Poollainepotentsiaali ( $E_{1/2}$ ) ja üleminevate elektronide arvu ( $n$ ) väärtused happelises ja aluselises keskkonnas ning  $\Delta E_{1/2}$  väärtused.

Katalüsaator	0,1 M HClO <sub>4</sub>			0,1 M KOH			$\Delta E_{1/2}$ (mV vs RHE)
	$E_{1/2}$		$n$	$E_{1/2}$		$n$	
	V vs SCE	V vs RHE		V vs Hg HgO  0,1M KOH	V vs RHE		
C	-0,08±0,01	0,24	2,1±0,1	-0,20±0,02	0,74	2,5±0,5	500
Fe+Urea/C	0,03±0,02	0,35	3,2±0,1	-0,20±0,01	0,74	3,1±0,1	390
Fe+EDTA/C	0,16±0,02	0,48	2,5±0,1	-0,17±0,02	0,77	3,2±0,1	290
Fe+DIPO/C	0,36±0,01	0,68	3,5±0,1	-0,10±0,02	0,84	3,7±0,1	160
Fe+Phen/C	0,38±0,01	0,70	3,3±0,1	-0,09±0,02	0,85	3,5±0,1	150
Fe+Bipyr/C	0,40±0,02	0,71	3,3±0,1	-0,07±0,01	0,87	3,8±0,1	160

Võrreldes omavahel aluselises ja happelises keskkonnas saadud  $E_{1/2}$  väärtusi (RHE skaalas) leiti, et kõik uuritud materjalid on aluselises keskkonnas ORR-i suhtes aktiivsemad kui happelises keskkonnas. Antud tulemus on kooskõlas kirjanduses toodud tulemustega [7,13,18,69–72]. Kehtib seaduspärasus, et mida aktiivsem on katalüsaator, seda väiksem on  $\Delta E_{1/2}$  väärtus (aluselises ja happelises keskkonnas saadud  $E_{1/2}$  väärtuste erinevus). Kui C korral on  $E_{1/2}$  väärtuste erinevus ~500 mV, siis aktiivsemate katalüsaatorite puhul vaid ~150 mV (tabel 5). Järeldub, et süsinikkandjal toimuva ORR-i mehhanism aluselises ja happelises keskkonnas on väga erinev. Seevastu aktiivsemate materjalide korral, mille struktuuris esineb lämmastik, ei avalda keskkond ORR-i mehhanismile nii suurt mõju.

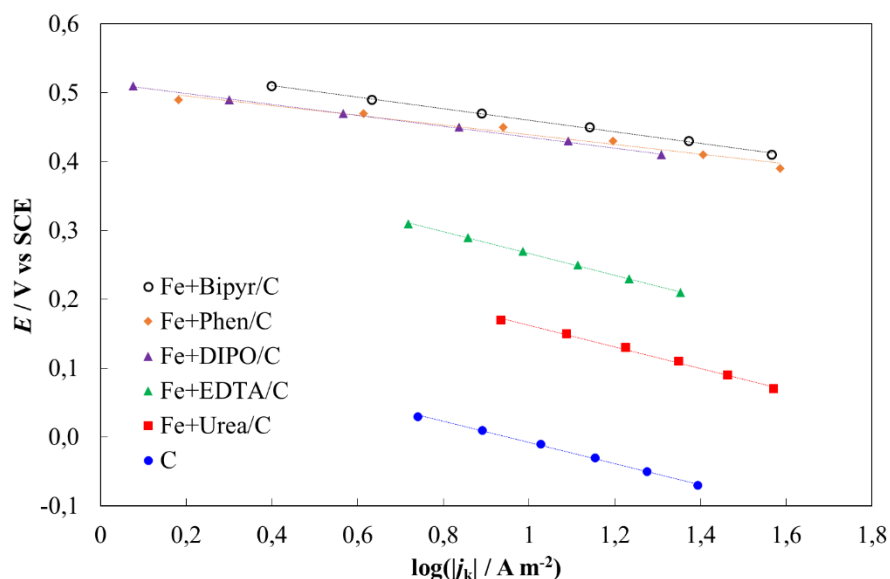
Difusiooni poolt limiteeritud protsessile vastavatel elektroodipotentsiaalidel koostatud  $j_c, \omega^{1/2}$  sõltuvuste tõusu väärtustest leiti üleminevate elektronide arv (tabel 5) vastavalt Levich'i võrrandile (võrrand 10) kasutades järgnevaid arväärtusi [46,73]:  $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $\theta = 0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ning  $D_0 = 1,93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ja  $C_0 = 1,26 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$  happelises (0,1 M HClO<sub>4</sub>) lahuses või  $D_0 = 1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ja  $C_0 = 1,13 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$  aluselises (0,1 M KOH) lahuses. Fe+DIPO/C, Fe+Phen/C ja Fe+Bipyr/C katalüsaatorite korral  $n < 4$ , mis viitab

hapniku osalisele 2-elektroonsele redutseerumisele vesinikperoksiidiks (või vesinikperoksiidiooniks) paralleelselt 4-elektroonse hapniku redutseerumisega veeks nii aluselises kui ka happelises keskkonnas. See on kooskõlas kirjanduses saadud tulemustega Fe-N/C tüüpi katalüsaatoritel [1,6,29,72]. Süsinikmaterjalil ja madala aktiivsusega katalüsaatoritel domineerib seevastu 2-elektroonne hapniku redutseerumine. On võimalik, et C, Fe+Urea/C ja Fe+EDTA/C korral 2-elektroonsel hapniku redutseerumisel tekkinud vesinikperoksiid (või vesinikperoksiidioon) ei desorbeeru ja toimub selle edasine reageerimine veeks (või hüdroksiidiooniks) [74,75] ning seetõttu  $n \approx 3$ . Saadud tulemus on kooskõlas kirjanduses toodud  $n$  väärtustega poorsete süsinikmaterjalide ja madala aktiivsusega M-N/C tüüpi katalüsaatorite jaoks [6,45,62,66].

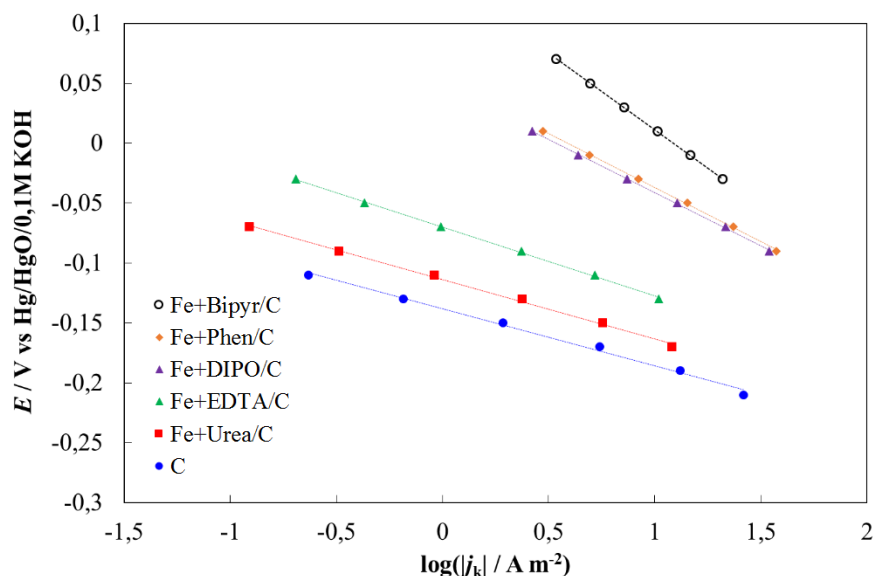
Konstrueeritud  $j_c^{-1}, \omega^{-1/2}$  lineaarsete sõltuvuste vabaliikmetest leiti Koutecky-Levich'i võrrandi alusel (võrrand 11) kineetilise voolutiheduse  $j_k$  väärtused erinevatel elektroodi potentsiaalidel. Nende põhjal koostati  $E, \log|j_k|$  ehk Tafeli sõltuvused (joonised 6 ja 7, tabel 6). Happelises keskkonnas mõõdetud Tafeli sõltuvuste (joonis 6) tõusu absoluutväärtused on nn madalama aktiivsusega katalüsaatorite (Fe+Urea/C ja Fe+EDTA/C) korral peaaegu kaks korda suuremad võrreldes aktiivsemate materjalide (Fe+DIPO/C, Fe+Phen/C ja Fe+Bipyr/C) korral saadud väärtustega. Ka Osmieri jt said Fe-N/C tüüpi katalüsaatoritel sarnase tulemuse [71]. Roncaroli jt said happelises keskkonnas madala aktiivsusega materjalide korral Tafeli tõusu väärtusteks 100-200 mV dec<sup>-1</sup> ja kõrgema aktiivsusega materjalide korral 85-90 mV dec<sup>-1</sup> [6]. Kirjanduse andmetel on aluselises keskkonnas samuti täheldatud väga suuri Tafeli tõusu väärtuste erinevusi sõltuvalt materjali katalüütilisest aktiivsusest [69–71,76,77]. Võrreldes uuritud materjalide Tafeli tõusu väärtuseid aluselises ja happelises keskkonnas, võib väita, et ORR-i mehhanism on aktiivsemate materjalide korral mõlemas keskkonnas sarnane, kuid katalüütiliselt vähemaktiivsete materjalide korral sõltub keskkonnast olulisel määral.

Tabel 6. Tafeli tõusu väärtused.

