

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia Instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Kaarel Kisand

**HAPNIKU ELEKTROKEEMILINE
REDUTSEERUMINE 5-METÜÜLRESORTSINOOLIST
VALMISTATUD RAUDA JA KOOBALTIT
SISALDAVATEL LÄMMASTIKUGA DOPEERITUD
SÜSINIKKATALÜSAATORITEL**

Magistritöö keemia erialal (30 EAP)

Juhendajad: Ave Sarapuu, PhD

Kaido Tammeveski, PhD

Tartu 2020

INFOLEHT

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine 5-metüülresortsinoolist valmistatud rauda ja koobaltit sisaldavatel lämmastikuga dopeeritud süsinikkatalüsaatoritel

Rauda ja koobaltit sisaldavad lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalid valmistati 5-metüülresortsinoolist, vastavate metallide sooladest ja ditsüaandiamiidist. O₂ redutseerumisreaktsiooni aktiivsuse uurimiseks aluselises keskkonnas kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit. Uuriti katalüsaatorite pinnamorfoloogiat, struktuuri, poorsust, ja elementkoostist ning seostati seda nende elektrokatalüütilise aktiivsusega. Happes töödeldud bimetaliline katalüsaator oli kommertsiaalse platinakatalüsaatoriga võrreldava aktiivsusega. Kõik katalüsaatorid olid stabiilsed lühiajalisel potentsiaali tsükleerimisel. Bimetalilise katalüsaatoriga saadi anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendis märkimisväärne võimsustihedus.

Märksõnad: 5-metüülresortsinool, hapniku redutseerumine, elektrokatalüüs, mitte-väärismetallkatalüsaator, anioonvahetusmembraaniga kütuseelement.

CERCS: P401, elektrokeemia.

Oxygen electroreduction on iron and cobalt containing nitrogen-doped carbon catalysts prepared from 5-methylresorcinol

Iron and cobalt containing nitrogen-doped carbon materials were prepared from 5-methylresorcinol, respective metal salts and dicyandiamide. Rotating disk electrode method in basic medium was used to study the electrocatalytic activity towards the O₂ reduction reaction. The surface morphology, structure, porosity and elemental composition of the catalysts was studied and correlated with their electrocatalytic activity. The acid-treated bimetallic catalyst had comparable activity to a commercial platinum catalyst. All catalysts were stable during short-term potential cycling. A significant power density was achieved with the bimetallic catalyst in an anion exchange membrane fuel cell.

Keywords: 5-methylresorcinol, oxygen reduction, electrocatalysis, non-precious metal catalyst, anion exchange membrane fuel cell.

CERCS: P401, electrochemistry.

SISUKORD

INFOLEHT	2
KASUTATUD LÜHENDID	4
SISSEJUHATUS	5
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	6
1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine	6
1.2 Süsiniknanomaterjalide kasutamine hapniku redutseerumise elektrokatalüsaatorites	6
1.3 Anioonvahetusmembraaniga kütuseelement	9
2. EKSPERIMENDI METOODIKA.....	12
2.1 Katalüsaatorite valmistamine.....	12
2.2 Elektroodide valmistamine ja modifitseerimine.	12
2.4 Elektrokeemilised mõõtmised.....	13
2.5 Membraanelektroodide süsteemi valmistamine ja kütuseelemendi testid.....	13
2.6 Materjalide struktuuri ja koostise uuringud.....	14
3. TULEMUSED JA ARUTELU.....	16
3.1 Süsinikmaterjalide struktuur ning koostis.....	16
3.2 Hapniku redutseerumine	22
3.3 Kütuseelemendi test.....	29
KOKKUVÕTE	31
SUMMARY	32
KASUTATUD KIRJANDUS.....	33
LISAD.....	41

KASUTATUD LÜHENDID

5MR - 5-metüülresortsinool

AEM - anioonvahetusmembraan

AEMFC - anioonvahetusmembraaniga kütuseelement

DCDA - ditsüaandiamiid

E^0 - standardpotentsiaal

$E_{1/2}$ - poollainepotentsiaal

E_{onset} - lainealguspotentsiaal

g-C₃N₄ - grafiitne karbonitriid

GDL - gaasdifusioonikiht

HMT-PMBI - polü[2,2'-(2,2'',4,4'',6,6'-heksametüül-p-terfenüül-3,3''-diüül)-5,5'-bibensimidiasool]

MEA - membraanelektroodide süsteem

MP-AES - mikrolaineplasma aatomemissioonspektroskoopia

n - üleminevate elektronide arv hapniku molekuli kohta

ORR - hapniku redutseerumisreaktsioon

PEMFC - prootonvahetusmembraaniga kütuseelement

P_{max} - maksimaalne võimsustihedus

RDE - pöörlev ketaselektrood

S_{BET} - eripind

SCE - küllastatud kalomelelektrood

SEM - skaneeriv elektronmikroskoopia

TEM - läbivalgustav elektronmikroskoopia

V_{tot} - summaarne pooriruumala

V_{μ} - mikropooride ruumala

XPS - röntgenfotoelektronspektroskoopia

XRD – röntgendifraktsioonanalüüs

v – potentsiaali laotuskiirus

ω – elektroodi pöörlemiskiirus

SISSEJUHATUS

Jätkusuutlike lahenduste leidmine energiakriisile vähendamaks sõltuvust fossiilkütustel põhinevatest energiaallikatest on muutunud tänapäeval üheks suurimaks väljakutseks. Viimaste aastate jooksul on üha enam rakendatud mitmeid tehnoloogiaid, mis toodavad elektrienergiat taastuvatest allikatest (nt päikese fotogalvaanika, tuulegeneraatorid jne). Kuna elektrienergia tarbimine kõigub ajas, põhjustab see pakkumise ja nõudluse pidevat lahknevust. Sellele probleemile pakub lahendusi elektrokeemia, kuna selle abil saab muundada elektrienergiat keemiliseks energiaks (nt toota vesinikku vee elektrolüüsil) ja vastupidi, võimaldades seeläbi energia salvestamist. Seetõttu on üha rohkem tähelepanu pööratud kütuseelementidele. Sarnaselt akudele muudavad kütuseelemendid keemilise energia elektrienergiaks. Vesinikkütust kasutades tekib kütuseelemendis ainult elektrienergia, vesi ja soojus. Võrreldes sisepõlemismootoriga on kütuseelementide eelisteks kõrge kasutegur ja keskkonnareostuse puudumine [1].

Tulenevalt elektrokeemilise hapniku redutseerimisreaktsiooni aeglasest kineetikast, pannakse põhirõhk kütuseelementide arendamisel tõhusate katoodekatalüsaatorite väljatöötamisele. Kommertsiaalselt on kasutusel platinapõhised katalüsaatorid, kuid selle väärismetalli kõrge hind takistab Pt-põhiste kütuseelementide turustamist. Teine suur takistus on Pt-katalüsaatorite suhteliselt madal stabiilsus, tulenevalt Pt nanoosakeste lahustumisest ja aglomeratsioonist. Seetõttu on platinapõhiste katalüsaatorite asendamiseks hädavajalik leida alternatiivseid odavaid katalüsaatormaterjale. Kõige lootustandvamad on süsinikmaterjalidel põhinevad katalüsaatorid, mis on modifitseeritud heteroaatomi (tavaliselt lämmastiku) ja siirdemetallidega, näiteks raua või koobaltiga [2]. Neid materjale saab hõlpsasti valmistada kõrgetemperatuurse pürolüüsi teel, kasutades odavaid lähteaineid, näiteks mitmesugused orgaanilisi ühendeid. Viimastel aastatel on tehtud olulisi edusamme elektrokatalüsaatorite uurimisel ja mitmed taolised katalüsaatorid on näidanud kõrget O₂ redutseerumise aktiivsust, eriti aluselises keskkonnas, toimides samaväärselt või isegi paremini kui kommertsiaalsed Pt/C katalüsaatorid, aga olles samas stabiilsemad [3-5].

Magistritöö eesmärk oli valmistada aktiivsed raua ja/või koobaltit sisaldavad lämmastikuga dopeeritud katalüsaatormaterjalid anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi katoodi jaoks, lähtudes 5-metüülresortsinoolist. Selleks optimeeriti sünteesil lähteainete vahekorda, testiti saadud materjale pöörleva ketaselektroodi meetodil aluselises keskkonnas ning uuriti nende koostist ja morfoloogiat füsikokeemiliste analüüsimeetoditega. Praktilise rakendatavuse hindamiseks viidi bimetalilise materjaliga läbi katsed anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendis.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

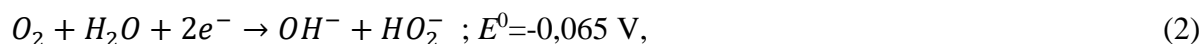
1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

Hapniku redutseerumisreaktsiooni (ingl k *oxygen reduction reaction*, ORR) aeglase kineetika tõttu on kütuseelementide efektiivsuse tõstmiseks vajalik välja töötada tõhusad katoodkatalüsaatorid. ORR on keerukas mitmeelektroniline reaktsioon ja selle reaktsioonitee sõltub katalüsaatori loomusest ja elektrolüüdilahuse tüübist [1]. Aluselises keskkonnas võib O₂ elektroredutseerumine toimuda nelja- või kaheelektronilise reaktsioonitee kaudu.

Otsene neljaelektroniline redutseerumine toimub vastavalt võrrandile



ning kaheelektroniline protsess



millele järgneb vesinikperoksiidiooni edasine redutseerumine



või disproportsioneerumisreaktsioon



Kõik standardpotentsiaalid (E^0) on toodud standardvesinikelektroodi suhtes temperatuuril 25 °C [6]. Maksimaalse energia saamiseks kütuseelemendis peaks reaktsioon toimuma eelistatult neljaelektronilisel reaktsiooniteel ja vesinikperoksiidi moodustumist tuleks vältida. Peroksiidi moodustumine vähendab kütuseelemendi efektiivsust ja kuna tegemist on tugeva oksüdeerijaga, põhjustab kütuseelemendi komponentide, eriti just ionvahetusmembraani degradeerumist [1, 2].

1.2 Süsiniknanomaterjalide kasutamine hapniku redutseerumise elektrokatalüsaatorites

Asendamaks plaatina sisaldavaid katalüsaatoreid ORR-i jaoks on viimaste aastakümnete jooksul uuritud mitmesuguseid materjale, sealhulgas makrotsüklilisi ühendeid nagu metallftalotsüaniinid või -porfüriinid [6], lämmastiku ja metalliga dopeeritud süsinikupõhiseid materjale (MNC, kus M on mõni siirdemetall, tavaliselt Fe või Co) [7-9], kalkogeniide [10, 11] ja metallioksiide [12]. Nende kandidaatide hulgas on MNC materjalid kõige lootustandvamad, lähtudes nende

stabiilsusest, odavusest ja elektrokatalüütilisest aktiivsusest, mis läheneb traditsiooniliselt kasutatud süsinikkandjale kantud Pt katalüsaatorite (Pt/C) aktiivsusele või isegi ületab seda [4, 5, 13-15].

Süsinikkatalüsaatoreid on valmistatud paljudest erinevatest süsinikuvormidest, sealhulgas süsinikkanotorudest, grafeenist, ja korrapärase struktuuriga mesopoorsest süsinikust [16-19]. Kütuseelementides on äärmiselt oluline katalüsaatorite optimaalne poorne struktuur. Eelistatud on struktuurid, kus makro- ja mesopoorid hõlbustavad reagentide ja saaduste (H_2 , O_2 või H_2O) transporti. Samas on tähtis ka mikropoorus, mis tõstab materjali eripinda, et saaks mahutada võimalikult palju elektrokatalüütiliselt aktiivseid tsentreid [2, 20]. Süsinikkanomaterjale valmistatakse erinevatel sünteesiprotseduuridel. Mitmes töös on poorsete süsinikkanokatalüsaatorite saamiseks kasutatud resortsinoolist ja formaldehüüdist valmistatud polümeerseid aerogeele [21-24]. Kuid paljude uute lähenemisviiside, kaasaarvatud aerogeelide puhul pole kindel, kas need sünteesiprotseduurid oleksid skaleeritavad, tagades vajaliku kvaliteeditaseme [25]. Teisest küljest on süsinikkanomaterjalid, mis on valmistatud üldtuntud lähenemisviisidel, näiteks grafeenoksiidi redutseerimisel [26, 27] või keemilise aurustamis-sadestamise (*chemical vapor deposition*, CVD) meetodil [28] küll väga suure eripinnaga, kuid nendes puuduvad katalüsaatorikihi kiireks massiülekaneks vajalikud meso- ja makropoorid [9]. On näidatud, et aktiivseid ORR-i katalüsaatoreid on võimalik sünteesida, kasutades orgaanilisi lähtematerjale, nagu glükoos, tselluloos või resortsinool [8, 29, 30]. Need moodustavad koos ditsüaandiamiidiga (DCDA) pürolüüsi käigus kahemõõtmelise grafiitse karbonitriidi ($g-C_3N_4$) umbes 600 °C juures [30, 31]. See toimib reaktiivse matriitsina ja laguneb täielikult umbes 800 °C juures, moodustades suure eripinnaga mesopoorse süsinikkanomaterjali, samaaegselt dopeerides materjali lämmastikuga [30, 32]. Selline lähenemisviis on eriti huvitav, kuna mesopoorid tekivad pürolüüsi protsessi käigus ja pooride struktuuri saab kohandada, muutes lähteainete suhteid [17, 33].

Süsinikkanomaterjalidel on palju olulisi omadusi, näiteks hea elektrijuhtivus, suur eripind, mehaaniline stabiilsus ja madal hind. Seetõttu on süsinikupõhiseid materjale laialdaselt kasutatud ORR-i elektrokatalüsaatorite jaoks. Siiski on süsinikkanomaterjalid ise ORR-i suhtes üsna madala elektrokatalüütilise aktiivsusega [34]. Süsinikupõhiste materjalide ORR-i aktiivsust saab märkimisväärselt parandada dopeerides neid heterodopantidega (nt N, P, S, B) [2, 35]. Lämmastik

on heteroatomite hulgas kõige laialdasemalt kasutatav. Kuna lämmastikul on võrreldes süsinikuga suurem elektronegatiivsus, siis võib lämmastik laengute jaotust moduleerida, nii et lämmastikuaatomiga külgnevad süsinikuaatomid muutuvad positiivsemalt laetuks, mille tulemuseks on O₂ molekulide tõhusam dissotsiatiivne adsorptsioon [2]. N-dopeeritud süsinikmaterjalides moodustab lämmastik tavaliselt erinevaid tsentreid (nt. grafiitne-N, püridiinne-N või pürroolne-N), kuid jätkuvalt arutatakse selle üle, millised neist on ORR-i jaoks kõige aktiivsemad. On ka leitud, et N-dopeeritud süsinikmaterjalide elektrokatalüütiline aktiivsus on korrelatsioonis pigem teatud lämmastikuvormide sisaldusega, mitte N üldsisaldusega materjalis [36]. Katalüsaatorite ratsionaalne konstrueerimine on aga raskendatud, kuna pürolüüsi käigus moodustub mitmeid erinevaid aktiivtsentreid samaaegselt [2]. Seepärast tuginetakse peamiselt empiirilistele katse-eksitus meetoditele, kuna kõrgtemperatuurse pürolüüsi käigus moodustunud aktiivtsentrite täpne keemiline loomus ja ORR-i reaktsioonimehhanism sellistel tsentritel pole veel selge.

Erinevate elementide (metall, N ja C) rolli ORR-i aktiivtsentrite moodustamisel on intensiivselt arutatud alates 1989. aastast ning ehkki see pole veel lõplikult selge, tunnistatakse, et neid kõiki on vaja aktiivse katalüsaatori valmistamiseks [37]. Mõned uurimisrühmad väidavad, et siirdemetalli olemasolu on vajalik eelkõige selleks, et pürolüüsi ajal moodustuks arvukalt aktiivtsentreid, mis koosnevad ainult lämmastikust ja süsinikust ning ei sisalda metallioone [9, 38]. Vastupidiselt on ka arvatud, et aktiivtsentrid moodustuvad lämmastikuga koordineeritud metallist [37]. Suuremahulises uuringus, milles võrreldi 40 erinevat MNC katalüsaatorit, jõuti järeldusele, et rauda sisaldavad aktiivtsentrid vastutavad otseselt O₂ elektroredutseerumise eest neljaelektronilisel reaktsiooniteel [39]. Seega on metalliga koordineeritud lämmastikutsentrite (MN_x) suur tihedus katalüsaatori pinnal kõrge elektrokatalüütilise aktiivsuse saavutamiseks hädavajalik ja palju uuringuid on keskendunud uudsete sünteesimeetodite väljatöötamisele [40, 41]. Uuritud on mitmeid erinevaid siirdemetalle, aga kõige enam kasutatavad on raud ja koobalt. Lisaks on huviäratavad ka bimetallic katalüsaatorid. Skaneeriva läbivalgustava elektronmikroskoobi (*scanning transmission electron microscope*, STEM), Mössbaueri spektroskoopia ja XANES (*high-resolution X-ray absorption near-edge structure*) andmed on viidanud Fe-Co aktiivtsentrite olemasolule metall-orgaaniliste võrestike põhistes katalüsaatorites [42]. Avaldatud on mitmeid uuringuid, kus on leitud, et bimetallic katalüsaatorid on mõnevõrra aktiivsemad, võrreldes ühe metalliga dopeeritud katalüsaatoritega [13, 42-44]. Selle põhjuseks

võib olla Fe-N₄ ja Co-N₄ tsentrite sünergiline toime, mida kinnitavad ka tihedusfunktsionaali teooria (*density functional theory*, DFT) arvutused [44]. Lisaks on teoreetilised arvutused näidanud, et võrreldes ühe metalliga N-koordineeritud tsentritega on O-O sidemete lõhustumine Fe-Co tsentrites kergendatud [42].

Arvatakse, et elektrokatalüütilist aktiivsust võivad mõjutada ka muud tegurid, näiteks on tõestatud, et grafiidikihi kaetud metalliosakesed võivad olla ORR-i aktiivtsentriteks, muutes pindmise süsinikukihi elektroonilisi omadusi [37]. Need aktiivtsentrid on väga tundlikud ümbritseva süsinikukihi paksuse suhtes, mis tähendab, et nende aktiivsus võib sõltuvalt kasutatud sünteesiprotseduurist varieeruda [37]. Samamoodi on hiljuti tõestatud, et kui ümbritsev süsinikkiht on üsna paks, siis on ORR-i aktiivsus seotud põhiliselt MN_x aktiivtsentritega ja N-dopeeritud süsinikkihi kaetud metalli nanoosakesed on nii happelises kui ka leeliselises keskkonnas palju vähem aktiivsed [45]. On selge, et katalüsaatorite lõplik ORR elektrokatalüütiline aktiivsus sõltub paljudest aspektidest, sealhulgas katalüsaatorite struktuurist ja koostisest, ning potentsiaalne sünergiline mõju muudab ratsionaalse katalüsaatorite valmistamise veelgi keerukamaks.

1.3 Anioonvahetusmembraaniga kütuseelement

Viimastel aastatel üha suurenenud uuringute arv näitab teadusringkondade kasvavat huvi anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi (*anion exchange membrane fuel cell*, AEMFC) vastu, kuna AEMFC-del on mitmed eelised kommertsiaalsete prootonvahetusmembraaniga kütuseelementide (*proton-exchange membrane fuel cell*, PEMFC) ees. Tehniliselt on AEMFC-d sarnased PEMFC-dega, põhiliseks erinevuseks on kasutatav ioonvahetusmembraan ja elektrolüüt (Joonis 1). Anioonvahetusmembraani korral transporditakse OH⁻ anioon katoodilt anoodile, vastupidiselt PEMFC tehnoloogiale, kus H⁺ liigub anoodilt katoodile [46]. Ehkki põhimõtteliselt on mõlemad tehnoloogiad sarnased, on AEMFC-l mitmeid eeliseid PEMFC tehnoloogia ees. Esiteks, soodsa hapniku redutseerimisreaktsiooni kineetika tõttu aluselises keskkonnas võimaldab AEMFC tehnoloogia kasutada odavamaid, väärismetallivabaid katalüsaatoreid. Lisaks saab AEMFC valmistamisel kasutada odavamaid materjale, kuna need on võrreldes happelise keskkonnaga aluselises elektrolüüdis vastupidavamad. Lisaks vesinikule on valikus ka suurem hulk kütuseid [46, 47].

AEMFC-s moodustub katoodil O₂ redutseerumisel OH⁻ vastavalt järgnevale reaktsioonile:



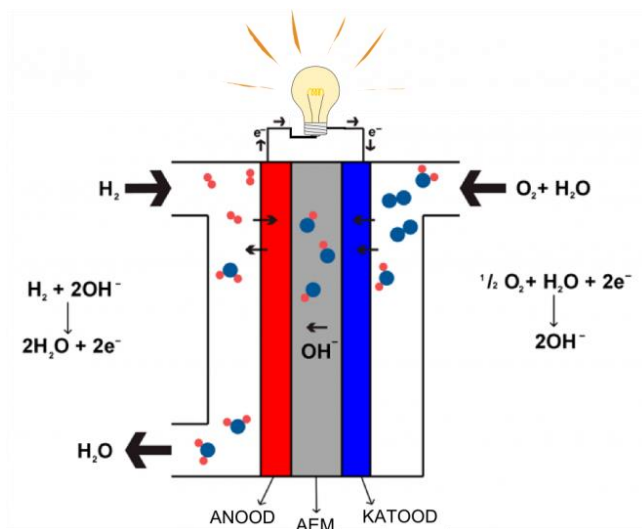
Hüdroksiidioonid transporditakse seejärel anoodile ja kui kütusena kasutada vesinikku, toimub anoodil järgnev oksüdatsioonireaktsioon:



AEMFC puhul on tegemist paljulubava tehnoloogiaga, kuid siiski on vaja enne nende komertsiaalset kasutuselevõttu lahendada mõningad probleemid. AEMFC tehnoloogia peamine probleem on anioonvahetusmembraanide (*anion exchange membrane*, AEM) suhteliselt madal ioonjuhtivus, võrreldes prootonvahetusmembraanidega. Neid madalaid juhtivusi seletatakse asjaoluga, et H^+ ionide difusioonikoefitsient on umbes neli korda suurem kui OH^- ionide puhul. Seetõttu arvatakse, et PEMFC tehnoloogiaga konkureerivate tulemuste saavutamiseks on vaja palju suurema juhtivusega anioonvahetusmembraane [46, 47]. Suurem osa AEMFC-de puhul tehtavast uurimistööst ongi pühendatud uute polümeeride uurimisele ja arendamisele, et suurendada AEM-ide anioonijuhtivust. Tänu suurtele jõupingutustele on aastate jooksul tehtud märkimisväärseid edusamme suurema AEMFC jõudluse poole [47]. Näiteks on välja töötatud polübensimidiasoolil põhinevad anioonvahetusmembraanid, millel on nii kõrge ioonjuhtivus kui ka vee läbilaskvus. Leiti, et polü[2,2'-(2,2'',4,4'',6,6'-heksametüül-p-terfenüül-3,3''-diüül)-5,5'-bibensimidiasool] (HMT-PMBI) anioonvahetusmembraanil on suurem vee läbilaskvus võrreldes komertsiaalse Fumapem FAA-3 membraaniga ja võrreldav läbilaskvus Nafion (H^+) membraaniga. Lisaks näitasid stabiilsuskatsed HMT-PMBI vastupidavust erinevatel hüdrosiidi kontsentratsioonidel ja temperatuuridel. Pärast 7 päeva ei täheldatud märkimisväärset lagunemist toatemperatuuril 6 M NaOH lahuses ega 80 °C juures 1 M NaOH lahuses. Need omadused koos lihtsa sünteesiprotseduuriga teevad HMT-PMBI-st paljulubava anioonvahetusmembraani AEMFC jaoks [48, 49].

Lisaks sellele on AEMFC puhul tähtis vee sisaldus ja massiülekanne elemendis. Yamaguchi jt [50] märkisid, et AEMFC-des omab veesisalduse juhtimine kriitilist tähtsust. Nad näitasid, et AEM-i omadused mõjutavad veetransporti, mis mõjutab omakorda ka kütuseelemendi jõudlust [50]. Modelleerivates uuringutes on analüüsitud ja ennustatud parimaid AEMFC veesisalduse juhtimise strateegiaid [51-54]. On näidatud, et vajaliku hüdratatsioonitaseme saavutamiseks katoodil, vältides samal ajal anoodi üleujutamist, on vaja sobivat bilanssi. PEMFC-s tekib vesi katoodil hapniku redutseerimisreaktsiooni saadusena ja seda ei kasutata elektrokeemilistes reaktsioonides,

kuid AEMFC-s toodetakse vesi elektrokeemiliselt anoodil ja kasutatakse ORR-i käigus katoodil. Vesi liigub katoodilt anoodile elektroosmootse jõu tõttu. Selles süsteemis on vaja piisavalt vett AEM-i ja elektrodide hüdratsiooni säilitamiseks. Samal ajal tuleb vältida gaasdifusioonikihi (*gas diffusion layer*, GDL) üleujutust või kuivamist. Ilma optimaalset veebilanssi saavutamata on kütuselemendi voolu- ja võimsustihedus ootuspärasest madalamad. Väljakutse seisneb õige tasakaalu leidmisel, kuna erinevus piisava membraani hüdratsiooni ja üleujutatud katalüsaatorikihi vahel on väike. Seega võib elemendi madal võimsus olla seotud veesisalduse juhtimise probleemidega ja mitte kasutatud rakukomponentidega, st katalüsaatorite või anioonvahetusmembraaniga [47, 54]. Samas on AEMFC-sid käsitlevas kirjanduses veesisalduse juhtimisele keskendunud uurimusi suhtelist vähe. Näiteks Omasta jt saavutasid sobiliku membraani hüdratsiooni, tasakaalustades veetransporti mõjutavaid tegureid, nagu näiteks gaasi voolukiirusi ja suhtelist niiskust ning GDL-ide suhtelist hüdrofoobsust/hüdrofiilsust [55]. Veelgi keerulisemaks teeb uurimise asjaolu, et lisaks veesisaldusele tuleb kontrollida ka paljusid teisi tegureid selleks, et saavutada maksimaalne jõudlus. Ionomeeri optimaalne kontsentratsioon katalüsaatorikihis on oluline, kuna selle suurendamisel suureneb juhtivus ja OH⁻ ionide transport on lihtsustatud. Samas liiga kõrge ionomeeri kogus vähendab ORR-i kiirust, blokeerides aktiivtsentrid [56]. On ka näidatud, et tähtis on ka katalüsaatorikihi poorsuse optimeerimine ja õhemate membraanide kasutamine, et saavutada maksimaalne võimsustihedus [55].



Joonis 1. Anioonvahetusmembraaniga kütuseelement

2. EKSPERIMENDI METOODIKA

2.1 Katalüsaatorite valmistamine.

FeNC, CoNC ja FeCoNC katalüsaatorid valmistati, kasutades lähteainetena 5-metüülresortsinooli (5MR, 99,9%, VKG Oil AS, Eesti), ditsüaandiamiidi (DCDA, Sigma-Aldrich), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich) ja/või FeCl_3 (Sigma-Aldrich). Esmalt optimeeriti lähteainete suhet materjalide valmistamisel. Tulemustest lähtudes valiti 5MR-DCDA massisuhteks edaspidistes eksperimentides 1:10 ja need lähteained lahustati 2-propanooli ja deioniseeritud vee (Milli-Q) segus, ruumalasuhtega 1:4. Seejärel lisati $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ja/või FeCl_3 sool, metalli ja 5MR massisuhtega 1:20. Bimetallilised katalüsaatorid valmistati lisades mõlemat metalli massisuhtega 1:40 metall-5MR. Segu töödeldi 30 min ultrahelivannis ning seejärel kuivatati 48 tundi temperatuuril 35°C . Kuiva pulbrit pürolüüsisiti N_2 voolus, tõstes temperatuuri $10^\circ\text{C}/\text{min}$ kuni 800°C -ni ja hoides selle juures 2 tundi. Pärast toatemperatuurini jahutamist koguti süsinikupõhised katalüsaatorid, mis on edaspidi tähistatud vastavalt kui FeNC, CoNC ja FeCoNC. Võrdluseks valmistati sama protseduuri abil metallivaba materjal (NC) ilma metallisoolasid lisamata. Neid materjale töödeldi hapete segus ($0,5\text{ M HNO}_3$ ja $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$) temperatuuril 50°C 8 tundi ja pürolüüsisiti uuesti 2 tundi temperatuuril 800°C , et saada FeNC-at, CoNC-at ja FeCoNC-at katalüsaatorid.

2.2 Elektroodide valmistamine ja modifitseerimine.

Klaassüsinikelektroodid (GC20-SS, Tokai Carbon), mille pindala oli $0,2\text{ cm}^2$, valmistati ette poleerides neid 1 ja $0,3\ \mu\text{m}$ alumiiniumoksiidi pastaga (Buehler). Pärast poleerimist puhastati elektroodid ultrahelivannis kasutades Milli-Q vett. Dispersioonid katalüsaatoritest valmistati, segades kokku 4 mg katalüsaatorit, $960\ \mu\text{L}$ 2-propanooli ja $40\ \mu\text{L}$ Nafion[®] lahust ($5\text{ wt}\%$, Aldrich) ja töödeldes segu ultraheliga ühtlase suspensiooni saamiseni. Seejärel kaeti elektroodid korduvalt tilkhaaval katalüsaatori suspensiooniga, kuni katalüsaatori lõplik kogus elektroodil oli $100\ \mu\text{g cm}^{-2}$. Kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga kaetud elektroodid (20% Pt, E-TEK) valmistati sama meetodiga ja lõplik Pt kogus elektroodil oli $20\ \mu\text{g}_{\text{Pt}}\text{ cm}^{-2}$.