Katalüsaator	0,1 M HClO <sub>4</sub>	0,1 M KOH
	Tafeli tõus (mV dec <sup>-1</sup> )	Tafeli tõus (mV dec <sup>-1</sup> )
C	-154±5	-48±3
Fe+Urea/C	-157±5	-50±3
Fe+EDTA/C	-158±5	-57±3
Fe+DIPO/C	-79±3	-89±2
Fe+Phen/C	-71±3	-96±2
Fe+Bipyr/C	-84±2	-125±3



Joonis 6. Tafeli sõltuvused uuritud materjalidele 0,1 M HClO<sub>4</sub> lahuses.



Joonis 7. Tafeli sõltuvused uuritud materjalidele 0,1 M KOH lahuses.

Suurema katalüütilise aktiivsusega materjalidele, so Fe+DIPO/C, Fe+Phen/C ja Fe+Bipyr/C, arvutati vastavad massiaktiivsused ( $j_{MA}$ ) elektroodi potentsiaalil 0,8 V või 0,65 V vs RHE, vastavalt aluselises ja happelises keskkonnas. Massiaktiivsused (tabel 7) leiti kasutades järgnevat valemit [78]:

$$j_{MA} (A/g) = \frac{|j_k (mA/cm^2)|}{\text{katvustihedus (mg/cm}^2\text{)}} \quad (16)$$

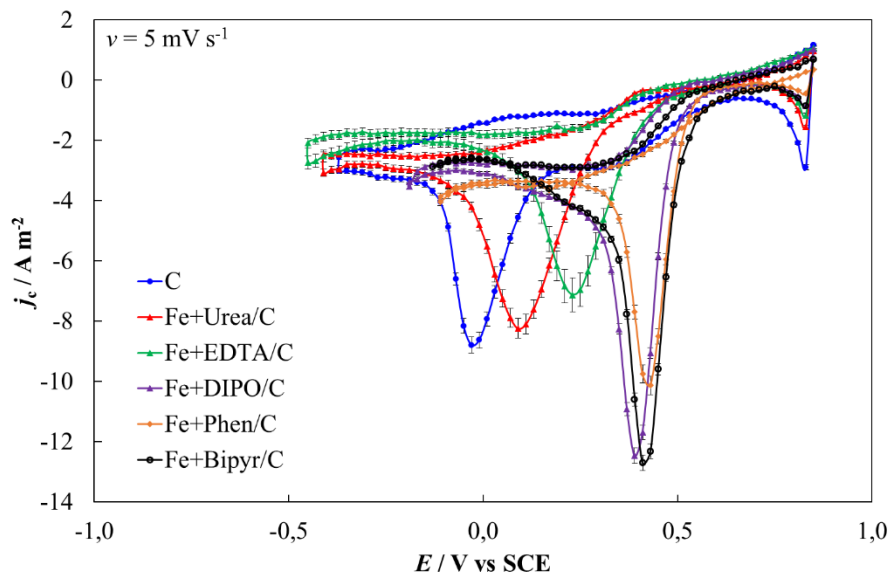
Olenemata keskkonnast, suureneb katalüsaatorite massiaktiivsus järjekorras Fe+DIPO/C < Fe+Phen/C < Fe+Bipyr/C (tabel 7). Saadud massiaktiivsused on võrreldavad kirjanduses toodud väärtustega [70,78–81]. Järeldub, et uuritud materjalidest on Fe+Bipyr/C katalüütiliselt

suurima massiaktiivsusega ORR-i suhtes, mistõttu Fe+Bipy/C kasutamine potentsiaalsetes rakendustes oleks kõige kuluefektiivsem.

Tabel 7. Kineetilise voolutiheduse  $j_k$  ja massiaktiivsuse  $j_{MA}$  väärtused.

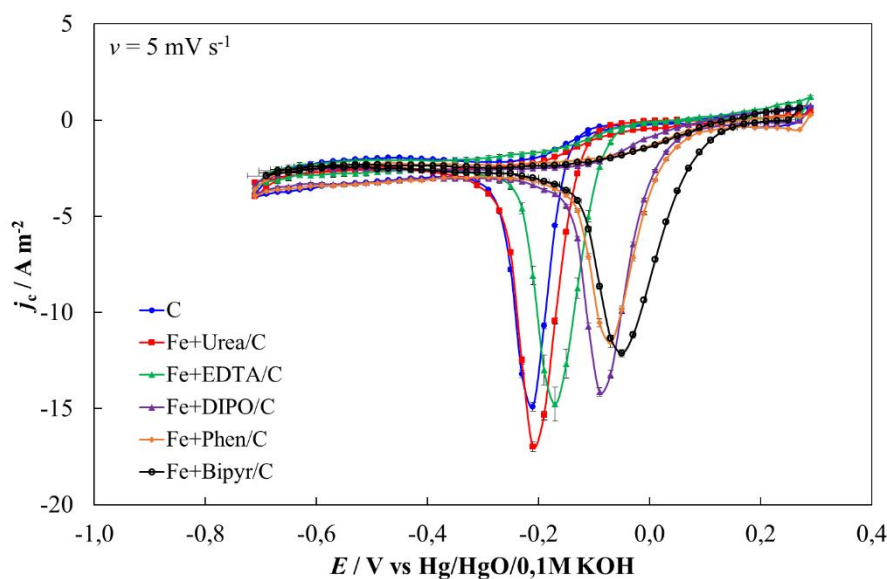
Katalüsaator	0,1 M HClO <sub>4</sub>		0,1 M KOH	
	$j_k$ (mA cm <sup>-2</sup> ), $E = 0,65$ V vs RHE	$j_{MA}$ (A g <sup>-1</sup> ), $E = 0,65$ V vs RHE	$j_k$ (mA cm <sup>-2</sup> ), $E = 0,8$ V vs RHE	$j_{MA}$ (A g <sup>-1</sup> ), $E = 0,8$ V vs RHE
Fe+DIPO/C	-8,74	3,9±0,4	-10,76	6,0±0,6
Fe+Phen/C	-11,55	6,3±0,6	-11,82	6,7±0,7
Fe+Bipy/C	-15,44	7,9±0,8	-15,13	7,2±0,7

Tsüklilise voltamperomeetria meetodil saadud  $j_c$ ,  $E$  sõltuvused seisval elektroodil O<sub>2</sub>-ga küllastatud 0,1 M HClO<sub>4</sub> ja 0,1 M KOH lahuses elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 5 mV s<sup>-1</sup> on toodud joonistel 8 ja 9. Saadud voltamperogrammide katoodsuunalistel kõveratel esineb selge hapniku redutseerumise piik, millele vastavad piigi maksimaalse voolutiheduse ( $j_p$ ) ja piigi potentsiaali ( $E_p$ ) väärtused on toodud tabelis 8. Elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 5 mV s<sup>-1</sup> on piigi potentsiaali  $E_p$  väärtus Fe+Phen/C ja Fe+Bipy/C korral uuritud materjalidest positiivsem sõltumata keskkonnast (tabel 8).



Joonis 8. Tsüklilised voltamperogrammide elektroodi potentsiaali laotuskiirusel  $v = 5$  mV s<sup>-1</sup>, mõõdetud 0,1 M HClO<sub>4</sub> lahuses seisval elektroodil.



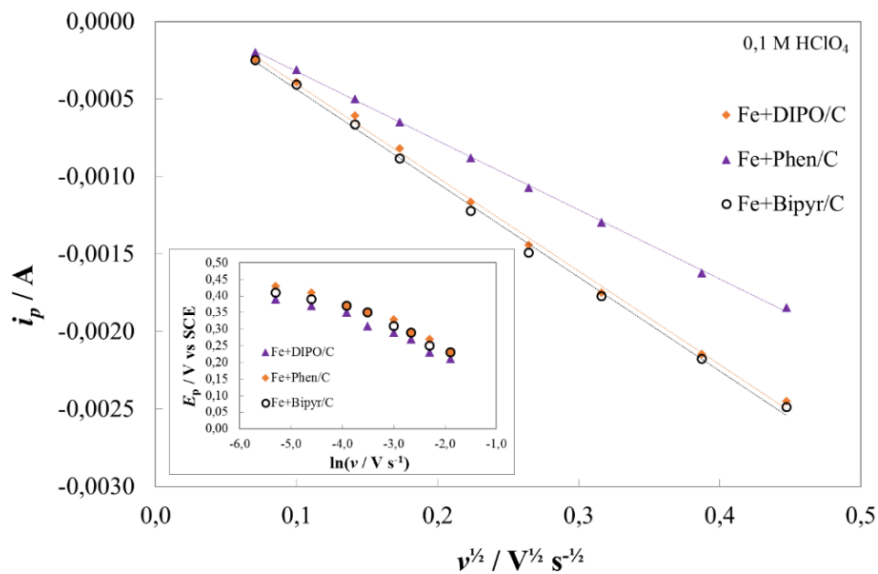


Joonis 9. Tsüklilised voltamperogrammid elektroodi potentsiaali laotuskiirusel  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ , mõõdetud 0,1 M KOH lahuses seisval elektroodil.