2.4 Elektrokeemilised mõõtmised

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi Autolab PGSTAT30 (Eco Chemie B.V., Holland) potentsiostaadiga, kasutades *General Purpose Electrochemical System* (GPES) tarkvara. Hapniku redutseerumisreaktsiooni uurimiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit (ingl k *rotating disk electrode*, RDE). Elektrokeemiliste mõõtmise jaoks kasutati klaasist mõõterakku, kus võrdluselektroodiks oli küllastatud kalomelelektrood (ingl k *saturated calomel electrode*, SCE) ja abielektroodiks oli mõõtelahusest eraldatud klaassüsinikust varras. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi aluselises keskkonnas (0,1 M KOH). Mõõtmised viidi läbi pöörleva ketaselektroodi seadmega (EDI101), kasutades erinevaid elektroodi pöörlemiskiirusi (ω) 360; 610; 960; 1900 ja 3100 p min⁻¹ potentsiaali laotuskiirusel (v) 10 mV s⁻¹, kiiruseregulaatoriks oli CTV101. Hapniku redutseerumise uurimiseks küllastati lahus hapnikuga (99,999%, Linde) ja foonivoolu mõõtmiseks argooniga (99,999%, Linde). Mõõtmise käigus säilitati gaasivool lahuse kohal. Materjalide stabiilsuse määramiseks tsükleeriti elektroode 15000 korda, vahemikus 0 kuni -0,4 V. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad mõõdeti 100, 200, 400, 600, 1000 ja 15000 tsükli järel. Metanoolitaluvuse uurimiseks lisati 0,1 M KOH lahusele metanooli (CH₃OH kontsentratsioon rakus oli 3 M). Tsüaniidioonide mõju mõõdeti 0,1 M KOH lahuses, kus NaCN kontsentratsioon oli 10 mM.

2.5 Membraanelektroodide süsteemi valmistamine ja kütuseelemendi testid.

Katoodi jaoks dispergeeriti 12,5 mg katalüsaatorimaterjali 365 μ L Milli-Q vee ja 1350 μ L metanooli segus ning lisati 28 μ L ionomeeri lahust (10% metanoolis). Ionomeerina oli kasutusel polü[2,2'-(2,2'',4,4'',6,6'-heksametüül-p-terfenüül-3,3''-diüül)-5,5'-bibensimidiasool] (HMT-PMBI) [48]. Anoodil kasutati kommertsiaalset Pt-Ru/C katalüsaatorit (massisuhetega 50:25:25, Alfa Aesar). Pt-Ru/C dispergeeriti 145 μ L Milli-Q vee ja 540 μ L metanooli segus ning lisati 11 μ L HMT-PMBI ionomeeri lahust (10% metanoolis). Suspensioone töödeldi ultrahelivannis 1 tund enne gaasdifusioonikihtidele (GDL, Freudenberg H23C4) kandmist. Katalüsaatori lõplik kogus oli katoodil 2 mg cm⁻² ja anoodil 0,6 mg cm⁻². Enne mõõtmist leotati elektroode ja membraani 48 tundi 3 M KOH lahuses. Membraanelektroodide süsteem (*membrane electrode assembly*, MEA) valmistati, surudes elektroodid ja membraani koos silikoontihendiga 5 cm² suurusesse rakku (Fuel Cell Technologies Inc., USA), kasutades pöördemomenti 7 Nm. AEMFC testid viidi läbi Greenlight katseseadmel (G50 Fuel Cell System, Hydrogenics, Kanada). AEMFC mõõtmiseks

kasutati niisutatud H₂ ja O₂ gaase (suhteline niiskus 100%) voolukiirusel 0,1 normaallitrit minutis (*normal liters per minute*, NLPM). Rakendatud vasturõhk oli 200 kPa ja temperatuur 60 °C.

2.6 Materjalide struktuuri ja koostise uuringud.

Materjalide pinna morfoloogia uurimiseks rakendati skaneerivat elektronmikroskoopiat (*scanning electron microscopy*, SEM) Helios™ NanoLab 600 (FEI). SEM proovid valmistati pipeteerides katalüsaatormaterjali suspensiooni (2-propanoolis) puhastatud klaassüsinikukettale. Primaarsete elektronide energia oli 12 keV.

Läbivalgustava elektronmikroskoopia (*transmission electron microscopy*, TEM) mõõtmised viidi läbi seadmel FEI Titan Themis. Objekti ettevalmistamisel tilgutati suspensioon TEM alusele, kus oli vaskraamistuse vahel süsinikvõrk (*lacey carbon*). Pärast lahusti aurumist teostati mõõtmised 200 kV kiirenduspingel kasutades skaneerivat töörežiimi.

Materjalide eripind määrati N₂ adsorptsiooni mõõtmistega. Proovide N₂ adsorptsiooni/desorptsiooni isoterimid registreeriti lämmastiku keemistemperatuuril (77 K) NovaTouch LX2 seadmega (Quantachrome). Proove kuivatati enne mõõtmist vaakumis temperatuuril 150 °C 6 tundi. Eripind (S_{BET}) arvutati vastavalt Brunauer-Emmett-Teller (BET) teooriale, N₂ suhtelisel rõhul $P/P_0 = 0,2$. Pooride koguruumala (V_{tot}) arvutati N₂ küllastusrõhul ($P/P_0 = 0,97$). Kõik arvutused tehti tarkvaraga TouchWin 1.11 (Quantachrome Instruments).

Süsinikmaterjalide röntgenfotoelektronspektroskoopia (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) spektrid saadi, kasutades SCIENTA SES-100 spektromeetrit koos röntgenkiiretoruga (XR3E2) ja karakteristikliku energiat 1253.6 eV (Mg K_α).

Röntgendifraktsioonanalüüs (*X-ray diffraction*, XRD) viidi läbi Bruker D8 Advance difraktomeetriga (Ni filtreeritud Cu K_α). Difraktsioonimustrite kogumiseks kasutati skaneerimisetappi 0,0126° 2θ vahemikus 5-89° ja loendusajaga 525 s sammu kohta. Analüüsiks kasutati tarkvara Topas 6 (Bruker).

Siirdemetallide kontsentratsioon katalüsaatormaterjalides määrati mikrolaineplasma aatomemissioonspektroskoopia (*microwave plasma atomic emission spectroscopy*, MP-AES) meetodil. 10 mg materjali lahustati Anton Paar Multiwave PRO mikrolainesüsteemiga NXF100 anumates (PTFE / TFM vooder), kasutades 4 ml HNO₃ ja 2 ml H₂O₂ segu. Proovid lahustati

ükshaaval temperatuuril 230 °C ja rõhu vahemikus 45-50 baari. Pärast lahustumist lahjendati proove 2% HNO₃ lahusega, et saada metalli kontsentratsioon umbes 5 mg L⁻¹, ja neid analüüsiti Agilent 4210 MP-AES abil lainepikkustel Fe 371,993 nm ja Co 340,512 nm.

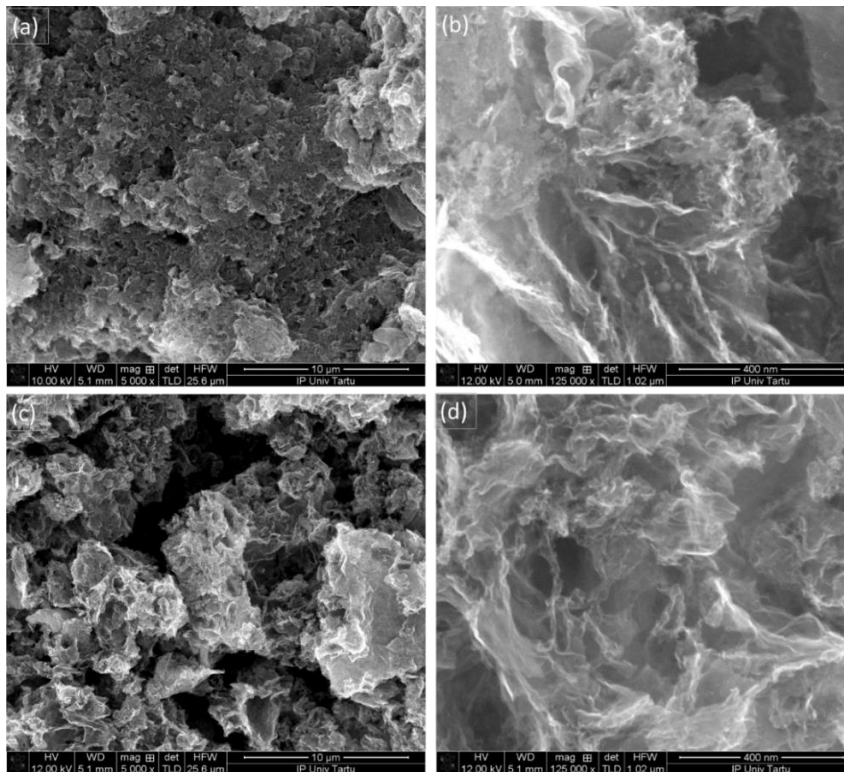
Katalüsaatorite iseloomustamiseks viidi läbi mikro-Ramani spektroskoopia mõõtmised. Ramani spektrid registreeriti tagasihajuva geomeetriaga inVia Renishaw spektromeetril, koos Olympus konfokaalse mikroskoobiga (50X objektiiv) ja Ar-ioon laseriga, lainepikkusel 514,5 nm.

SEM mõõtmised tehti TÜ Füüsika instituudis Maido Merisalu poolt, TEM mõõtmised Mihkel Rähni poolt, Raman spektroskoopia mõõtmised Aleksei Treštšalovi poolt ja XPS mõõtmised Arvo Kikase poolt. Lämmastiku adsorptsiooni mõõtmised tehti TÜ Keemia instituudis Maike Kääriku poolt, XRD mõõtmised TÜ Ökoloogia ja maateaduste instituudis Jaan Aruvälja poolt ja MP-AES mõõtmised Päärn Paiste poolt.

3. TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 Süsinikmaterjalide struktuur ning koostis

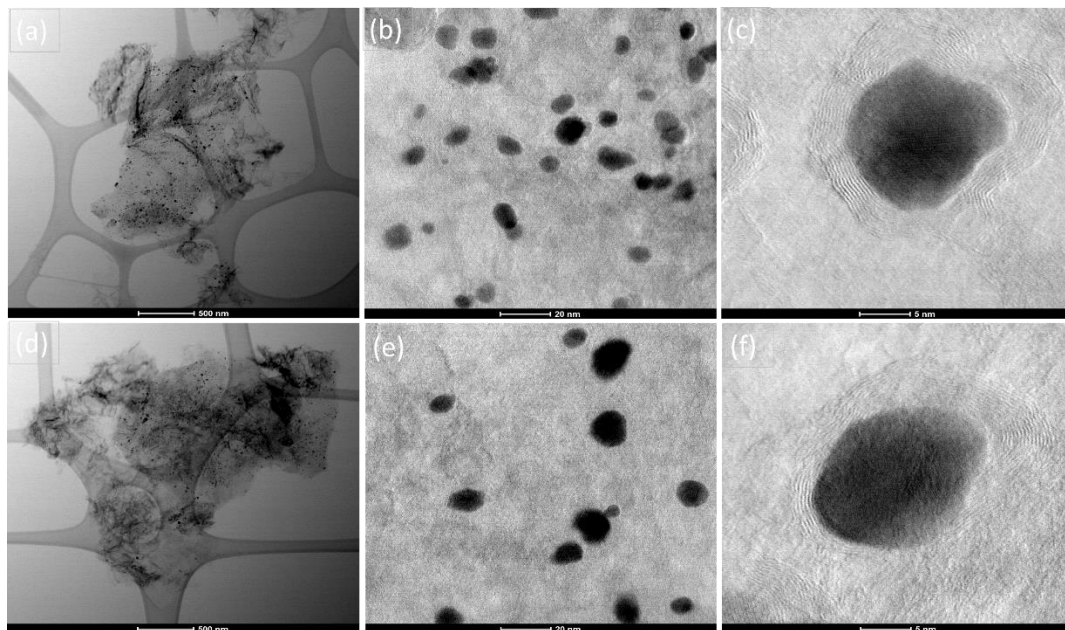
Joonistel 2 ja L1 (vt. lisa) on näidatud matriitsi meetodil valmistatud katalüsaatormaterjalide SEM mikrofotod. Analüüs näitab, et pürolüüsi käigus tekivad poorsed süsinikmaterjalid, mis koosnevad peamiselt grafeenilaadsetest struktuuridest. Arvatakse, et DCDA moodustab temperatuuri vahemikus 300–600 °C grafiitse karbonitriidi, mis toimib kui matriits orgaaniliste lähteainete karboniseerimisel. Kõrgematel temperatuuridel laguneb see reaktiivseteks gaasilisteks lämmastikuühenditeks, mis aitavad kaasa pooride tekkimisele katalüsaatormaterjalis ja tekitavad lämmastikku sisaldavaid aktiivtsentreid [30, 31]. Happes töötlemine ei muuda märkimisväärselt katalüsaatorite pinna morfoloogiat, nagu on näha jooniselt 2.



Joonis 2. Katalüsaatormaterjalide skaneeriva elektronmikroskoopia mikrofotod: (a, b) FeCoNC; (c, d) FeCoNC-at.

TEM mikrofotodelt (joonis 3) on võimalik näha, et materjalides leidub arvukalt metallisisaldavaid nanoosakesi suurusvahemikus 5-25 nm, mis on jaotunud süsinikmaterjali pinnal ühtlaselt ja ei ole aglomereerunud. Ka pärast hapetes töötlemist ei vähene metalliosakeste arv oluliselt, mis on

arvatavasti tingitud sellest, et need on ümbritsetud grafiidikihtidest ja ei puutu vahetult happelahusega kokku. Seda kinnitavad ka joonised 3c ja 3e ning on täheldanud ka teised uurimisgrupid [57, 58].

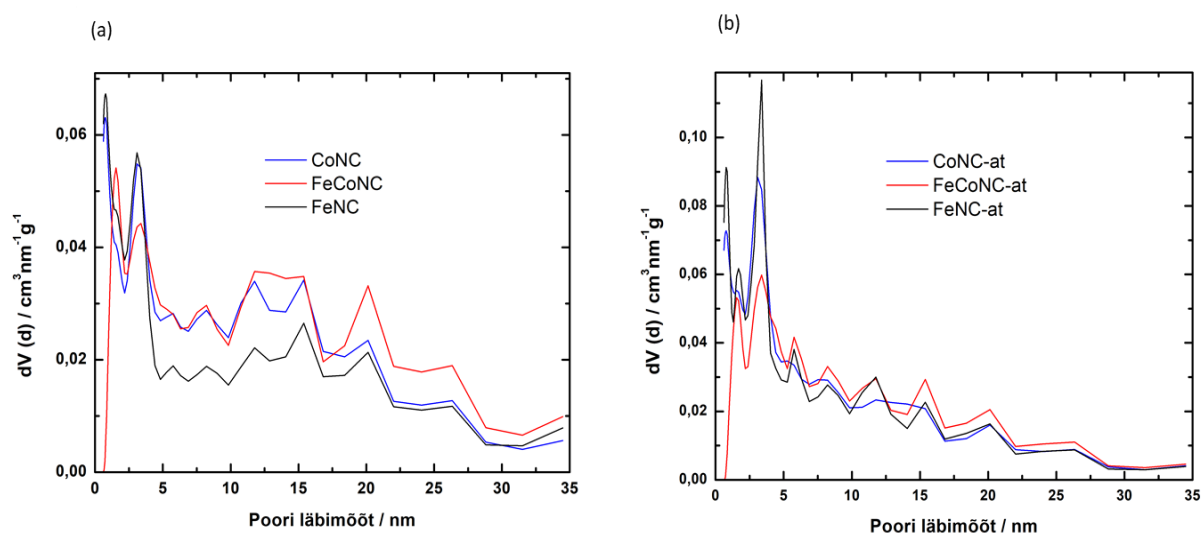


Joonis 3. Katalüsaatormaterjalide TEM mikrofotod: (a, b, c) FeCoNC; (c, d, e) FeCoNC-at.

Materjalide eripinna ja poorsuse määramiseks uuriti N_2 füüsisorptsiooni materjalidel, mille käigus saadi IUPAC-i klassifikatsiooni järgi H3 tüüpi hüsteresisilmusega III tüüpi isotermid (joonis L2). Nende analüüsil leiti, et materjalid on suures osas mesopoorid, mikropoorid moodustavad 8-17% pooride kogumahust (tabel 1). Raua ja koobaltiga dopeeritud katalüsaatoritel on sarnased eripinna (S_{BET}) väärtused, kuid bimetallilise materjali eripind on väiksem. Happes töötlemisel oli märkimisväärne mõju FeNC ja CoNC eripinnale ja poorsusele. Happes töödeldud materjalidel (FeNC-at ja CoNC-at) on suuremad S_{BET} ja pooride ruumala (V_{tot}) väärtused. Tõenäoliselt eemaldati protsessi käigus metalliosakesed, mis võisid materjalide poore blokeerida. Huvitaval kombel ei olnud happega töötlemisel täheldatavat mõju bimetallilise materjali eripinnale ega poorsusele, millel on teiste materjalidega võrreldes madalam mikropooride ruumala. Pooride suurusjaotuskõverad (joonis 4) näitavad kahte maksimumi, esimene mikropoorides vahemikus ja teine umbes 3 nm juures. Happega töödeldud materjalide korral on teine maksimum töötlemata materjalidega võrreldes kõrgem, mis näitab, et happes töötlemine suurendab väikeste mesopooride hulka.

Tabel 1. Katalüsaatorite eripind (S_{BET}), summaarne pooriruumala (V_{tot}) ja mikropooride ruumala (V_{μ}).

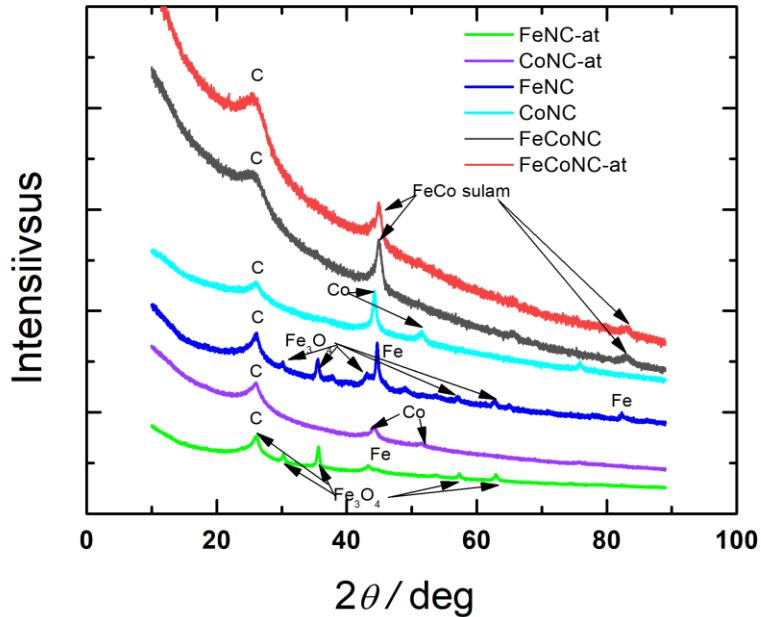
	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{tot} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{μ} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
FeNC	310	0,52	0,08
FeNC-at	404	0,60	0,1
CoNC	307	0,60	0,07
CoNC-at	395	0,61	0,09
FeCoNC	297	0,63	0,05
FeCoNC-at	292	0,61	0,05



Joonis 4. Töötlemata materjalide (a) ja happes töödeldud katalüsaatormaterjalide (b) pooride suuruse jaotuskõverad.

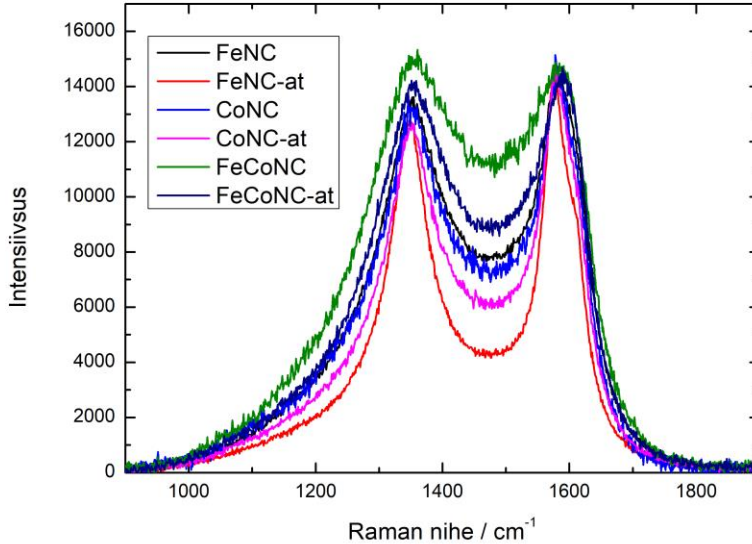
Katalüsaatormaterjalide kristallograafilist struktuuri ja koostist uuriti XRD meetodil (joonis 5). Lai, terava otsaga maksimum 26° juures viitab heterogeensele struktuurile, milles on nii suuremaid kui väiksemaid grafiidikihte ja struktuurselt ühendamata grafiidikihte. Bimetallisel materjalil on homogeensem struktuur, võrreldes ühe metalliga dopeeritud materjalidega. Koobaltiga dopeeritud materjalide puhul kinnitab XRD analüüs metallilise Co olemasolu, kristalliidi suurusega $15,2 \pm 0,3$ nm CoNC puhul ja $10,8 \pm 0,4$ nm CoNC-at korral, vastavalt Rietveldi analüüsile. Fe-dopeeritud materjalid sisaldavad nii raua nanoosakesi (kristalliidi suurus $28,5 \pm 1,0$ nm) kui ka Fe_3O_4 osakesi ($23,9 \pm 1,0$ nm). Enamus happes töödeldud FeNC-at materjali metallist on oksiidises vormis kristalliidi suurusega $22,6 \pm 0,6$ nm. Bimetalliline materjal sisaldab FeCo sulamit, kus Fe-

Co suhe on umbes 1:1. FeCoNC ja FeCoNC-at kristalliitide suurus on vastavalt $12,0 \pm 0,3$ nm ja $15,5 \pm 0,8$ nm.



Joonis 5. Katalüsaatormaterjalide XRD analüüsi tulemused.

Joonisel 6 on näha katalüsaatormaterjalide Ramani spektrid. Kõigi materjalide Ramani spektrid näitavad kahe laia maksimumi olemasolu, mis on iseloomulikud süsinikupõhistele materjalidele. Need on korrapärase grafiitse süsiniku (G) ja ebakorrapärase grafiitse süsiniku (D) piigid, mis asuvad vastavalt ~ 1580 ja ~ 1350 cm^{-1} juures. Laiad D ja G piigid näitavad, et kõik kuus materjali on suhteliselt ebakorrapärase, defektse struktuuriga. Pärast happega töötlemist ja pürolüüsi täheldati kõikide materjalide puhul piikide laiuse vähenemist, mis viitab korrapärase, grafiitse struktuuri osakaalu suurenemisele. See on eriti silmatorkav FeNC materjali puhul. Happes töötlemine suurendab nendes materjalides grafiitse sp^2 süsiniku sisaldust.



Joonis 6. Katalüsaatormaterjalide Ramani spektrid.

Pinna elementkoostis määrati XPS analüüsiga (tabel 2). Materjalide pinnal on süsinikku, lämmastikku, hapnikku, rauda ja/või koobaltit, mis näitab, et need aatomid on pürolüüsi teel edukalt süsinikmaterjali struktuuri viidud. Ootuspäraselt on happes töötlemata katalüsaatorite pinnal metallide sisaldus suurem, kuna osa metalle sisaldavatest nanoosakestest lahustub happes. Happes töödeldud materjalide puhul võib täheldada ka väikest langust lämmastiku sisalduses. Huvitav on see, et bimetallilise katalüsaatori lämmastikusisaldus pinnal on peaaegu kaks korda suurem kui FeNC või CoNC puhul. N-tsentrite uurimiseks analüüsiti lähemalt detailset spektrit N1s piirkonnas, mis on toodud joonisel L4 ja leiti lämmastikuvormide suhteline sisaldus (tabel 3). Püridiinset lämmastikku (~398,5 eV) on katalüsaatorite pindkihtides kõige rohkem. Leiti ka märkimisväärset koguses hüdrokeenitud lämmastiku (~400,5 eV, mis sisaldab pürroolset ja hüdrokeenitud püridiinset lämmastiku), grafiitset (~402,0 eV) ja metalliga koordineeritud (MN_x , ~399,4 eV) vormi. Arvatakse, et grafiitne ja püridiinne lämmastik on ORR-il aktiivseimateks lämmastikuvormideks. Grafiitset N-rühmad soodustavad hapniku molekulide dissotsieerumist naabruses asuvatel süsinikuaatomitel ja tugevate keemiliste sidemete teket süsiniku ja hapniku aatomite vahel, vähendades seega ORR-i aktivatsioonienergiat [59]. Püridiinse lämmastiku kõrge suhteline sisaldus on sageli korrelatsioonis kõrge ORR-i aktiivsusega [39]. Teiste uuringute kohaselt vastutab elektrokatalüütilise aktiivsuse eest hoopis pürroolne vorm [60-62]. Mitmed

uuringud on kinnitanud, et MN_x tsentrid vastutavad otseselt ORR-i aktiivsuse eest [2, 37, 38]. Seega on lämmastikku sisaldavate aktiivtsentrite keemiline loomus ja täpne reaktsioonimehhanism veel ebaselge [35, 37].

Tabel 2. XPS andmete põhjal saadud katalüsaatorite pindkihi koostis.

	FeNC	FeNC-at	CoNC	CoNC-at	FeCoNC	FeCoNC-at
C (at%)	83,33	88,03	82,65	86,69	72,82	77,37
O (at%)	7,26	5,85	6,28	4,35	7,28	5,35
N (at%)	8,93	5,82	9,92	8,17	17,25	15,22
Fe (at%)	0,48	0,31	-	-	1,03	0,74
Co (at%)	-	-	1,15	0,79	1,62	1,34

Tabel 3. Lämmastiku vormide suhteline sisaldus (%) katalüsaatormaterjalides.

	FeNC	FeNC-at	CoNC	CoNC-at	FeCoNC	FeCoNC-at
Imiinid	2,5	11,9	7,5	7,1	0,0	0,0
Püridiinne N	47,5	35,6	42,2	41,0	46,1	46,3
MN_x	6,3	5,2	10,5	7,0	11,3	4,2
Hüdrogeenitud-N	27,9	32,0	25,0	28,8	23,2	27,7
Grafiitne N	8,7	7,7	6,9	8,4	10,1	11,8
N-O	3,0	2,9	3,2	2,7	5,0	3,9
Bulk N-H	4,1	4,8	4,7	5,0	4,2	6,1

Katalüsaatorite detailsed XPS spektrid O1s ja C1s piirkonnas (joonised L5 ja L6) näitavad, et materjalide pinnal on erinevad hapnikku sisaldavad funktsionaalrühmad. Piigid võib omistada järgnevatele hapnikuvormidele: karbonüülne hapnik (~531,2 eV); eeter/alkohol/ C=O estris (~531,5 eV) ja -OH või C-O-C estris (~532,9 eV) [63]. Lisaks on osa hapnikust seotud oksiididena metallidega (~530,3 eV). C1s piik koosneb kahest põhikomponendist, mis vastavad sp^2 ja sp^3 süsinikule (vastavalt ~284,7 ja ~285,5 eV), ja väiksematest piikidest, mida saab omistada hapniku ja lämmastikuga seotud C aatomitele [63, 64]. Fe2p (joonis L7) ja Co2p (joonis L8) XPS detailsed spektrid koosnevad erinevatest piikidest, mis vastavad metallide oksüdeerunud vormidele, mis võivad olla nii oksiidid kui ka lämmastikuga koordineeritud metalliioonid. Kuid neid komponente on keeruline täpselt identifitseerida, kuna neile vastavad mitmed asümmeetrilised ja üksteisega kattuvad piigid [65]. Võib järeldada, et materjalide pindkihis on ainult väga väikesel hulgal

metallilist Fe ja Co (<5%), millel on pisut madalam seoseenergia kui oksüdeeritud metallidel (vastavalt 706,6 ja 778,1 eV).

Metallide üldsisaldus materjalides määrati MP-AES meetodil (tabel 4). Analüüsist selgus, et kuigi metallisisaldus FeNC-at ja CoNC-at katalüsaatorites on madalam kui happes töötlemata materjalide korral, on siirdemetallide sisaldused nendes materjalides siiski kõrged. Kuna eeldatakse, et metalli ja metalloksiidi nanoosakesed lahustuvad happes, siis peaks ülejäänud osa metallist paiknema kas süsinikkihiga kaetud nanoosakeste kujul või lämmastikuga koordineeritud tsentritena. Kõige märkimisväärsem oli, et metallisisaldus oli kõige vähem mõjutatud FeCoNC materjali puhul. See võib olla tingitud sellest, et suurem kogus metalli on inkorporeerunud materjali struktuuri ja seega ka aktiivtsentritesse, mis võib olla ka FeCoNC-at katalüsaatori suurema ORR-i aktiivsuse põhjuseks.

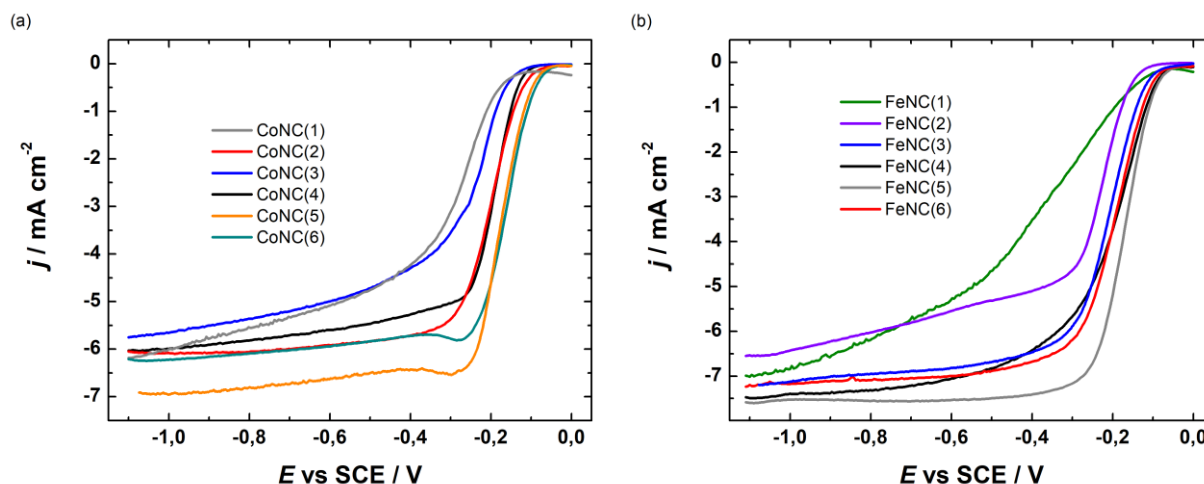
Tabel 4. MP-AES analüüsi abil määratud metallide sisaldused.