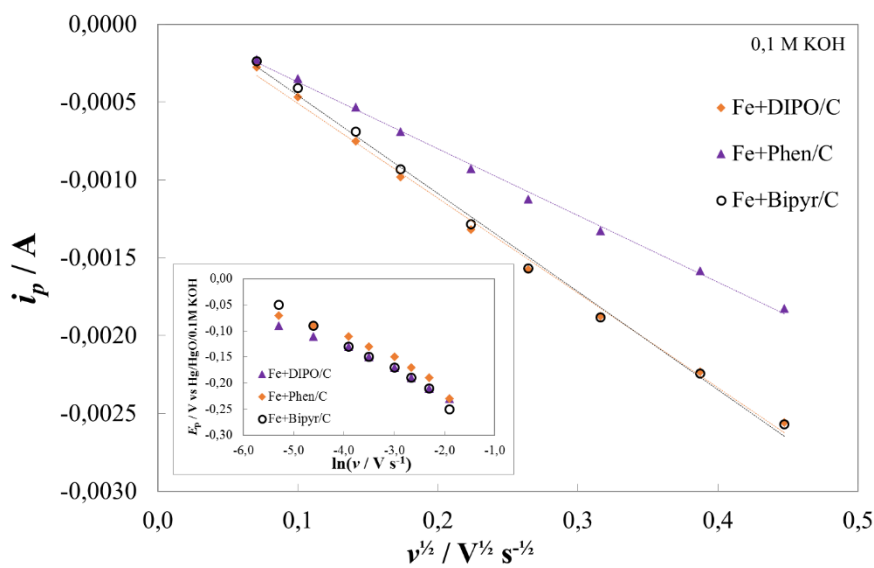
Tabel 8. Piigi maksimaalse voolutiheduse ( $j_p$ ) ja piigi potentsiaali ( $E_p$ ) väärtused.

Katalüsaator	0,1 M HClO <sub>4</sub>		0,1 M KOH	
	$j_p$ (A m <sup>-2</sup> ) $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	$E_p$ (V) $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	$j_p$ (A m <sup>-2</sup> ) $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	$E_p$ (V) $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$
C	-8,9±0,5	-0,05±0,02	-14,9±0,3	-0,21±0,02
Fe+Urea/C	-8,2±0,4	0,09±0,02	-17,0±0,3	-0,21±0,02
Fe+EDTA/C	-7,1±1,0	0,23±0,02	-14,8±1,6	-0,17±0,02
Fe+DIPO/C	-11,9±0,6	0,39±0,02	-14,1±0,3	-0,09±0,02
Fe+Phen/C	-10,1±0,6	0,43±0,02	-11,6±0,4	-0,07±0,02
Fe+Bipy/C	-12,8±0,4	0,42±0,02	-12,1±0,3	-0,05±0,02

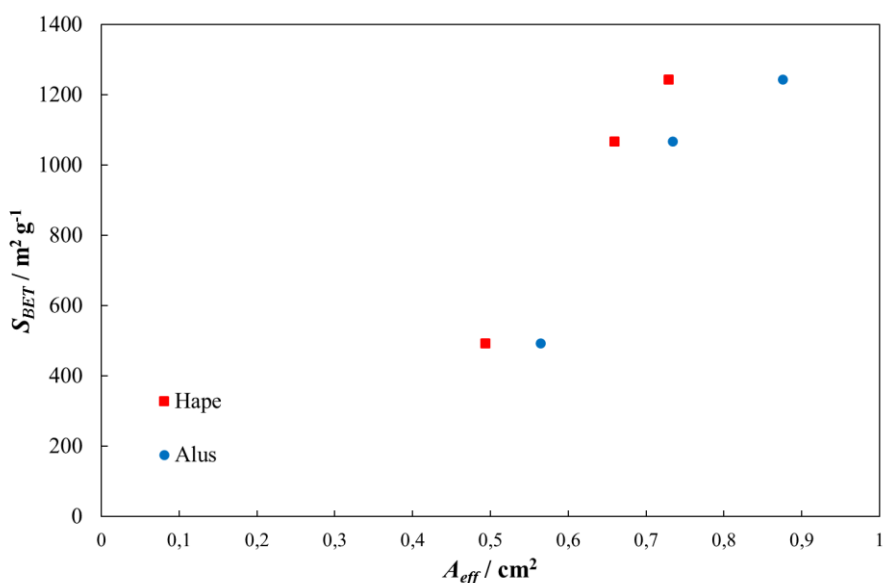
Nii happelises kui aluselises keskkonnas on Fe+DIPO/C, Fe+Phen/C ning Fe+Bipy/C jaoks konstrueeritud piigi maksimaalse voolu  $i_p$  ja laotuskiiruse ruutjuure sõltuvused lineaarsed (joonised 10 ja 11), viidates difusiooni poolt limiteeritud reaktsioonile [46]. Piigi potentsiaali  $E_p$  väärtus sõltub elektroodi potentsiaali laotuskiirusest, nihkudes laotuskiiruse kasvades negatiivsemate potentsiaalide suunas. Konstrueeritud  $E_p, \ln v$  sõltuvused on praktiliselt lineaarsed (sisejoonised joonistel 10 ja 11), mis viitab mittepöörduvale reaktsioonile [46]. Saadud  $i_p, v^{1/2}$  sõltuvuste tõusust arvatati Randles-Sevcik'i võrrandi alusel (võrrand 12) efektiivse elektrokeemilise pindala  $A_{eff}$  väärtused [61], hindamaks kõrvalekallet geomeetrisest nn ideaalselt sileda elektroodi pindalast (antud juhul 0,196 cm<sup>2</sup>). Arvutustel kasutatud  $n$  on leitud Levich'i võrrandist (tabel 5) ja  $\alpha$  Tafeli sõltuvuse tõusu väärtustest. Leiti, et ORR-i suhtes aktiivsemate materjalide (Fe+DIPO/C, Fe+Phen/C ja Fe+Bipy/C) korral suureneb  $A_{eff}$  väärtus  $S_{BET}$  väärtuse kasvades mõlemas uuritud keskkonnas (joonis 12).



Joonis 10. Piigi maksimaalse voolu sõltuvused laotuskiiruse ruutjuurest ja sisejoonisel piigi potentsiaali sõltuvused laotuskiiruse naturaallogaritmist Fe+DIPO/C, Fe+Phen/C ja Fe+Bipyrr/C korral 0,1 M HClO<sub>4</sub> lahuses.



Joonis 11. Piigi maksimaalse voolu sõltuvused laotuskiiruse ruutjuurest ja sisejoonisel piigi potentsiaali sõltuvused laotuskiiruse naturaallogaritmist Fe+DIPO/C, Fe+Phen/C ja Fe+Bipyrr/C korral 0,1 M KOH lahuses.



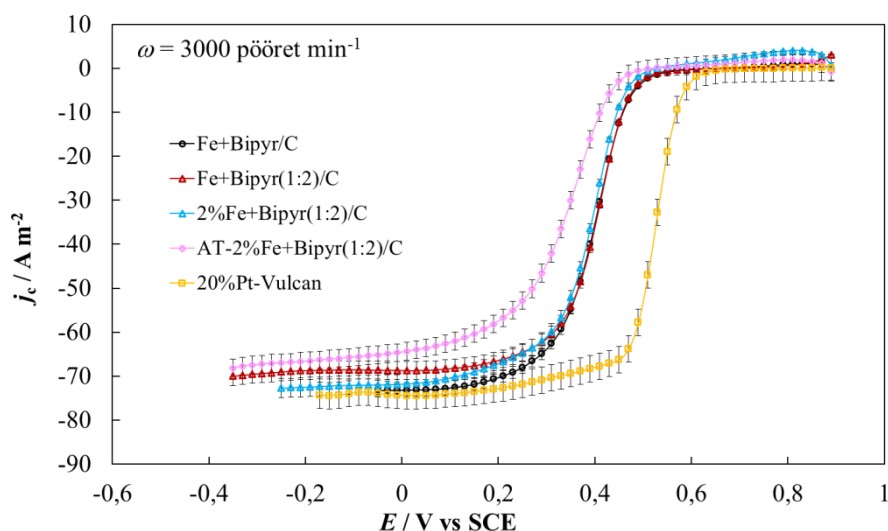
Joonis 12. Eripinna ja elektrokeemiliselt aktiivse pindala vaheline sõltuvus happelises ja aluselises keskkonnas.

3.2.2. Sünteesiparameetrite mõju Fe+Bipyr/C katalüsaatori aktiivsusele hapniku redutseerumise suhtes

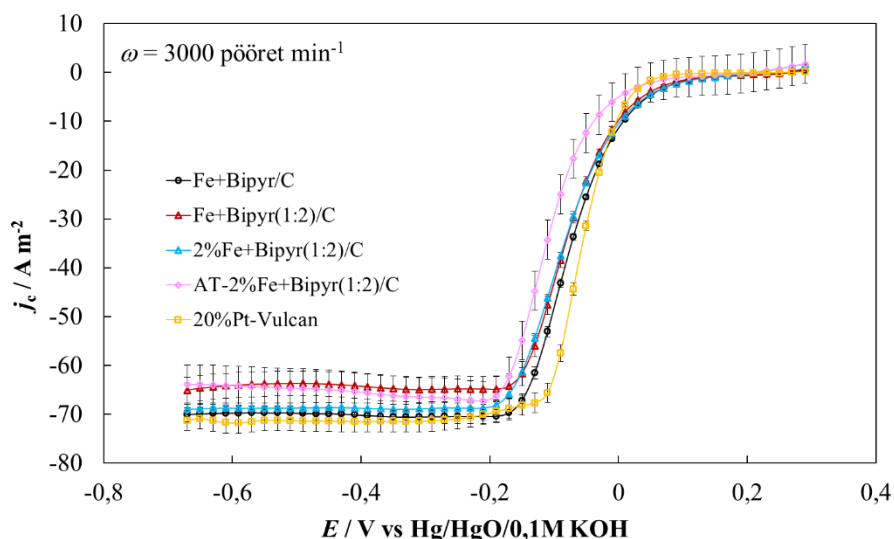
Elektrokeemiliste mõõtmiste tulemustest lähtuvalt uuriti kõige aktiivsemaks osutunud Fe+Bipyr/C katalüsaatori korral täiendavalt Fe ionide ja N-ligandi moolsuhte, raua sisalduse vähendamise ja järeltöötamise (materjali töödeldi 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses 90 °C juures 5 h ning seejärel kuumutati 800 °C juures argooni voolus 1,5 h) mõju materjali katalüütilisele ORR-i aktiivsusele. Võrdluseks uuriti ORR-i kommertsiaalset päritolu 20%Pt-VulcanXC72<sup>®</sup> (Fuel Cell Earth, edaspidi 20%Pt-Vulcan) katalüsaatoril.

Sünteesitud Fe+Bipyr/C katalüsaatorites määrati raua sisaldus ICP-MS meetodil. Raua massiprotsendiline sisaldus Fe+Bipyr(1:2)/C, 2%Fe+Bipyr(1:2)/C ja järeltöödeldud AT-2%Fe+Bipyr(1:2)/C katalüsaatoris oli vastavalt 7,07%, 1,89% ja 0,50%. See tähendab, et 2%Fe+Bipyr(1:2)/C korral oli raua sisaldus u 3 korda madalam kui Fe+Bipyr/C katalüsaatoris ning järeltöötlus vähendas raua sisaldust veelgi.

Pöörleva ketaselektroodi meetodil mõõdetud  $j_c, E$  sõltuvused elektroodi pöörlemiskiirusel 3000 pöoret min<sup>-1</sup> ja potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s<sup>-1</sup> on toodud joonistel 13 ja 14. Ilmneb, et Fe ionide ja Bipyr moolsuhte ning raua sisalduse muutus ei mõjuta oluliselt poollainepotentsiaali  $E_{1/2}$  väärtust (tabel 9). See tähendab, et kuigi materjali sünteesil kasutati oluliselt vähem lähteaineid (Fe soola ja/või 2,2'-bipüridiini), saadi võrreldava aktiivsusega materjalid nii aluselises kui ka happelises keskkonnas. Võib järeldada, et kõige ratsionaalsem oleks võimalikes rakendustes kasutada 2%Fe+Bipyr(1:2)/C katalüsaatorit.



Joonis 13. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalst  $O_2$ -ga küllastatud 0,1 M  $HClO_4$  lahuses ( $\omega = 3000$  pööret  $min^{-1}$  ja  $v = 10$  mV  $s^{-1}$ ).



Joonis 14. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalst  $O_2$ -ga küllastatud 0,1 M KOH lahuses ( $\omega = 3000$  pööret  $min^{-1}$  ja  $v = 10$  mV  $s^{-1}$ ).

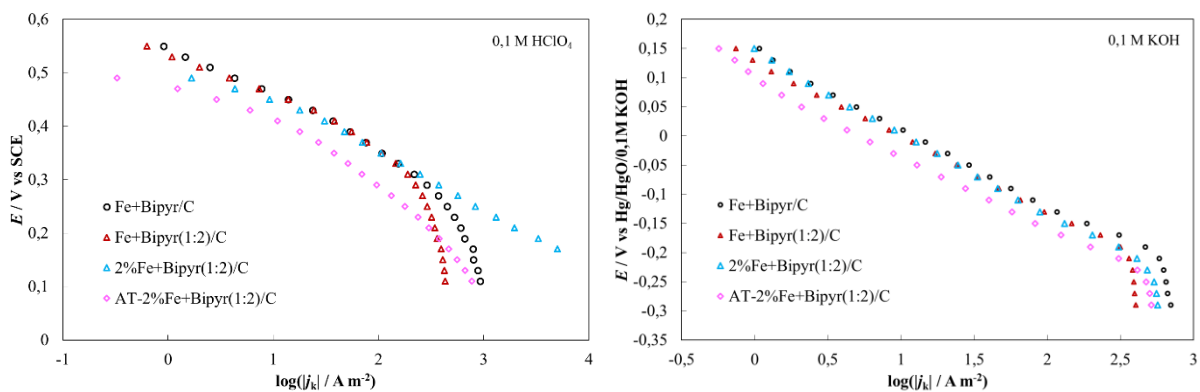
Võrreldes 2%Fe+Bipyr(1:2)/C ja kommertsiaalse 20%Pt-Vulcan korral saadud poollainepotentsiaali väärtuseid selgub, et aluselises keskkonnas on  $E_{1/2}$  väärtused ligilähedaselt võrdsed, kuid happelises keskkonnas  $\sim 130$  mV erinevad (tabel 9). Saadud tulemus on väga heas kooskõlas kirjanduses tooduga [6,7,71,82–84], näiteks Osmieri jt said Fe-N/C tüüpi materjalide korral ( $\omega = 900$  pööret  $min^{-1}$ ) aluselises keskkonnas (0,1 M KOH)  $E_{1/2}$  väärtusteks 0,81-0,88 V (vs RHE) ja Pt/C korral 0,89 V (vs RHE) ning happelises keskkonnas (0,5 M  $H_2SO_4$ ) vastavalt 0,71-0,82 V (vs RHE) Fe-N/C katalüsaatorite ja 0,87 V (vs RHE) Pt/C korral [71].

Tabel 9. Poollainepotentsiaali ( $E_{1/2}$ ) väärtused uuritud materjalide korral 0,1 M HClO<sub>4</sub> ja 0,1 M KOH lahuses.

Katalüsaator	0,1 M HClO <sub>4</sub>		0,1 M KOH	
	$E_{1/2}$		$E_{1/2}$	
	V vs SCE	V vs RHE	V vs Hg HgO  0,1M KOH	V vs RHE
Fe+Bipyr/C (ptk 3.1.)	0,40±0,01	0,71	-0,07±0,01	0,87
Fe+Bipyr(1:2)/C	0,40±0,02	0,71	-0,08±0,01	0,86
2%Fe+Bipyr(1:2)/C	0,39±0,02	0,71	-0,08±0,01	0,86
AT-2%Fe+Bipyr(1:2)/C	0,34±0,03	0,66	-0,11±0,02	0,83
20%Pt-Vulcan	0,52±0,03	0,84	-0,06±0,02	0,88

Järeltöödeldud 2%Fe+Bipyr(1:2)/C materjali (so AT-2%Fe+Bipyr(1:2)/C) korral on  $E_{1/2}$  väärtus nii happelises kui ka aluselises keskkonnas väiksem võrreldes töötlemata katalüsaatoriga. Järelikult vähendab materjali töötlemine happes ja selle teistkordne pürolüüs katalüsaatori ORR-i aktiivsust, mis võib olla tingitud nii raua sisalduse vähenemisest materjalis (1,89% enne ja 0,50% pärast järeltöötlust) kui ka teistkordse pürolüüsi mõjust katalüsaatori struktuurile [38].

Konstrueeritud Tafeli sõltuvused on esitatud joonisel 15. Leiti, et hapniku redutseerumise mehhanism kõigil uuritud Fe+Bipyr/C katalüsaatoritel on sama ega muutu raua sisalduse või Fe ja N-ligandi moolsuhte muutmisel ega järeltöötamise käigus ühe uuritava keskkonna piires.



Joonis 15. Tafeli sõltuvused Fe+Bipyr/C katalüsaatorite korral happelises ja aluselises keskkonnas.

Tsüklilistelt voltamperogrammidele leitud  $E_p$  ja  $j_p$  väärtused olid Fe+Bipyr/C, Fe+Bipyr(1:2)/C ja 2%Fe+Bipyr(1:2)/C korral võrdväärsed (tabel 10), mis kinnitab pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud tulemust, et sünteesiparameetrite varieerimine antud töös käsitletud piirides ei mõjuta oluliselt katalüsaatori aktiivsust ORR-i suhtes.

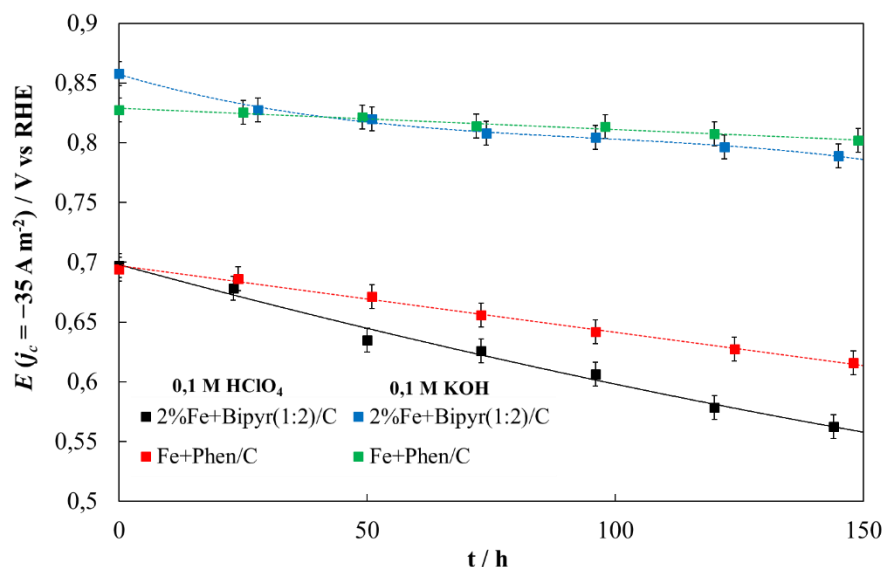
Tabel 10. Piigi maksimaalse voolutiheduse ( $j_p$ ) ja piigi potentsiaali ( $E_p$ ) väärtused.