	Fe wt%	Co wt%
FeNC	15,02 ± 0,25	-
FeNC-at	9,8 ± 0,02	-
CoNC	-	20,07 ± 0,11
CoNC-at	-	9,95 ± 0,39
FeCoNC	7,72 ± 0,05	8,82 ± 0,15
FeCoNC-at	5,67 ± 0,16	7,65 ± 0,18

3.2 Hapniku redutseerumine

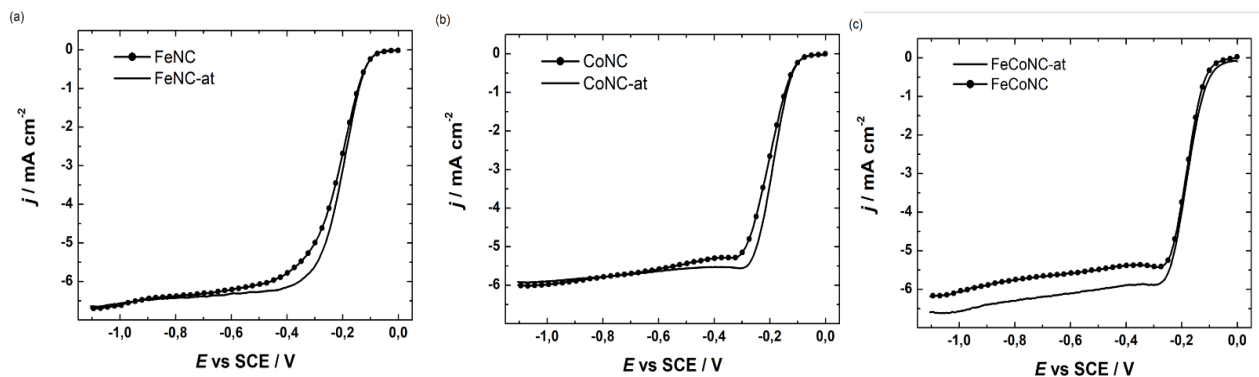
Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi pöörleva ketaselektroodi meetodil. Hapniku redutseerumist uuriti hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. Selleks, et valida edasisteks katseteks kõrgeima ORR-i aktiivsusega materjalid, varieeriti sünteesi käigus erinevate lähteainete suhet. Joonisel 7 on näidatud katalüsaatorite ORR-i polarisatsioonikõverad, mis on sünteesitud erinevate DCDA ja metallisoola koguste suhetega. Katalüsaatormaterjalid, mis sisaldavad vähem metalli, on negatiivsemate lainealgus- (E_{onset}) ja poollainepotentsiaalidega ($E_{1/2}$), mis viitab sellele, et ORR elektrokatalüütiline aktiivsus on tõenäoliselt seotud MN_x aktiivtsentritega. Lisaks on jooniselt näha, et kasutatud DCDA kogus mõjutab lõppmaterjali ORR aktiivsust. Väiksema DCDA kogusega valmistatud materjalide elektrokatalüütiline aktiivsus on oluliselt madalam, seda nii raua kui ka koobaltiga dopeeritud katalüsaatorite puhul. DCDA-l on oluline roll mesopoorse

struktuuri loomisel pürolüüsi ajal. On tõestatud, et ilma DCDA juuresolekuta sünteesitud grafeenidel on väiksem mesopoorus [17]. Jooniselt nähtub ka, et ilma 5MR juuresolekuta pürolüüsitud materjal (CoNC(3)) on ORR-i suhtes väheaktiivne. Seega võib oletada, et 5MR ja DCDA vahel on koostoime, mis mõjutab katalüsaatori lõppstruktuuri ja sellest tulenevalt ORR-i aktiivsust. DCDA moodustab pürolüüsi käigus kihilise grafiitse karbonitriidi matriitsi ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) [66]. Li jt oletasid, et $g\text{-C}_3\text{N}_4$ matriits seondub doonor-akseptor interaktsioonide kaudu aromaatsete süsinik vaheühenditega, temperatuuri tõustes $g\text{-C}_3\text{N}_4$ laguneb ja saadakse lõplik süsinikmaterjal [29]. Nende tulemuste põhjal valiti edasisteks uuringuteks materjalid, kasutades järgnevaid massisuhteid: 5MR/DCDA 1:10 ja metall/5MR 1:20.



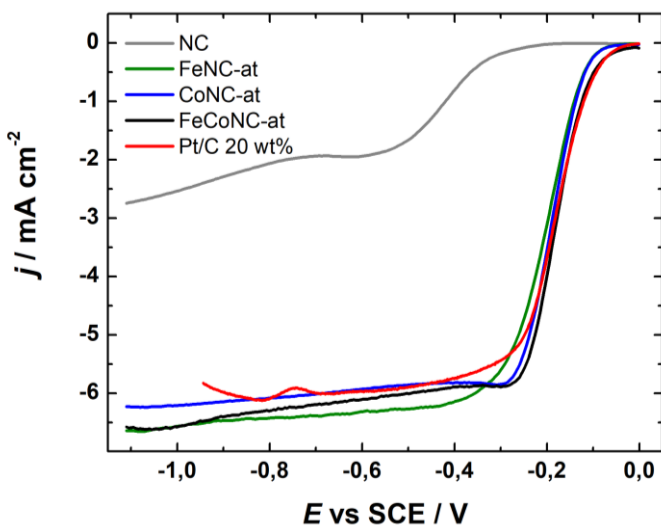
Joonis 7. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses CoNC ja FeNC katalüsaatoritel, mis valmistati kasutades erinevaid lähteainete suhteid: **(a)** (1) 0,2 g 5MR, 0,125 g DCDA, 0,0025 g Co; (2) 0,2 g 5MR, 0,5 g DCDA, 0,0025 g Co; (3) 2 g DCDA, 0,0025 g Co; (4) 0,2 g 5MR, 2 g DCDA, 0,0025 g Co; (5) 0,2 g 5MR, 2 g DCDA, 0,01 g Co; (6) 0,2 g 5MR, 4 g DCDA, 0,01 g Co. **(b)** (1) 0,2 g 5MR, 0,125 g DCDA, 0,0025 g Fe; (2) 0,2 g 5MR, 0,25 g DCDA, 0,0025 g Fe; (3) 0,2 g 5MR, 1 g DCDA, 0,0025 g Fe; (4) 0,2 g 5MR, 2 g DCDA, 0,0025 g Fe; (5) 0,2 g 5MR, 2 g DCDA, 0,01 g Fe; (6) 0,2 g 5MR, 4 g DCDA, 0,01 g Fe. Katalüsaatori kogus elektroodil $200 \mu\text{g cm}^{-2}$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$

Katalüsaatormaterjalide RDE polarisatsioonikõverate võrdlus enne ja pärast hapete segus töötlemist (joonis 8) näitab, et materjalide elektrokatalüütiline aktiivsus on pärast happetöötlust pisut tõusnud. Suurenenud ORR-i aktiivsus tuleneb tõenäoliselt aktiivtsentreid ja/või poore blokeerivate mitteaktiivsete metalliosakeste eemaldamisest, aktiveerides sellega täiendavaid FeN_x või CoN_x tsentreid [1, 9]. Metallilise osalist eemaldamist happetöötluste käigus kinnitab ka MP-AES analüüs.



Joonis 8. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$. Happed töötlemise mõju: (a) FeNC; (b) CoNC ja (c) FeCoNC katalüsaatormaterjalidele.

Happed töödeldud materjalide ja kommertsiaalse Pt/C katalüsaatori ORR-i aktiivsuse võrdlus (joonis 9) näitab, et MNC materjalidel on märkimisväärne elektrokatalüütiline aktiivsus. ORR-i lainelaguspotentsiaalide ja poollainepotentsiaalide väärtused on esitatud tabelis 5. Nii FeNC-at kui ka CoNC-at lainelaguspotentsiaal on $-0,086 \text{ V}$ ja seega on need siiski pisut vähem aktiivsed kui Pt/C ($E_{\text{onset}} = -0,051 \text{ V}$), kuid FeCoNC-at lainelaguspotentsiaal on isegi positiivsem ($E_{\text{onset}} = -0,046 \text{ V}$) ja $E_{1/2}$ Pt/C-ga võrdne ($-0,018 \text{ V}$). Avaldatud on mitmeid uuringuid, kus on leitud, et bimetallic katalüsaatorid on mõnevõrra aktiivsemad, võrreldes ühe metalliga dopeeritud katalüsaatoritega [13, 42-44]. Käesolevas töös toodud andmete põhjal pole võimalik kinnitada, kas sellised bimetallic tsentrid FeCoNC-at puhul esinevad, kuid XPS mõõtmistest on näha, et katalüsaatori pinnal on mõlemad metallid ja need on vähemalt osaliselt koordineeritud lämmastiku aatomitega. Samas saab FeCoNC-at suuremat ORR-i aktiivsust seletada ka märkimisväärselt kõrgema metalli ja lämmastiku üldsisaldusega, mis viitab sellele, et materjal on ka suurem arv elektrokatalüütiliselt aktiivseid tsentreid.



Joonis 9. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevatel katalüsaatormaterjalidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

Koobaltiga dopeeritud katalüsaatorite $E_{1/2}$ väärtused on pisut positiivsemad kui Fe-dopeeritud katalüsaatorite korral, mis viitab sellele, et nii MN_x tsentrite kogusel kui ka loomusel on otsene mõju ORR elektrokatalüsaatorite üldisele aktiivsusele. Kuigi mõju võivad avaldada ka muud tegurid, näiteks on tõestatud, et grafiidikihtidesse kapseldatud metallosakesed võivad olla ORR-i aktiivsed, muutes pindmise süsinikkihi elektroonseid omadusi [37]. Need tsentrid on väga tundlikud ümbritseva süsinikkihi paksuse suhtes [37]. Hiljuti on näidatud, et paksude süsinikkihtide korral on kõrge ORR-i aktiivsus seotud ainult MN_x tsentritega [45]. Sellest järeldub, et summaarset elektrokatalüütilist aktiivsust on palju keerulisem seletada ja see tuleneb mitme aspekti koostoimest. Seega on tõenäoline, et sünteesiprotsessi edasine optimeerimine ja lähteainete koguse muutmine võimaldaks materjalide elektrokatalüütilist aktiivsust veelgi parandada.

Tabel 5. Erinevate katalüsaatorite E_{onset} , $E_{1/2}$ and n -i väärtused.

Katalüsaator	E_{onset} (V)	$E_{1/2}$ (V)	n -0.7 V juures
FeNC	-0,086	-0,23	-
FeNC-at	-0,086	-0,21	3,8
CoNC	-0,086	-0,21	-
CoNC-at	-0,086	-0,19	3,6
FeCoNC	-0,066	-0,19	-
FeCoNC-at	-0,046	-0,18	4,0
Pt/C 20%	-0,051	-0,18	4,0

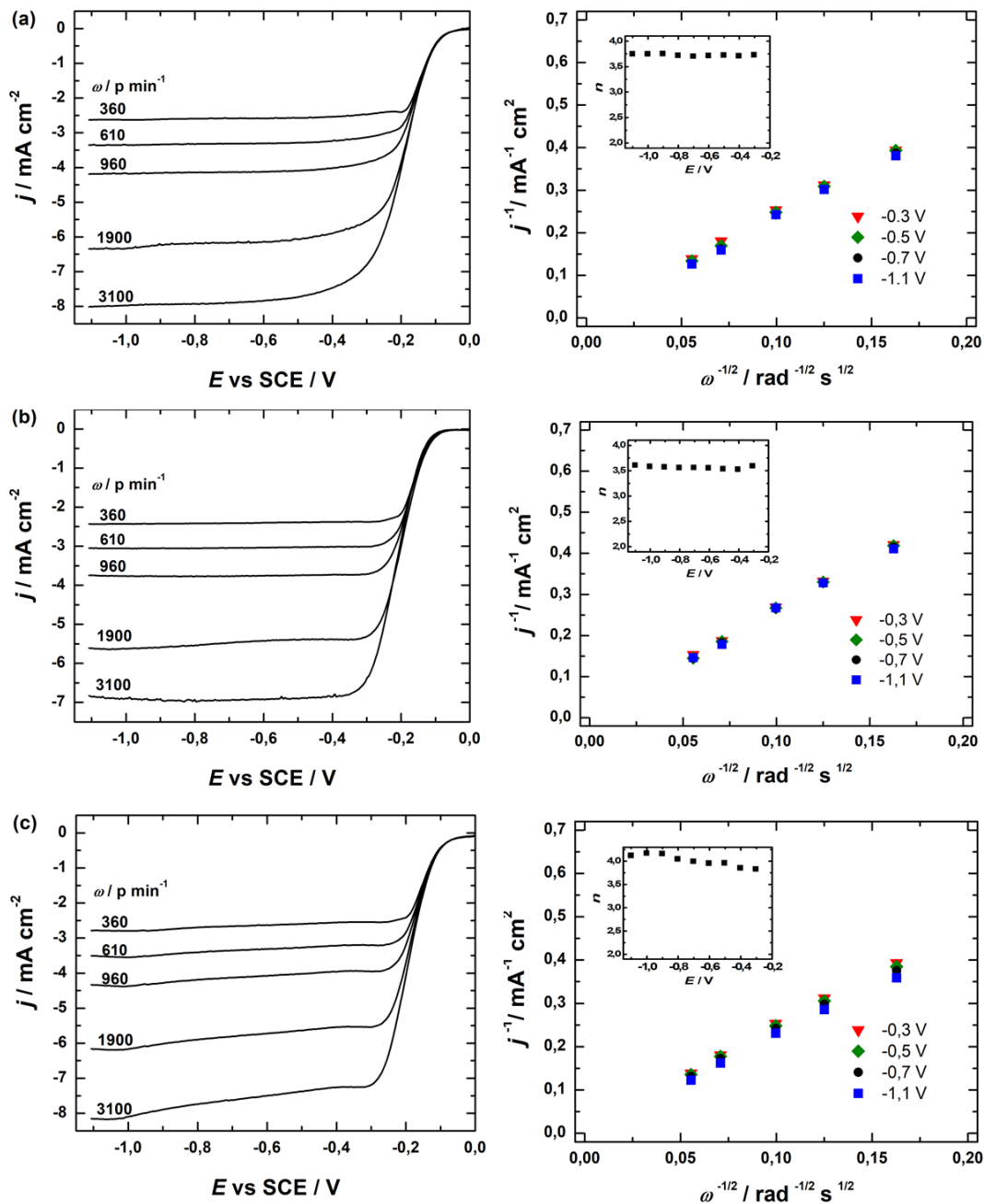
Hapniku redutseerumisreaktsiooni täpsemaks uurimiseks registreeriti katalüsaatorite RDE polarisatsioonikõverad erinevatel elektroodide pöörlemiskiirustel (joonis 10) ja analüüsiti saadud andmed lähtudes Koutecky-Levichi võrrandist [67]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} - \frac{1}{0.62nFD_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}C_{O_2}^b\omega^{1/2}} \quad (7)$$