Katalüsaator	0,1 M HClO <sub>4</sub>		0,1 M KOH	
	$j_p$ (A m <sup>-2</sup> ) $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$	$E_p$ (V) $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$	$j_p$ (A m <sup>-2</sup> ) $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$	$E_p$ (V) $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$
Fe+Bipyr/C (ptk 3.1.)	-12,8±0,4	0,42±0,02	-12,1±0,3	-0,05±0,02
Fe+Bipyr(1:2)/C	-12,2±0,4	0,41±0,02	-11,5±0,5	-0,05±0,02
2%Fe+Bipyr(1:2)/C	-13,9±0,5	0,41±0,02	-11,4±0,5	-0,05±0,02
AT-2%Fe+Bipyr(1:2)/C	-12,1±0,8	0,37±0,02	-11,9±1,4	-0,09±0,04
20%Pt-Vulcan	-15,1±0,8	0,53±0,02	-11,4±1,0	-0,03±0,02

### 3.2.3. Katalüsaatorite stabiilsus ajas happelises ja aluselises keskkonnas

Elektrokeemiliselt aktiivsemate ORR-i katalüsaatoritega, so 2%Fe+Bipyr(1:2)/C (ptk 3.2.2.) ja Fe+Phen/C (ptk 3.2.1.), viidi läbi nn stabiilsustest nii happelises kui ka aluselises keskkonnas. Stabiilsustest kestis ~150 h, mille vältel teostati katalüsaatori aktiivsuse hindamiseks elektrokeemilised mõõtmised O<sub>2</sub> ja Ar-ga küllastatud lahustes iga ~24 h järel. Mõõtmistevahelisel perioodil registreeriti tsüklilisi voltamperogramme Ar-ga küllastatud elektrolüüdi lahuses seisval elektroodil potentsiaali laotuskiirusel 1 mV s<sup>-1</sup>, happelises keskkonnas potentsiaalide vahemikus 0,21–1,23 V vs RHE ja aluselises keskkonnas 0,19–1,25 V vs RHE.

Stabiilsustesti vältel vähenesid voolutiheduse absoluutväärtused nii segakineetika kui ka difusiooni protsesside poolt limiteeritud alas mõlema katalüsaatori korral. Potentsiaali  $E$  muutus ajas kindlal voolutiheduse väärtusel ( $j_c = -35 \text{ A m}^{-2}$ ) on toodud joonisel 16. 2%Fe+Bipyr(1:2)/C materjali korral vähenes selle aktiivsus ORR-i suhtes (mõõdetuna kindlale voolutiheduse väärtusele vastava potentsiaali muutusena ajaühikus) ~0,9 mV h<sup>-1</sup> happelises ja ~0,5 mV h<sup>-1</sup> aluselises, Fe+Phen/C korral aga vastavalt ~0,5 mV h<sup>-1</sup> happelises ja ~0,2 mV h<sup>-1</sup> aluselises keskkonnas. Järeldub, et Fe+Phen/C on elektrokeemiliselt püsivam mõlemas uuritud elektrolüüdi lahuses. Samuti ilmneb, et mõlema materjali korral on aktiivsuse vähenemine happelises keskkonnas oluliselt kiirem, viidates nende materjalide paremale stabiilsusele aluselises keskkonnas.



Joonis 16. Elektroodi potentsiaali ( $E$ ) muutus ajas voolutihedusel  $j_c = -35 \text{ A m}^{-2}$ .

Fe-N/C katalüsaatorite ebastabiilsust, so aktiivsuse vähenemist ajas, on kirjanduses põhjendatud a) raua osakeste võimaliku lahustumisega happelises keskkonnas, b) vesinikperoksiidi toimel degradeerunud aktiivsete tsentritega, c) aktiivtsentrite protoneerumise ja sellele järgneva aniooni adsorptsiooniga, d) süsinikmaatriksi korrosiooniga ja e) lämmastiku aatomite või raua osakeste oksüdeerumisega [19,85]. On võimalik, et uuritud materjalide korral on raua osakeste lahustumisest ja/või aktiivtsentrite protoneerumisest tingitud aktiivsuse oluliselt suurem vähenemine just happelises keskkonnas. Aktiivsuse vähenemise põhjuseks võib olla ka osaline süsiniku korrosioon. On leitud, et kõrgetel potentsiaalidel tsüklerimine, so kuni 1,5 V vs RHE, põhjustab Fe-N/C katalüsaatorite aktiivsuse langust süsiniku korrosiooni tõttu [44,86], kuid see võib mõju avaldada ka madalamatel potentsiaalidel [87]. Suurem süsiniku grafitiseerituse aste tõstab materjali vastupidavust korrosiooni suhtes [44], mis selgitab Fe+Phen/C materjali paremat stabiilsust võrreldes 2%Fe+Bipy(1:2)/C katalüsaatoriga.

Sarnaselt antud töö tulemustele, täheldasid Singh jt Fe-N/C tüüpi katalüsaatori aktiivsuse vähenemist nn kiirendatud stabiilsustesti käigus, kus tsükleeriti elektroodi O<sub>2</sub>-ga küllastatud 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses 1,2 V suuruses potentsiaaliaknas laotuskiirusel 100 mV s<sup>-1</sup> ja aktiivsuse hindamiseks vajalikud elektrokeemilised mõõtmised teostati 100, 500 ja 1000 tsükli järel. Aktiivsuse vähenemist põhjendati raua osakeste lahustumisega ja süsinikmaterjali korrosiooniga. [19] 2%Fe+Bipy(1:2)/C ja Fe+Phen/C korral saadud aktiivsuse vähenemine ajas on võrreldes kirjanduses leitudga küllaltki aeglane [88–90], näiteks Li jt leidsid, et Fe-N/C tüüpi katalüsaatori korral vähenes ORR-i aktiivsus happelises keskkonnas ~3,4 mV h<sup>-1</sup> [88].

Hu jt leidsid, et katalüsaatori korral, mille struktuuris esinesid grafiitse süsinikuga kaetud Fe osakesed, vähenes aktiivsus u 140 h kestnud katse jooksul happelises keskkonnas  $\sim 0,5 \text{ mV h}^{-1}$  [91], sarnaselt antud töös uuritud Fe+Phen/C katalüsaatorile. Samuti on ka kirjanduses leitud, et Fe-N/C tüüpi katalüsaatorite korral on happelises keskkonnas elektrokeemilise aktiivsuse vähenemine kiirem kui aluselises keskkonnas [5,89].

Nii materjalide katalüütiline aktiivsus kui ka ajaline stabiilsus sõltuvad oluliselt sünteesitingimustest, näiteks sünteesitemperatuuri tõstmine muudab materjali üldjuhul stabiilsemaks, kuna kõrgemal sünteesitemperatuuril on soodustatud grafiitse süsiniku kihi moodustumine ümber metalli nanoosakeste. Samas võib materjali osaline grafitiseerumine vähendada selle katalüütilist ORR-i aktiivsust. [1,92] Käesoleva uurimistöö tulemused kinnitavad väidet, et kõrge elektrokeemilise aktiivsusega katalüsaator ei pruugi olla ajas stabiilne [1]. Seetõttu tuleks leida kompromiss aktiivsuse ja stabiilsuse vahel optimeerides katalüsaatorite sünteesitingimusi.

Fe+Phen/C materjal on küll algselt võrreldava või madalama katalüütilise aktiivsusega kui 2%Fe+Bipyr(1:2)/C, kuid stabiilsem nii aluselises kui ka happelises lahuses. Seega leiti, et uuritud materjalidest on Fe+Phen/C parima stabiilsuse ja aktiivsuse suhtega katalüsaator. Fe+Phen/C parem stabiilsus on tõenäoliselt tingitud materjali suuremast grafitiseerituse astmest, mida kinnitab TEM meetod (ptk 3.1., joonis 3a,b). Kuna on leitud, et sünteesitemperatuuri tõstmine tõstab süsiniku grafitiseerituse astet [1,92], võiks edaspidi sünteesida Fe-N/C tüüpi katalüsaatorit kõrgemal temperatuuril, nt 900 °C juures, ja uurida sünteesitemperatuuri mõju katalüsaatori ORR-i elektrokeemilisele aktiivsusele ja stabiilsusele.



## Kokkuvõte

Antud töös sünteesiti kaheksa Fe-N/C tüüpi ORR-i katalüsaatorit, kasutades lähteainetena  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -i, viit lämmastikku sisaldavat orgaanilist ühendit ehk nn N-ligandi (uurea (Urea), etüleendiamiintetraäädikhappe dinaatriumsool (EDTA), 1,10-fenantroliin (Phen), 2,2'-bipüridiin (Bipyr) ja 1,2-di(1H-imidasool-1-üül)-2-propanool (DIPO)) ja süsinikkandjana ränikarbiidset päritolu süsinikmaterjali. Sünteesiprotsess nägi ette suspensiooni valmistamist lähteainetest, selle kuivatamist ja saadud pulbri pürolüüsi Ar keskkonnas 800 °C juures 1,5 h jooksul. Uuriti nii kasutatud N-ligandi kui ka sünteesiparameetrite (raua sisaldus, Fe ja N-ligandi moolsuhe ning järeltöötlus) mõju saadud katalüsaatori ORR-i aktiivsusele, lisaks aktiivsemate katalüsaatorite ajalise stabiilsust.

Leiti, et antud meetodil sünteesitud katalüsaatorite ORR-i aktiivsus sõltub oluliselt kasutatud N-ligandist nii happelises kui ka aluselises keskkonnas. DIPO, Phen ja Bipyr kasutamisel N-ligandina saadi kõige aktiivsemad ORR-i katalüsaatorid, mille põhjuseks võib olla nende struktuurist XPS meetodil tuvastatud lämmastiku aatomid. Urea ja EDTA kasutamisel saadud materjali struktuuris lämmastikku ei tuvastatud ja saadud materjalide ORR aktiivsus oli oluliselt madalam. Kõige aktiivsemaks osutus Fe+Bipyr/C materjal.

Sünteesiparameetrite mõju katalüsaatori aktiivsusele uuriti kõige aktiivsemaks osutunud Fe+Bipyr/C korral. Selgus, et järeltöötlus vähendas saadud materjali ORR-i aktiivsust. Seevastu Fe ionide ja Bipyr moolsuhte vähendamine 1:3-lt 1:2-le, samuti raua sisalduse ~3-kordne vähenemine ei mõjutanud uuritud katalüsaatori ORR-i aktiivsust. Seega on võimalik oluliselt väiksema koguse lähteainetega saada samaväärse ORR-i aktiivsusega katalüsaator (2%Fe+Bipyr(1:2)/C), kusjuures saadud katalüsaatori ORR-i aktiivsus on aluselises keskkonnas võrreldav kommertsiaalse 20%Pt-Vulcan materjaliga.

2%Fe+Bipyr(1:2)/C ning sellele aktiivsusele järgneva Fe+Phen/C katalüsaatori korral uuriti nende stabiilsust ~150 h kestnud stabiilsustestil happelises ja aluselises keskkonnas. Ilmnes, et Fe+Phen/C oli mõlemas keskkonnas oluliselt stabiilsem võrreldes 2%Fe+Bipyr(1:2)/C-ga, mis on ilmselt tingitud suuremast grafitiseerituse astmest (tuvastatud TEM analüüsil). Pärast u 150 h kestnud stabiilsustesti oli Fe+Phen/C aktiivsem, kui algselt kõrgema ORR-i aktiivsusega 2%Fe+Bipyr(1:2)/C. Seega, Fe+Phen/C on uuritud materjalidest parima aktiivsuse ja stabiilsuse suhtega katalüsaator.

## Summary

In this work, eight Fe-N/C type ORR catalysts were synthesized using  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  as the Fe precursor, various nitrogen containing organic compounds as N precursors (urea (Urea), ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (EDTA), 1,3-di(1H-imidazol-1-yl)-2-propanol (DIPO), 1,10-phenanthroline (Phen) and 2,2'-bipyridine (Bipyr)) and silicon carbide derived carbon as the carbon support. To synthesize studied catalysts, precursors and carbon support were mixed into a slurry, dried and pyrolyzed at 800 °C in Ar for 1.5 h. The effect of the N precursor used as well as synthesis parameters (Fe content, Fe:N-precursor molar ratio and acid treatment together with following pyrolysis step) on catalysts' ORR activity was investigated. Additionally, the time stability of the most active catalysts was studied.

According to the results, the ORR activity of studied catalysts in both acid and alkaline solution strongly depends on the N precursor used. Catalysts obtained from DIPO, Phen and Bipyr showed the highest ORR activity, possibly due to the nitrogen content detected by XPS. No nitrogen was detected in catalysts obtained from Urea and EDTA, which also had lower ORR activity. The most active catalyst, Fe+Bipyr/C, was synthesized using Bipyr as N precursor.

The ORR activity dependence on synthesis parameters was studied for the most active Fe+Bipyr/C catalyst. The additional acid treatment step decreased the ORR activity of obtained catalyst. However, decreasing the Fe:N-precursor molar ratio from 1:3 to 1:2 nor reducing the Fe content about 3 times had an effect on the ORR activity of obtained catalyst. Hence, a catalyst with comparable ORR activity (2%Fe+Bipyr(1:2)/C) was obtained at much lower precursor quantities. Importantly, the ORR activity of the 2%Fe+Bipyr(1:2)/C catalyst in alkaline solution was comparable with commercial 20%Pt-Vulcan catalyst.

The stability of the 2%Fe+Bipyr(1:2)/C and Fe+Phen/C catalysts was tested during ~150 h stability test in both acid and alkaline solutions. Fe+Phen/C proved to be more stable in both, possibly due to the higher carbon graphitization level seen on TEM images. In fact, the dissolution of Fe particles covered with graphitized carbon is hindered, also higher graphitization level prohibits the carbon corrosion. Thus, after ~150 h of stability testing the Fe+Phen/C catalyst showed higher ORR activity compared to the initially more active 2%Fe+Bipyr(1:2)/C catalyst. In conclusion, Fe+Phen/C turned out to be the best ORR catalyst in terms of the activity and stability.

## Tänuõnad

Töö autor soovib tänada oma juhendajaid PhD Eneli Härki ja PhD Rutha Jägerit, pürolüüsi läbiviimisel abiks olnud ja ränikarbiidse süsiniku sünteesinud PhD Indrek Tallot ja MSc Ester Teed, lähteainetega varustanud PhD Erika Jüriado, PhD Anneli Kruve ja dotsent Uno Mäeorgu, N<sub>2</sub> sorptsiooni mõõtmisteks koolitanud PhD Heisi Kurigit, XPS mõõtmised teostanud ja tulemuste analüüsil abiks olnud PhD Urmas Joosti, TEM mõõtmised teostanud PhD Krišjānis Šmitsi Läti Ülikoolist, ICP-MS mõõtmised teostanud MSc Päärn Paistet ja professor Kalle Kirsimäed ning alati nõu ja jõuga abiks olnud MSc Rasmus Palmi, dotsent Uno Mäeorgu ja professor Enn Lusti.

Tööd rahastati järgmistest finantsallikatest: teaduse tippkeskus TK141 „Uudsed materjalid ja kõrgtehnoloogilised seadmed energia salvestamise ja muundamise süsteemidele“, Euroopa Regionaalarengu Fondi projekt „Nanomaterjalid – uuringud ja rakendused“ (NAMUR) ja institutsionaalne uurimistoetus IUT20-13.

## Kasutatud kirjandus

- [1] Bezerra, C. W. B.; Zhang, L.; Lee, K.; Liu, H.; Marques, A. L. B.; Marques, E. P.; Wang, H.; Zhang, J. A review of Fe–N/C and Co–N/C catalysts for the oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*. **2008**, *53*, 4937–4951.
- [2] Steele, B. C. H.; Heinzel, A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*. **2001**, *414*, 345–352.
- [3] Gasteiger, H. A.; Kocha, S. S.; Sompalli, B.; Wagner, F. T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *56*, 9–35.
- [4] Shao, Y.; Liu, J.; Wang, Y.; Lin, Y. Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 46–59.
- [5] Parvez, K.; Yang, S.; Hernandez, Y.; Winter, A.; Turchanin, A.; Feng, X.; Müllen, K. Nitrogen-Doped Graphene and Its Iron-Based Composite As Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *ACS Nano*. **2012**, *6*, 9541–9550.
- [6] Roncaroli, F.; Dal Molin, E. S.; Viva, F. A.; Bruno, M. M.; Halac, E. B. Cobalt and Iron Complexes with N-heterocyclic Ligands as Pyrolysis Precursors for Oxygen Reduction Catalysts. *Electrochimica Acta*. **2015**, *174*, 66–77.
- [7] Liu, Y.-L.; Xu, X.-Y.; Sun, P.-C.; Chen, T.-H. N-doped porous carbon nanosheets with embedded iron carbide nanoparticles for oxygen reduction reaction in acidic media. *Int. J. Hydrog. Energy*. **2015**, *40*, 4531–4539.
- [8] Feng, L.; Yan, Y.; Chen, Y.; Wang, L. Nitrogen-doped carbon nanotubes as efficient and durable metal-free cathodic catalysts for oxygen reduction in microbial fuel cells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1892–1899.
- [9] Gong, K.; Du, F.; Xia, Z.; Durstock, M.; Dai, L. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Science*. **2009**, *323*, 760–764.
- [10] Ferrero, G. A.; Fuertes, A. B.; Sevilla, M.; Titirici, M.-M. Efficient metal-free N-doped mesoporous carbon catalysts for ORR by a template-free approach. *Carbon*. **2016**, *106*, 179–187.
- [11] Bayram, E.; Yilmaz, G.; Mukerjee, S. A solution-based procedure for synthesis of nitrogen doped graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reactions in acidic and alkaline electrolytes. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *192*, 26–34.
- [12] Merzougui, B.; Bukola, S.; Zaffou, R. Further Understanding of Nitrogen-Doped Carbon Catalytic Property towards Oxygen Reduction Reaction (ORR). *Mater. Today Proc.* **2016**, *3*, 691–695.
- [13] Heo, K. C.; Nahm, K. S.; Lee, S.-H.; Kim, P. Heat-treated 2,2'-bipyridine iron complex supported on polypyrrole-coated carbon for oxygen reduction reaction. *J. Ind. Eng. Chem.* **2011**, *17*, 304–309.
- [14] *Fuel Cell Handbook*; 7th ed.; U.S. Department of Energy: USA, 2004.
- [15] U.S. Department of Energy. *Comparison of Fuel Cell Technologies*; <https://energy.gov/eere/fuelcells/comparison-fuel-cell-technologies> viimati uuendatud 18.03.2017.
- [16] Rayment, C.; Sherwin, S. *Introduction to fuel cell technology*; University of Notre Dame, 2003; Vol. 46556.
- [17] Ge, X.; Sumboja, A.; Wu, D.; An, T.; Li, B.; Goh, F. W. T.; Hor, T. S. A.; Zong, Y.; Liu, Z. Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4643–4667.
- [18] Wu, G.; Santandreu, A.; Kellogg, W.; Gupta, S.; Ogoke, O.; Zhang, H.; Wang, H.-L.; Dai, L. Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition. *Nano Energy*. **2015**, *29*, 83–110.
- [19] Singh, D.; Tian, J.; Mamtani, K.; King, J.; Miller, J. T.; Ozkan, U. S. A comparison of N-containing carbon nanostructures (CN<sub>x</sub>) and N-coordinated iron–carbon catalysts (FeNC) for the oxygen reduction reaction in acidic media. *J. Catal.* **2014**, *317*, 30–43.
- [20] Masa, J.; Xia, W.; Muhler, M.; Schuhmann, W. On the Role of Metals in Nitrogen-Doped Carbon Electrocatalysts for Oxygen Reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10102–10120.