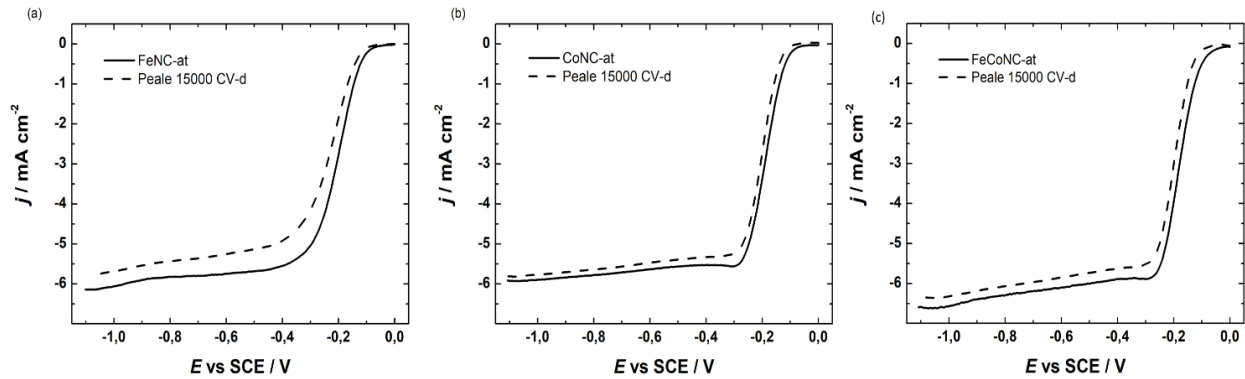
kus j on eksperimentaalne voolutihedus, j_k on kineetiline voolutihedus, j_d on difusioonlimiteeritud voolutihedus, n on üleminevate elektronide arv hapniku molekuli kohta, F on Faraday konstant (96485 C mol^{-1}), D_{O_2} on hapniku difusioonikoefitsient 0,1 M KOH lahuses ($1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), v on elektrolüüdilahuse kinemaatiline viskoossus ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), $C_{O_2}^b$ on hapniku kontsentratsioon lahuses ($1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) ja ω on elektroodi pöörlemiskiirus (rad s^{-1}) [68, 69].

Koutecky-Levichi sirged näitavad lineaarset sõltuvust j^{-1} ja $\omega^{-1/2}$ vahel kõigil potentsiaalidel. Sirgete tõusu kaudu arvutati n -i väärtus, mis jääb uuritud potentsiaalide piires konstantseks. Neljast madalam väärtus FeNC-at ja eriti CoNC-at korral näitab, et ORR kulgeb vähemalt osaliselt kaheelektronilisel reaktsiooniteel; seda kinnitavad ka varasemad tööd, kus on leitud, et koobaltiga dopeeritud katalüsaatorid eraldavad ORR-i protsessi käigus tavaliselt rohkem peroksiidi kui rauda sisaldavad katalüsaatorid [70, 71]. FeCoNC-at puhul on n -i väärtus 4, mis teeb sellest materjalist paljulubava katalüsaatori kütuseelementides.

Katalüsaatorite stabiilsus on praktilise rakendatavuse seisukohast oluline. Aktiivsuse vähenemist ORR käigus võib seletada peroksiidi tekkega, mis seejärel katalüsaatorit või ionomeeri oksüdatiivselt lagundab [1]. Stabiilsuse testimiseks tsükleeriti katalüsaatoreid 15000 korda potentsiaalivahemikus 0 kuni -0,4 V. Joonis 11 näitab RDE polarisatsioonikõveraid enne ja pärast tsükleerimist. Kõigi katalüsaatorite lainealguspotentsiaalid nihkusid natuke negatiivsema potentsiaali poole, $\Delta E_{\text{onset}} = 20 \text{ mV}$ FeNC-at ja $\Delta E_{\text{onset}} = 35 \text{ mV}$ nii FeCoNC-at kui ka CoNC-at puhul. FeCoNC-at ja CoNC-at poollainepotentsiaal muutus minimaalselt, ainult 20 mV pärast 15000 tsükli. FeNC-at oli pisut vähem stabiilne, $E_{1/2}$ muutus stabiilsustesti käigus 50 mV. CoNC-at kõrgema stabiilsuse põhjuseks võivad olla CoN_x rühmad, mis tekitavad vähem reaktiivsed hapnikuühendeid, kuna on näidatud, et CoN_x rühmad reageerivad tekkiva peroksiidiga [70]. Üldiselt näitasid kõik katalüsaatorid suurepäraselt stabiilsust ka pärast 15000 tsükli.

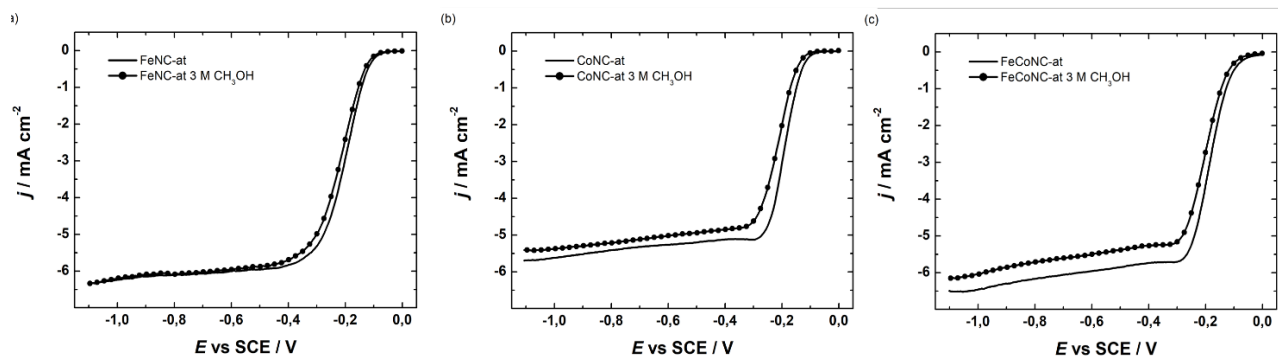


Joonis 10. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad katalüsaatormaterjalidel (a) FeNC-at; (b) CoNC-at ja (c) FeCoNC-at, hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, ja nende polarisatsioonikõverate põhjal saadud Koutecky-Levichi sõltuvused. Sisepaigutatud joonistel on esitatud üleminevate elektronide arv (n) erinevatel potentsiaalidel.



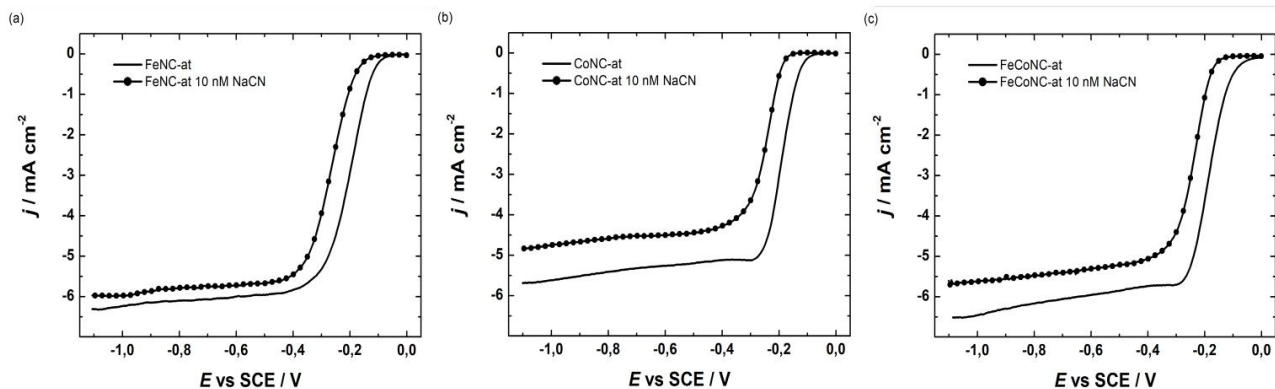
Joonis 11. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad katalüsaatormaterjalidel (a) FeNC-at (b) CoNC-at ja (c) FeCoNC-at, hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$, enne ja pärast 15000 tsüklit potentsiaalivahemikus 0 kuni -0,4 V.

Elektrokatalüsaatorite metanoolitaluvuse test viidi läbi, et hinnata nende rakendatavust otseses metanoolkütuseelemendis (*direct methanol fuel cell*, DMFC). Metanool võib põhjustada probleeme kütuseelemendis, kui see migreerub läbi membraani katoodiruumi ja oksüdeerub katalüsaatoril. Seetõttu peavad DMFC jaoks kasutatavad katalüsaatorid olema suure selektiivsusega hapniku redutseerumise suhtes [72]. Joonis 12 näitab katalüsaatorite RDE polarisatsioonikõveraid kõrge metanooli kontsentratsiooniga elektrolüüdis. FeNC-at näitas metanooli suhtes suurepäraselt taluvust, E_{onset} jäi samaks ja $E_{1/2}$ oli minimaalselt mõjutatud ($\Delta E_{1/2} = 10 \text{ mV}$). FeCoNC-at ja CoNC-at olid metanooli suhtes tundlikumad, kuna $E_{1/2}$ väärtused nihkusid vastavalt 25 mV ja 30 mV negatiivsemate potentsiaalide suunas.



Joonis 12. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad katalüsaatormaterjalidel (a) FeNC-at (b) CoNC-at ja (c) FeCoNC-at, hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses 3 M metanooli juuresolekul. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

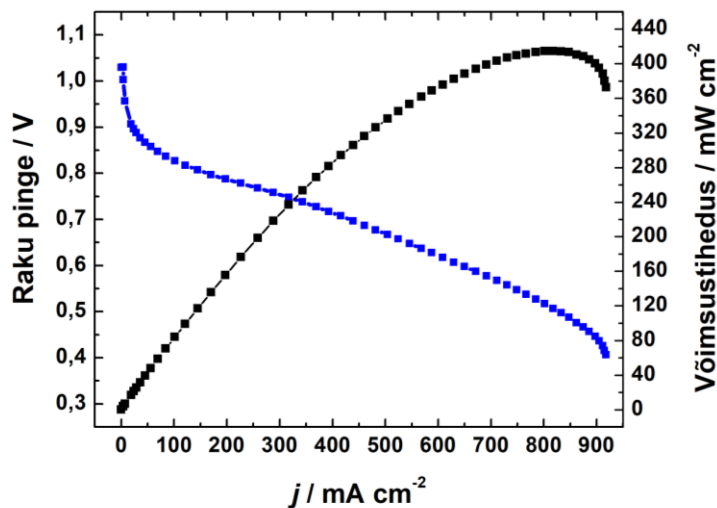
MN_x rühmade elektrokatalüütilise toime täiendavaks kinnitamiseks viidi läbi RDE eksperimentid tsüaniidioonide juuresolekul elektrolüüdilahuses. CN⁻ ionid seonduvad tugevalt N-koordineeritud metallitsentritele, need seeläbi blokeerides ja takistades O₂ molekulide juurdepääsu [16, 73]. Joonis 13 näitab selgelt, et CoNC-at, FeNC-at ja FeCoNC-at elektrokatalüütiline aktiivsus vähenes CN⁻ ionide juuresolekul. Katalüsaatorite $E_{1/2}$ nihkus 60 mV võrra negatiivsema potentsiaali poole, mis näitab, et suur osa materjalide ORR-i aktiivsusest tuleneb MN_x tsentritest. Blokeerides need tsentrid, saab aktiivsuse omistada ainult metallivabadele aktiivtsentritele. Samas on metalli sisaldavate katalüsaatorite elektrokatalüütiline aktiivsus CN⁻ juuresolekul siiski kõrgem võrreldes metallivaba katalüsaatorimaterjaliga. See ei tähenda tingimata, et põhjuseks on metallisisaldavate nanoosakeste otsene osalemine ORR-i elektrokatalüüsis. On küll arvatud, et süsinikkihiga kaetud metalli nanoosakesed võivad suurendada nende pinnal asuvate N-tsentrite aktiivsust [5, 58], kuid hiljutises töös on see kahtluse alla seatud [45]. On aga näidatud, et pürolüüsi käigus on siirdemetallil suur mõju saadud katalüsaatori morfoloogiale, mis omakorda mõjutab materjali ORR-i aktiivsust [74].



Joonis 13. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad katalüsaatormaterjalidel (a) FeNC-at (b) CoNC-at ja (c) FeCoNC-at hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses 10 mM NaCN juuresolekul. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

3.3 Kütuseelemendi test.

Katalüsaatorite praktilise rakendatavuse hindamiseks viidi läbi katsed AEM kütuseelemendis. Katood- ja anoodkatalüsaatorina kasutati vastavalt FeCoNC-at ja kommertsiaalset Pt-Ru/C. Joonis 14 näitab AEMFC testi tulemusi. Saavutati märkimisväärne maksimaalne võimsustihedus ($P_{\text{max}} = 415 \text{ mW cm}^{-2}$) ja voolutihedus 0,8 V juures oli 170 mA cm^{-2} .



Joonis 14. AEMFC polarisatsiooni ja võimsustiheduse kõverad, kasutades FeCoNC-at katoodkatalüsaatorina.

Võrreldes maksimaalse võimsustiheduse väärtust kirjanduses avaldatud FeCoNC katalüsaatoritega saadud AEMFC tulemustega (tabel L1) võib näha, et FeCoNC-at on sarnaste bimetalliliste süsinikmaterjalide hulgas üks parematest katalüsaatoritest AEMFC jaoks [19, 77-81]. Kuid eksperimenditingimuste suurte erinevuste tõttu on raske kütuseelementides kasutatavaid katalüsaatoreid otseselt võrrelda. Näiteks on veesisalduse juhtimine kriitilise tähtsusega, saavutamaks võimalikult häid tulemusi AEM kütuseelementides, kuid tasakaal membraani piisava hüdratsiooni ja katalüsaatorikihi üleujutuse vahel on väga tundlik ja seda võib veelgi mõjutada vasturõhk [55, 75]. Lisaks võivad erineda raku komponendid, eriti anioonvahetusmembraan, avaldada tohutut mõju AEMFC üldisele jõudlusele. Peamised veesisaldust mõjutavad omadused on membraani ionjuhtivus ja vee difusioon läbi membraani [76]. Käesolevas töös kasutati anioonvahetusmembraanina HMT-PMBI-d selle soodsate omaduste, eriti kõrge ionjuhtivuse ja vee läbilaskvuse tõttu [49]. Lisaks on näidatud, et meetodika katalüsaatori suspensiooni ettevalmistamisel, katalüsaatorikihi poorsuse optimeerimine ja õhemate membraanide kasutamine on kõik olulised maksimaalse võimsustiheduse saavutamiseks [55]. Seega võib eeldada, et eksperimentaalsete protseduuride, sealhulgas MEA ettevalmistamise ja veesisalduse optimeerimine, võib viia veelgi suurema AEMFC jõudluseni.