- [21] Wei, Q.; Tong, X.; Zhang, G.; Qiao, J.; Gong, Q.; Sun, S. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube and Graphene Materials for Oxygen Reduction Reactions. *Catalysts*. **2015**, *5*, 1574–1602.
- [22] Kanninen, P.; Borghei, M.; Sorsa, O.; Pohjalainen, E.; Kauppinen, E. I.; Ruiz, V.; Kallio, T. Highly efficient cathode catalyst layer based on nitrogen-doped carbon nanotubes for the alkaline direct methanol fuel cell. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *156–157*, 341–349.
- [23] Wang, H.; Maiyalagan, T.; Wang, X. Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 781–794.
- [24] Jia, Q.; Ramaswamy, N.; Tylus, U.; Strickland, K.; Li, J.; Serov, A.; Artyushkova, K.; Atanassov, P.; Anibal, J.; Gumeci, C.; Barton, S. C.; Sougrati, M.-T.; Jaouen, F.; Halevi, B.; Mukerjee, S. Spectroscopic insights into the nature of active sites in iron–nitrogen–carbon electrocatalysts for oxygen reduction in acid. *Nano Energy*. **2016**, *29*, 65–82.
- [25] Lefèvre, M.; Proietti, E.; Jaouen, F.; Dodelet, J.-P. Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Science*. **2009**, *324*, 71–74.
- [26] Sahraie, N. R.; Kramm, U. I.; Steinberg, J.; Zhang, Y.; Thomas, A.; Reier, T.; Paraknowitsch, J.-P.; Strasser, P. Quantifying the density and utilization of active sites in non-precious metal oxygen electroreduction catalysts. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8618.
- [27] Jia, Q.; Ramaswamy, N.; Hafiz, H.; Tylus, U.; Strickland, K.; Wu, G.; Barbiellini, B.; Bansil, A.; Holby, E. F.; Zelenay, P.; Mukerjee, S. Experimental Observation of Redox-Induced Fe–N Switching Behavior as a Determinant Role for Oxygen Reduction Activity. *ACS Nano*. **2015**, *9*, 12496–12505.
- [28] Bron, M.; Fiechter, S.; Hilgendorff, M.; Bogdanoff, P. Catalysts for oxygen reduction from heat-treated carbon-supported iron phenantroline complexes. *J. Appl. Electrochem.* **2002**, *32*, 211–216.
- [29] Bezerra, C. W. B.; Zhang, L.; Lee, K.; Liu, H.; Zhang, J.; Shi, Z.; Marques, A. L. B.; Marques, E. P.; Wu, S.; Zhang, J. Novel carbon-supported Fe-N electrocatalysts synthesized through heat treatment of iron tripyridyl triazine complexes for the PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*. **2008**, *53*, 7703–7710.
- [30] Liu, G.; Li, X.; Ganesan, P.; Popov, B. N. Development of non-precious metal oxygen-reduction catalysts for PEM fuel cells based on N-doped ordered porous carbon. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *93*, 156–165.
- [31] Zitolo, A.; Goellner, V.; Armel, V.; Sougrati, M.-T.; Mineva, T.; Stievano, L.; Fonda, E.; Jaouen, F. Identification of catalytic sites for oxygen reduction in iron- and nitrogen-doped graphene materials. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 937–942.
- [32] Proietti, E.; Jaouen, F.; Lefèvre, M.; Larouche, N.; Tian, J.; Herranz, J.; Dodelet, J.-P. Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 416.
- [33] Ramaswamy, N.; Mukerjee, S. Fundamental Mechanistic Understanding of Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Pt and Non-Pt Surfaces: Acid versus Alkaline Media. *Adv. Phys. Chem.* **2012**.
- [34] Dodelet, J.-P. Oxygen reduction in PEM fuel cell conditions: heat-treated non-precious metal-N4 macrocycles and beyond. *N4-Macrocyclic Metal Complexes*; Springer, 2006; pp. 83–147.
- [35] Ziegelbauer, J. M.; Olson, T. S.; Pylypenko, S.; Alamgir, F.; Jaye, C.; Atanassov, P.; Mukerjee, S. Direct Spectroscopic Observation of the Structural Origin of Peroxide Generation from Co-Based Pyrolyzed Porphyrins for ORR Applications. *J. Phys. Chem. C*. **2008**, *112*, 8839–8849.
- [36] Artyushkova, K.; Serov, A.; Rojas-Carbonell, S.; Atanassov, P. Chemistry of Multitudinous Active Sites for Oxygen Reduction Reaction in Transition Metal–Nitrogen–Carbon Electrocatalysts. *J. Phys. Chem. C*. **2015**, *119*, 25917–25928.
- [37] Artyushkova, K.; Kiefer, B.; Halevi, B.; Knop-Gericke, A.; Schlogl, R.; Atanassov, P. Density functional theory calculations of XPS binding energy shift for nitrogen-containing graphene-like structures. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2539–2541.
- [38] Kramm, U. I.; Herranz, J.; Larouche, N.; Arruda, T. M.; Lefèvre, M.; Jaouen, F.; Bogdanoff, P.; Fiechter, S.; Abs-Wurmbach, I.; Mukerjee, S.; Dodelet, J.-P. Structure of the catalytic sites in Fe/N/C-catalysts for O<sub>2</sub>-reduction in PEM fuel cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11673.

- [39] Holby, E. F.; Taylor, C. D. Activity of N-coordinated multi-metal-atom active site structures for Pt-free oxygen reduction reaction catalysis: Role of \*OH ligands. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9286.
- [40] Tylus, U.; Jia, Q.; Strickland, K.; Ramaswamy, N.; Serov, A.; Atanassov, P.; Mukerjee, S. Elucidating Oxygen Reduction Active Sites in Pyrolyzed Metal–Nitrogen Coordinated Non-Precious-Metal Electrocatalyst Systems. *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces.* **2014**, *118*, 8999–9008.
- [41] Olson, T. S.; Pylypenko, S.; Fulghum, J. E.; Atanassov, P. Bifunctional Oxygen Reduction Reaction Mechanism on Non-Platinum Catalysts Derived from Pyrolyzed Porphyrins. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B54–B63.
- [42] Wan, K.; Yu, Z.; Li, X.; Liu, M.; Yang, G.; Piao, J.; Liang, Z. pH Effect on Electrochemistry of Nitrogen-Doped Carbon Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4325–4332.
- [43] Rauf, M.; Zhao, Y.-D.; Wang, Y.-C.; Zheng, Y.-P.; Chen, C.; Yang, X.-D.; Zhou, Z.-Y.; Sun, S.-G. Insight into the different ORR catalytic activity of Fe/N/C between acidic and alkaline media: Protonation of pyridinic nitrogen. *Electrochem. Commun.* **2016**, *73*, 71–74.
- [44] Strickland, K.; Miner, E.; Jia, Q.; Tylus, U.; Ramaswamy, N.; Liang, W.; Sougrati, M.-T.; Jaouen, F.; Mukerjee, S. Highly active oxygen reduction non-platinum group metal electrocatalyst without direct metal–nitrogen coordination. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7343.
- [45] *Rotating electrode methods and oxygen reduction electrocatalysts*; Xing, W.; Yin, G.; Zhang, J., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2014.
- [46] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*; 2nd ed.; Wiley: New York, 2001.
- [47] Wang, J.; John Wiley & Sons, I. *Analytical Electrochemistry*; Wiley: New York, 2000.
- [48] Brownson, D. A. C.; Banks, C. E. Interpreting Electrochemistry. *The Handbook of Graphene Electrochemistry*; Springer London, 2014; pp. 23–77.
- [49] Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*; Particle Technology Series; Springer Netherlands: Dordrecht, 2004.
- [50] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. a. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Wiley: Weinheim, 2008; pp. 1217–1230.
- [51] Landers, J.; Gor, G. Y.; Neimark, A. V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *437*, 3–32.
- [52] Watts, J. F.; Wolstenholme, J. Electron Spectroscopy: Some Basic Concepts. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*; Wiley: Chichester, 2003; pp. 1–15.
- [53] Ma, H.; Shieh, K.-J.; Qiao, T. X.; Cherng, S. Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). *Nat. Sci.* **2006**, *4*, 14–22.
- [54] Thomas, R. *Practical guide to ICP-MS*; Marcel Dekker: New York, 2004.
- [55] Tee, E.; Tallo, I.; Kurig, H.; Thomberg, T.; Jänes, A.; Lust, E. Electrochimica Acta Huge enhancement of energy storage capacity and power density of supercapacitors based on the carbon dioxide activated microporous. *Electrochimica Acta.* **2015**, *161*, 364–370.
- [56] Kasatkin, P. E.; Jäger, R.; Härk, E.; Teppor, P.; Tallo, I.; Joost, U.; Šmits, K.; Kanarbik, R.; Lust, E. Fe-N/C catalysts for oxygen reduction based on silicon carbide derived carbon. *Electrochem. Commun.* **2017**, *80*, 33–38.
- [57] Qiu, Y.; Gao, L. Metal-Urea Complex—A Precursor to Metal Nitrides. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *87*, 352–357.
- [58] Ibrahim, O. B.; Moamen, S. R.; Mahmoud, S. I.; AL-Majthoub, M. M. Chemical Studies on the Uses of Urea Complexes to Synthesize Compounds Having Electrical and Biological Applications. *Int. J. Mater. Sci.* **2012**, *2*, 67–82.
- [59] Wang, L.; Liang, P.; Zhang, J.; Huang, X. Activity and stability of pyrolyzed iron ethylenediaminetetraacetic acid as cathode catalyst in microbial fuel cells. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 5093–5097.
- [60] Ikram, M.; Rehman, S.; Faiz, A.; others. Synthesis, characterization and antimicrobial studies of transition metal complexes of imidazole derivative. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **2010**, *24*, 201–207.

- [61] Jäger, R.; Härk, E.; Kasatkin, P. E.; Lust, E. Investigation of a Carbon-Supported Pt Electrode for Oxygen Reduction Reaction in 0.1M KOH Aqueous Solution. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, F861–F867.
- [62] Jäger, R.; Kasatkin, P. E.; Härk, E.; Lust, E. Oxygen reduction on molybdenum carbide derived micromesoporous carbon electrode in alkaline solution. *Electrochem. Commun.* **2013**, *35*, 97–99.
- [63] Varnell, J. A.; Tse, E. C. M.; Schulz, C. E.; Fister, T. T.; Haasch, R. T.; Timoshenko, J.; Frenkel, A. I.; Gewirth, A. A. Identification of carbon-encapsulated iron nanoparticles as active species in non-precious metal oxygen reduction catalysts. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12582.
- [64] Härk, E.; Jäger, R.; Lust, E. Effect of Platinum Nanoparticle Loading on Oxygen Reduction at a Pt Nanocluster-Activated Microporous–Mesoporous Carbon Support. *Electrocatalysis.* **2015**, *6*, 242–254.
- [65] Jäger, R.; Härk, E.; Steinberg, V.; Lust, E. Influence of Temperature on the Oxygen Electroreduction Activity at Micro-Mesoporous Carbon Support. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, F284–F290.
- [66] Kasatkin, P. E.; Härk, E.; Jäger, R.; Lust, E. Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution: Influence of Catalyst Loading and Carbon Support Characteristics. *ECS Trans.* **2015**, *64*, 115–123.
- [67] Wang, C.; Ma, L.; Liao, L.; Bai, S.; Long, R.; Zuo, M.; Xiong, Y. A unique platinum-graphene hybrid structure for high activity and durability in oxygen reduction reaction. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2580.
- [68] Pasti, I. A.; Gavrilov, N. M.; Mentus, S. V. Potentiodynamic investigation of oxygen reduction reaction on polycrystalline platinum surface in acidic solutions: The effect of the polarization rate on the kinetic parameters. *Int J Electrochem Sci.* **2012**, *7*, 11076–11090.
- [69] Meng, H.; Jaouen, F.; Proietti, E.; Lefèvre, M.; Dodelet, J.-P. pH-effect on oxygen reduction activity of Fe-based electro-catalysts. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1986–1989.
- [70] Jiang, W.-J.; Gu, L.; Li, L.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Zhang, L.-J.; Wang, J.-Q.; Hu, J.-S.; Wei, Z.; Wan, L.-J. Understanding the High Activity of Fe–N–C Electrocatalysts in Oxygen Reduction: Fe/Fe<sub>3</sub>C Nanoparticles Boost the Activity of Fe–N<sub>x</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3570–3578.
- [71] Osmieri, L.; Escudero-Cid, R.; Armandi, M.; Monteverde Videla, A. H. A.; García Fierro, J. L.; Ocón, P.; Specchia, S. Fe-N/C catalysts for oxygen reduction reaction supported on different carbonaceous materials. Performance in acidic and alkaline direct alcohol fuel cells. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *205*, 637–653.
- [72] Osmieri, L.; Escudero-Cid, R.; Monteverde Videla, A. H. A.; Ocón, P.; Specchia, S. Performance of a Fe-N-C catalyst for the oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cell: Cathode formulation optimization and short-term durability. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *201*, 253–265.
- [73] Stamenković, V.; Schmidt, T. J.; Ross, P. N.; Marković, N. M. Surface segregation effects in electrocatalysis: kinetics of oxygen reduction reaction on polycrystalline Pt<sub>3</sub>Ni alloy surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554–555*, 191–199.
- [74] Rojas-Carbonell, S.; Santoro, C.; Serov, A.; Atanassov, P. Transition metal-nitrogen-carbon catalysts for oxygen reduction reaction in neutral electrolyte. *Electrochem. Commun.* **2017**, *75*, 38–42.
- [75] Lopes, T.; Kucernak, A.; Malko, D.; Ticianelli, E. A. Mechanistic Insights into the Oxygen Reduction Reaction on Metal–N–C Electrocatalysts under Fuel Cell Conditions. *ChemElectroChem.* **2016**, *3*, 1580–1590.
- [76] Chen, C.; Zhang, X.; Zhou, Z.-Y.; Yang, X.-D.; Zhang, X.-S.; Sun, S.-G. Highly active Fe, N co-doped graphene nanoribbon/carbon nanotube composite catalyst for oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta.* **2016**, *222*, 1922–1930.
- [77] He, Q.; Yang, X.; He, R.; Bueno-López, A.; Miller, H.; Ren, X.; Yang, W.; Koel, B. E. Electrochemical and spectroscopic study of novel Cu and Fe-based catalysts for oxygen reduction in alkaline media. *J. Power Sources.* **2012**, *213*, 169–179.
- [78] Jaouen, F.; Herranz, J.; Lefèvre, M.; Dodelet, J.-P.; Kramm, U. I.; Herrmann, I.; Bogdanoff, P.; Maruyama, J.; Nagaoka, T.; Garsuch, A.; Dahn, J. R.; Olson, T.; Pylypenko, S.; Atanassov, P.;

- Ustinov, E. A. Cross-Laboratory Experimental Study of Non-Noble-Metal Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2009**, *1*, 1623–1639.
- [79] Jaouen, F.; Proietti, E.; Lefèvre, M.; Chenitz, R.; Dodelet, J.-P.; Wu, G.; Chung, H. T.; Johnston, C. M.; Zelenay, P. Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuelcells. *Energy Env. Sci*. **2011**, *4*, 114–130.
- [80] Domínguez, C.; Pérez-Alonso, F. J.; Salam, M. A.; Al-Thabaiti, S. A.; Peña, M. A.; Barrio, L.; Rojas, S. Effect of the N content of Fe/N/graphene catalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline media. *J Mater Chem A*. **2015**, *3*, 24487–24494.
- [81] Domínguez, C.; Pérez-Alonso, F. J.; Gómez de la Fuente, J. L.; Al-Thabaiti, S. A.; Basahel, S. N.; Alyoubi, A. O.; Alshehri, A. A.; Peña, M. A.; Rojas, S. Influence of the electrolyte for the oxygen reduction reaction with Fe/N/C and Fe/N/CNT electrocatalysts. *J. Power Sources*. **2014**, *271*, 87–96.
- [82] Lin, L.; Zhu, Q.; Xu, A.-W. Noble-Metal-Free Fe–N/C Catalyst for Highly Efficient Oxygen Reduction Reaction under Both Alkaline and Acidic Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11027–11033.
- [83] Liu, B.; Dai, W.; Liang, Z.; Ye, J.; Ouyang, L. Fe/N/C carbon nanotubes with high nitrogen content as effective non-precious catalyst for oxygen reduction reaction in alkaline medium. *Int. J. Hydrog. Energy*. **2016**.
- [84] Gu, L.; Jiang, L.; Li, X.; Jin, J.; Wang, J.; Sun, G. A Fe-N-C catalyst with highly dispersed iron in carbon for oxygen reduction reaction and its application in direct methanol fuel cells. *Chin. J. Catal.* **2016**, *37*, 539–548.
- [85] Banham, D.; Ye, S.; Pei, K.; Ozaki, J.; Kishimoto, T.; Imashiro, Y. A review of the stability and durability of non-precious metal catalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*. **2015**, *285*, 334–348.
- [86] Goellner, V.; Baldizzone, C.; Schuppert, A.; Sougrati, M. T.; Mayrhofer, K.; Jaouen, F. Degradation of Fe/N/C catalysts upon high polarization in acid medium. *Phys Chem Chem Phys*. **2014**, *16*, 18454–18462.
- [87] Choo, H.-S.; Kinumoto, T.; Nose, M.; Miyazaki, K.; Abe, T.; Ogumi, Z. Electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite during potential cycling in sulfuric acid solution. *J. Power Sources*. **2008**, *185*, 740–746.
- [88] Li, S.; Zhang, L.; Kim, J.; Pan, M.; Shi, Z.; Zhang, J. Synthesis of carbon-supported binary FeCo–N non-noble metal electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*. **2010**, *55*, 7346–7353.
- [89] Li, X.; Liu, G.; Popov, B. N. Activity and stability of non-precious metal catalysts for oxygen reduction in acid and alkaline electrolytes. *J. Power Sources*. **2010**, *195*, 6373–6378.
- [90] Gu, L.; Jiang, L.; Jin, J.; Liu, J.; Sun, G. Yolk–shell structured iron carbide/N-doped carbon composite as highly efficient and stable oxygen reduction reaction electrocatalyst. *Carbon*. **2015**, *82*, 572–578.
- [91] Hu, Y.; Jensen, J. O.; Zhang, W.; Cleemann, L. N.; Xing, W.; Bjerrum, N. J.; Li, Q. Hollow Spheres of Iron Carbide Nanoparticles Encased in Graphitic Layers as Oxygen Reduction Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3675–3679.
- [92] Xu, X.; Shi, C.; Li, Q.; Chen, R.; Chen, T. Fe–N-Doped carbon foam nanosheets with embedded Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for highly efficient oxygen reduction in both alkaline and acidic media. *RSC Adv*. **2017**, *7*, 14382–14388.



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

Mina, Piia Ereth Kasatkin,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

„Hapniku elektrokeemiline redutseerumine Fe-N/C tüüpi katalüsaatoritel happelises ja aluselises keskkonnas“,

mille juhendajad on Eneli Härk ja Rutha Jäger,

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

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **01.06.2019** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

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

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

Tartus, **18.05.2017**