KOKKUVÕTE

Antud töö eesmärk oli valmistada 5-metüülresortsinoolist aktiivseid rauda ja koobaltit sisaldavaid lämmastikuga dopeeritud süsinikkatalüsaatormaterjale anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi katoodi jaoks. Siirdemetallide allikateks olid vastavad soolad ja lämmastiku allikana kasutati ditsüaandiamiidi, mis vastutas ka materjali suure eripinna ja mesoporsuse eest, tekitades koos 5-metüülresortsinooliga pürolüüsi käigus grafiitse karbonitriidi matriitsi, mis kõrgemal temperatuuril lagunes. Katsetati erinevaid lähteainete suhteid ning edasisteks katseteks valiti järgnevate massisuhetega materjal: 5MR/DCDA 1:10 ja metall/5MR 1:20. Seejärel töödeldi katalüsaatormaterjale väävel- ja lämmastikhappe segus, et eemaldada inaktiivsed metalli osakesed. Materjalide hapniku redutseerumise aktiivsust hinnati O₂-ga küllastatud 0,1 M KOH lahuses pöörleva ketaselektroodi meetodil ning uuriti ka materjalide metanoolitaluvust ja tsüaniidioonide mõju katalüsaatorite aktiivsusele. Katalüsaatormaterjalide stabiilsust testiti potentsiaali tsükleerimisega. Katalüsaatormaterjalide pinnamorfoloogia, struktuuri ja porsuse uurimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopiat, läbivalgustavat elektronmikroskoopiat, röntgendifraktsioonanalüüsi, N₂ adsorptsiooni mõõtmisi ja Raman spektroskoopiat. Elementsisalduse uuringuteks kasutati röntgenfotoelektronspektroskoopiat ja mikrolaineplasma aatomemissioonspektroskoopiat. Kõige aktiivsemaks katalüsaatoriks osutus rauda ja koobaltit sisaldav happes töödeldud bimetalliline materjal, mis oli oma aktiivsusest võrreldav kommertsiaalse plaatinaapõhise katalüsaatoriga. Kõik katalüsaatormaterjalid olid märkimisväärselt stabiilsed 15000 potentsiaalitsükli jooksul. Bimetalliline ja rauda sisaldav materjal olid kõrge metanooli taluvusega, koobaltit sisaldav materjal oli metanoolile mõnevõrra vähem tolerantne. Tsüaniidioonide juuresolekul katalüsaatormaterjalide aktiivsus langes, tõestades, et materjalid sisaldavad MN_x aktiivtsentreid. Kõige aktiivsema katalüsaatoriga viidi läbi testid anioonvahetusmembraaniga vesinikkütuseelemendis, kus saavutati märkimisväärne maksimaalne võimsustihedus ($P_{\max} = 415 \text{ mW cm}^{-2}$).

Oxygen electroreduction on iron and cobalt containing nitrogen-doped carbon catalysts prepared from 5-methylresorcinol

Kaarel Kisand

SUMMARY

The purpose of this work was to prepare active iron- and/or cobalt-containing nitrogen-doped carbon catalyst materials for anion exchange membrane fuel cell cathode, starting from 5-methylresorcinol. Corresponding metal salts were used as the transition metal source and dicyandiamide was used as the nitrogen source, which was also responsible for the high specific surface area and mesoporosity of the material by forming a layered carbon nitride matrix with 5-methylresorcinol during the pyrolysis. Different precursor ratios were tested and the following weight ratios were selected for further experiments: 5MR/DCDA 1:10 and metal/5MR 1:20. The catalyst materials were then treated with a mixture of sulfuric and nitric acid to remove inactive metal particles. The activity towards the oxygen reduction reaction was evaluated in a 0.1 M KOH solution by rotating disk electrode method. The methanol tolerance of the materials and the effect of cyanide ions on the electrocatalytic activity of the catalysts were also studied. The stability of the catalyst materials was tested by potential cycling. Scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction analysis, N₂ adsorption measurements and Raman spectroscopy were used to study the surface morphology, structure and porosity of the catalyst materials. X-ray photoelectron spectroscopy and microwave plasma atomic emission spectroscopy were used for the analysis of elemental content. The most active catalyst was the acid-treated bimetallic material containing iron and cobalt, the activity of which was comparable to that of a commercial platinum-based catalyst. All catalyst materials had remarkable stability, retaining most of their electrocatalytic activity even after 15000 potential cycles. The bimetallic and iron-containing material were resistant to methanol, while the cobalt-containing material was somewhat less tolerant to methanol. The activity of the catalyst materials decreased in the presence of cyanide ions, proving that it partly originates from the MN_x active sites. The most active material was tested in an O₂/H₂ anion exchange membrane fuel cell, where a significant peak power density was achieved ($P_{\max} = 415 \text{ mW cm}^{-2}$).

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] M.H. Shao, Q.W. Chang, J.P. Dodelet, R. Chenitz, Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.* 116(6) (2016) 3594.
- [2] A. Sarapuu, E. Kibena-Pöldsepp, M. Borghei, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on heteroatom-doped nanocarbons and transition metal–nitrogen–carbon catalysts for alkaline membrane fuel cells, *J. Mater. Chem. A* 6(3) (2018) 776.
- [3] G. Wu, K.L. More, C.M. Johnston, P. Zelenay, High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt, *Science* 332(6028) (2011) 443.
- [4] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Käärik, M. Kook, L. Puust, R. Saar, J. Leis, K. Tammeveski, Highly efficient transition metal and nitrogen co-doped carbide-derived carbon electrocatalysts for anion exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 375 (2018) 233.
- [5] K. Strickland, E. Miner, Q. Jia, U. Tylus, N. Ramaswamy, W. Liang, M.T. Sougrati, F. Jaouen, S. Mukerjee, Highly active oxygen reduction non-platinum group metal electrocatalyst without direct metal-nitrogen coordination, *Nat. Commun.* 6 (2015) 7343.
- [6] E. Yeager, Electrocatalysts for O₂ reduction, *Electrochim. Acta* 29(11) (1984) 1527.
- [7] R. Sibul, E. Kibena-Pöldsepp, S. Ratso, M. Kook, M.T. Sougrati, M. Käärik, M. Merisalu, J. Aruväli, P. Paiste, A. Treshchalov, J. Leis, V. Kisand, V. Sammelselg, S. Holdcroft, F. Jaouen, K. Tammeveski, Iron- and Nitrogen-Doped Graphene-Based Catalysts for Fuel Cell Applications, *ChemElectroChem* 7(7) (2020) 1739.
- [8] K. Kreek, A. Sarapuu, L. Samolberg, U. Joost, V. Mikli, M. Koel, K. Tammeveski, Cobalt-Containing Nitrogen-Doped Carbon Aerogels as Efficient Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *ChemElectroChem* 2(12) (2015) 2079.
- [9] F. Jaouen, E. Proietti, M. Lefevre, R. Chenitz, J.P. Dodelet, G. Wu, H.T. Chung, C.M. Johnston, P. Zelenay, Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells, *Energy Environ. Sci.* 4(1) (2011) 114.
- [10] N. Alonso-Vante, H. Tributsch, O. Solorza-Feria, Kinetics studies of oxygen reduction in acid medium on novel semiconducting transition metal chalcogenides, *Electrochim. Acta* 40(5) (1995) 567.
- [11] N. Alonso Vante, W. Jaegermann, H. Tributsch, W. Hoenle, K. Yvon, Electrocatalysis of oxygen reduction by chalcogenides containing mixed transition metal clusters, *J. Am. Chem. Soc.* 109(11) (1987) 3251.

- [12] Y. Wang, J. Li, Z. Wei, Transition-metal-oxide-based catalysts for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A* 6(18) (2018) 8194.
- [13] G. Wu, K.L. More, C.M. Johnston, P. Zelenay, High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt, *Science* 332(6028) (2011) 443.
- [14] A. Zitolo, V. Goellner, V. Armel, M.T. Sougrati, T. Mineva, L. Stievano, E. Fonda, F. Jaouen, Identification of catalytic sites for oxygen reduction in iron- and nitrogen-doped graphene materials, *Nat. Mater.* 14(9) (2015) 937.
- [15] K. Ping, A. Braschinsky, M. Alam, R. Bhadoria, V. Mikli, A. Mere, J. Aruväli, P. Paiste, S. Vlassov, M. Kook, M. Rähn, V. Sammelselg, K. Tammeveski, N. Kongi, P. Starkov, Fused Hybrid Linkers for Metal–Organic Framework-Derived Bifunctional Oxygen Electrocatalysts, *ACS Appl. Energy Mater.* 3(1) (2020) 152.
- [16] S. Ratso, I. Kruusenberg, A. Sarapuu, P. Rauwel, R. Saar, U. Joost, J. Aruväli, P. Kanninen, T. Kallio, K. Tammeveski, Enhanced oxygen reduction reaction activity of iron-containing nitrogen-doped carbon nanotubes for alkaline direct methanol fuel cell application, *J. Power Sources* 332 (2016) 129.
- [17] J. Cao, X. Jia, M. Guo, Y. Du, J. Xu, Z. Chen, Fe–N co-decorated hierarchically porous graphene as a highly efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *Sustain. Energy Fuels* 2(1) (2018) 169.
- [18] K. Kisand, A. Sarapuu, A.-L. Peikolainen, H. Seemen, M. Kook, M. Käärik, J. Leis, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen Reduction on Fe- and Co-Containing Nitrogen-Doped Nanocarbons, *ChemElectroChem* 5(14) (2018) 2002.
- [19] T. Palaniselvam, V. Kashyap, S.N. Bhange, J.-B. Baek, S. Kurungot, Nanoporous Graphene Enriched with Fe/Co-N Active Sites as a Promising Oxygen Reduction Electrocatalyst for Anion Exchange Membrane Fuel Cells, *Adv. Funct. Mater.* 26(13) (2016) 2150.
- [20] U.I. Kramm, M. Lefèvre, N. Larouche, D. Schmeisser, J.-P. Dodelet, Correlations between Mass Activity and Physicochemical Properties of Fe/N/C Catalysts for the ORR in PEM Fuel Cell via ⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopy and Other Techniques, *J. Am. Chem. Soc.* 136(3) (2014) 978.
- [21] B. Nagy, I. Bakos, I. Bertoti, A. Doman, A. Menyhard, M. Mohai, K. Laszlo, Synergism of nitrogen and reduced graphene in the electrocatalytic behavior of resorcinol - Formaldehyde based carbon aerogels, *Carbon* 139 (2018) 872.

- [22] A. Abdelwahab, J. Castelo-Quiben, J.F. Vivo-Vilches, M. Perez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hodar, F. Carrasco-Marin, A.F. Perez-Cadenas, Electrodes Based on Carbon Aerogels Partially Graphitized by Doping with Transition Metals for Oxygen Reduction Reaction, *Nanomaterials* 8(4) (2018) 266.
- [23] A.F. Zainul Abidin, K.S. Loh, W.Y. Wong, A.B. Mohamad, I. Puspasari, Effect of carbon precursor and initial pH on cobalt-doped carbon xerogel for oxygen reduction, *Int. J. Hydrogen Energy* 43(24) (2018) 11047.
- [24] A. Sarapuu, K. Kreek, K. Kisand, M. Kook, M. Uibu, M. Koel, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction by iron-containing nitrogen-doped carbon aerogels in alkaline solution, *Electrochim. Acta* 230 (2017) 81.
- [25] M.K. Debe, Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells, *Nature* 486(7401) (2012) 43.
- [26] L.L. Zhang, X. Zhao, M.D. Stoller, Y. Zhu, H. Ji, S. Murali, Y. Wu, S. Perales, B. Clevenger, R.S. Ruoff, Highly conductive and porous activated reduced graphene oxide films for high-power supercapacitors, *Nano Lett.* 12(4) (2012) 1806.
- [27] Z. Lei, L. Lu, X.S. Zhao, The electrocapacitive properties of graphene oxide reduced by urea, *Energy Environ. Sci.* 5(4) (2012) 6391.
- [28] Z. Chen, W. Ren, L. Gao, B. Liu, S. Pei, H.M. Cheng, Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition, *Nat. Mater.* 10(6) (2011) 424.
- [29] X.H. Li, S. Kurasch, U. Kaiser, M. Antonietti, Synthesis of Monolayer-Patched Graphene from Glucose, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51(38) (2012) 9689.
- [30] C. Hu, Y. Zhou, R. Ma, Q. Liu, J. Wang, Reactive template synthesis of nitrogen-doped graphene-like carbon nanosheets derived from hydroxypropyl methylcellulose and dicyandiamide as efficient oxygen reduction electrocatalysts, *J. Power Sources* 345 (2017) 120.
- [31] Q. Li, D. Xu, X. Ou, F. Yan, Nitrogen-Doped Graphitic Porous Carbon Nanosheets Derived from In Situ Formed g-C₃N₄ Templates for the Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Asian J.* 12(14) (2017) 1816.
- [32] J. Li, Y. Zhang, X. Zhang, J. Han, Y. Wang, L. Gu, Z. Zhang, X. Wang, J. Jian, P. Xu, B. Song, Direct Transformation from Graphitic C₃N₄ to Nitrogen-Doped Graphene: An Efficient

- Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7(35) (2015) 19626.
- [33] J.Y. Cao, H. Zhuang, M.W. Guo, H.N. Wang, J. Xu, Z.D. Chen, Facile preparation of mesoporous graphenes by the sacrificial template approach for direct methanol fuel cell application, *J. Mater. Chem. A* 2(46) (2014) 19914.
- [34] I. Kruusenberg, J. Leis, M. Arulepp, K. Tammeveski, Oxygen reduction on carbon nanomaterial-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2009) 1269.
- [35] N. Daems, X. Sheng, I.F.J. Vankelecom, P.P. Pescarmona, Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A* 2(12) (2014) 4085.
- [36] A. Zhao, J. Masa, W. Schuhmann, W. Xia, Activation and Stabilization of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Electrocatalysts in the Oxygen Reduction Reaction at Strongly Alkaline Conditions, *J. Phys. Chem. C* 117(46) (2013) 24283.
- [37] Q. Jia, N. Ramaswamy, U. Tylus, K. Strickland, J. Li, A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, J. Anibal, C. Gumecci, S.C. Barton, M.-T. Sougrati, F. Jaouen, B. Halevi, S. Mukerjee, Spectroscopic insights into the nature of active sites in iron–nitrogen–carbon electrocatalysts for oxygen reduction in acid, *Nano Energy* 29 (2016) 65.
- [38] I. Katsounaros, S. Cherevko, A.R. Zeradjanin, K.J. Mayrhofer, Oxygen electrochemistry as a cornerstone for sustainable energy conversion, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53(1) (2014) 102.
- [39] K. Artyushkova, A. Serov, S. Rojas-Carbonell, P. Atanassov, Chemistry of Multitudinous Active Sites for Oxygen Reduction Reaction in Transition Metal–Nitrogen–Carbon Electrocatalysts, *J. Phys. Chem. C* 119(46) (2015) 25917.
- [40] T. Sun, B.B. Tian, J. Lu, C.L. Su, Recent advances in Fe (or Co)/N/C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Mater. Chem. A* 5(36) (2017) 18933.
- [41] D. Liu, L. Tao, D. Yan, Y. Zou, S. Wang, Recent Advances on Non-precious Metal Porous Carbon-based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *ChemElectroChem* 5(14) (2018) 1775.

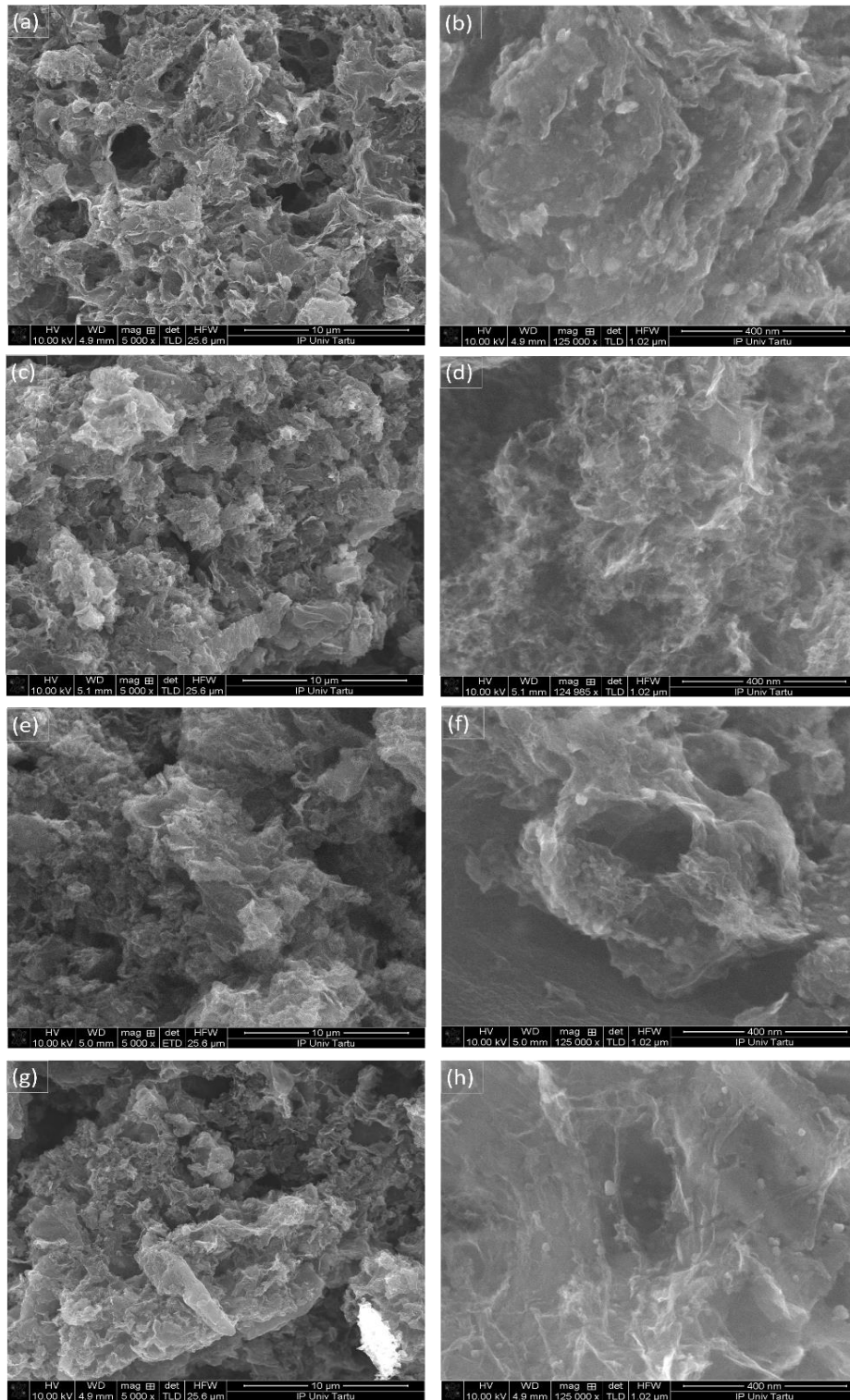
- [42] J. Wang, Z. Huang, W. Liu, C. Chang, H. Tang, Z. Li, W. Chen, C. Jia, T. Yao, S. Wei, Y. Wu, Y. Li, Design of N-Coordinated Dual-Metal Sites: A Stable and Active Pt-Free Catalyst for Acidic Oxygen Reduction Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 139(48) (2017) 17281.
- [43] S. Samad, K.S. Loh, W.Y. Wong, W. Sudarsono, T.K. Lee, W.R. Wan Daud, Effect of various Fe/Co ratios and annealing temperatures on a Fe/Co catalyst supported with nitrogen-doped reduced graphene oxide towards the oxygen reduction reaction, *J. Alloys Compd.* 816 (2020) 152573.
- [44] L. Chen, Y. Zhang, L. Dong, W. Yang, X. Liu, L. Long, C. Liu, S. Dong, J. Jia, Synergistic effect between atomically dispersed Fe and Co metal sites for enhanced oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A* 8(8) (2020) 4369.
- [45] N.A. Galiote, F.E.R. Oliveira, F.H.B. Lima, FeCo-N-C oxygen reduction electrocatalysts: Activity of the different compounds produced during the synthesis via pyrolysis, *Appl. Catal. B: Environ.* 253 (2019) 300.
- [46] N. Ramaswamy, S. Mukerjee, Alkaline Anion-Exchange Membrane Fuel Cells: Challenges in Electrocatalysis and Interfacial Charge Transfer, *Chem. Rev.* 119(23) (2019) 11945.
- [47] D.R. Dekel, Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 375 (2018) 158.
- [48] A.G. Wright, J. Fan, B. Britton, T. Weissbach, H.-F. Lee, E.A. Kitching, T.J. Peckham, S. Holdcroft, Hexamethyl-p-terphenyl poly(benzimidazolium): a universal hydroxide-conducting polymer for energy conversion devices, *Energy Environ. Sci.* 9(6) (2016) 2130.
- [49] X. Luo, A. Wright, T. Weissbach, S. Holdcroft, Water permeation through anion exchange membranes, *J. Power Sources* 375 (2018) 442.
- [50] H. Zhang, H. Ohashi, T. Tamaki, T. Yamaguchi, Water Movement in a Solid-State Alkaline Fuel Cell Affected by the Anion-Exchange Pore-Filling Membrane Properties, *J. Phys. Chem. C* 117(33) (2013) 16791.
- [51] H.S. Shiao, I.V. Zenyuk, A.Z. Weber, Water Management in an Alkaline-Exchange-Membrane Fuel Cell, *ECS Trans.* 69(17) (2015) 985.
- [52] K. Jiao, P. He, Q. Du, Y. Yin, Three-dimensional multiphase modeling of alkaline anion exchange membrane fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy* 39(11) (2014) 5981.
- [53] Y.-J. Sohn, J.-I. Choi, K. Kim, Numerical Analysis on Water Transport in Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cells, *Electrochemistry* 83(2) (2015) 80.

- [54] B.S. Machado, N. Chakraborty, P.K. Das, Influences of flow direction, temperature and relative humidity on the performance of a representative anion exchange membrane fuel cell: A computational analysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 42(9) (2017) 6310.
- [55] T.J. Omasta, L. Wang, X. Peng, C.A. Lewis, J.R. Varcoe, W.E. Mustain, Importance of balancing membrane and electrode water in anion exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 375 (2018) 205.
- [56] M.M. Hossen, K. Artyushkova, P. Atanassov, A. Serov, Synthesis and characterization of high performing Fe-N-C catalyst for oxygen reduction reaction (ORR) in Alkaline Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Power Sources* 375 (2018) 214.
- [57] K. Strickland, E. Miner, Q. Jia, U. Tylus, N. Ramaswamy, W. Liang, M.-T. Sougrati, F. Jaouen, S. Mukerjee, Highly active oxygen reduction non-platinum group metal electrocatalyst without direct metal–nitrogen coordination, *Nat. Commun.* 6(1) (2015) 7343.
- [58] Y. Hu, J.O. Jensen, W. Zhang, L.N. Cleemann, W. Xing, N.J. Bjerrum, Q. Li, Hollow spheres of iron carbide nanoparticles encased in graphitic layers as oxygen reduction catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53(14) (2014) 3675.
- [59] C.V. Rao, C.R. Cabrera, Y. Ishikawa, In Search of the Active Site in Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Electrodes for the Oxygen Reduction Reaction, *J. Phys. Chem. Lett.* 1(18) (2010) 2622.
- [60] M. Mooste, E. Kibena-Pöldsepp, V. Vassiljeva, M. Merisalu, M. Kook, A. Treshchalov, V. Kisand, M. Uibu, A. Krumme, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Electrocatalysts for oxygen reduction reaction based on electrospun polyacrylonitrile, styrene–acrylonitrile copolymer and carbon nanotube composite fibres, *J. Mater. Sci.* 54(17) (2019) 11618.
- [61] S. Wang, C. Dai, J. Li, L. Zhao, Z. Ren, Y. Ren, Y. Qiu, J. Yu, The effect of different nitrogen sources on the electrocatalytic properties of nitrogen-doped electrospun carbon nanofibers for the oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrogen Energy* 40(13) (2015) 4673.
- [62] A.C. Ramírez-Pérez, J. Quílez-Bermejo, J.M. Sieben, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Effect of Nitrogen-Functional Groups on the ORR Activity of Activated Carbon Fiber-Polypyrrole-Based Electrodes, *Electrocatalysis* 9(6) (2018) 697.
- [63] I. Bertóti, M. Mohai, K. László, Surface modification of graphene and graphite by nitrogen plasma: Determination of chemical state alterations and assignments by quantitative X-ray photoelectron spectroscopy, *Carbon* 84 (2015) 185.

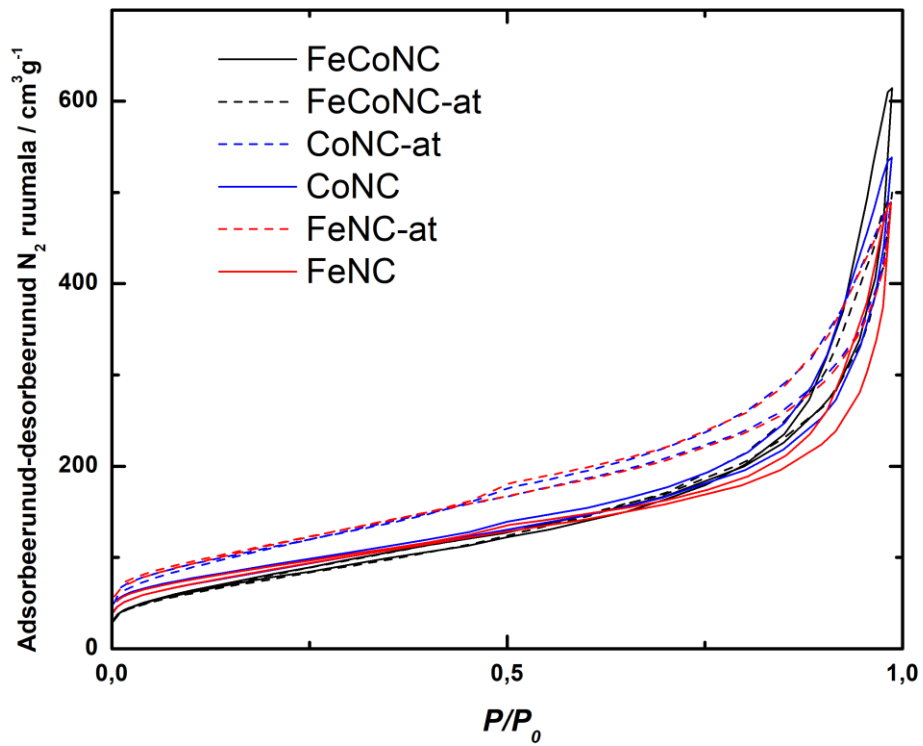
- [64] T. Susi, T. Pichler, P. Ayala, X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms, *Beilstein J. Nanotechnol.* 6 (2015) 177.
- [65] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257(7) (2011) 2717.
- [66] M. Groenewolt, M. Antonietti, Synthesis of g-C₃N₄ Nanoparticles in Mesoporous Silica Host Matrices, *Adv. Mater.* 17(14) (2005) 1789.
- [67] A. Bard, L. Faulkner, Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001, *Russ. J. Electrochem.* 38 (2002) 1505.
- [68] R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions, *Electrochim. Acta* 12(3) (1967) 287.
- [69] D.R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*, 82nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2001.
- [70] A. Zitolo, N. Ranjbar-Sahraie, T. Mineva, J. Li, Q. Jia, S. Stamatina, G.F. Harrington, S.M. Lyth, P. Krtil, S. Mukerjee, E. Fonda, F. Jaouen, Identification of catalytic sites in cobalt-nitrogen-carbon materials for the oxygen reduction reaction, *Nat. Commun.* 8(1) (2017) 957.
- [71] Y. Sun, L. Silvioli, N.R. Sahraie, W. Ju, J. Li, A. Zitolo, S. Li, A. Bagger, L. Arnarson, X. Wang, T. Moeller, D. Bernsmeier, J. Rossmeisl, F. Jaouen, P. Strasser, Activity–Selectivity Trends in the Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide over Single-Site Metal–Nitrogen–Carbon Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 141(31) (2019) 12372.
- [72] R.W. Reeve, P.A. Christensen, A.J. Dickinson, A. Hamnett, K. Scott, Methanol-tolerant oxygen reduction catalysts based on transition metal sulfides and their application to the study of methanol permeation, *Electrochim. Acta* 45(25) (2000) 4237.
- [73] M.S. Thorum, J.M. Hankett, A.A. Gewirth, Poisoning the Oxygen Reduction Reaction on Carbon-Supported Fe and Cu Electrocatalysts: Evidence for Metal-Centered Activity, *J. Phys. Chem. Lett.* 2(4) (2011) 295.
- [74] G. Wu, P. Zelenay, Nanostructured Nonprecious Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Acc. Chem. Res.* 46(8) (2013) 1878.
- [75] B. Britton, S. Holdcroft, The Control and Effect of Pore Size Distribution in AEMFC Catalyst Layers, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F353.

- [76] A. Serov, I.V. Zenyuk, C.G. Arges, M. Chatenet, Hot topics in alkaline exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 375 (2018) 149.
- [77] M. Piana, M. Boccia, A. Filpi, E. Flammia, H.A. Miller, M. Orsini, F. Salusti, S. Santiccioli, F. Ciardelli, A. Pucci, H₂/air alkaline membrane fuel cell performance and durability, using novel ionomer and non-platinum group metal cathode catalyst, *J. Power Sources* 195(18) (2010) 5875.
- [78] L. Osmieri, C. Zafferoni, L. Wang, A.H.A. Monteverde Videla, A. Lavacchi, S. Specchia, Polypyrrole-Derived Fe–Co–N–C Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction: Performance in Alkaline Hydrogen and Ethanol Fuel Cells, *ChemElectroChem* 5(14) (2018) 1954.
- [79] X. Li, B.N. Popov, T. Kawahara, H. Yanagi, Non-precious metal catalysts synthesized from precursors of carbon, nitrogen, and transition metal for oxygen reduction in alkaline fuel cells, *J. Power Sources* 196(4) (2011) 1717.
- [80] C.-H. Wang, C.-W. Yang, Y.-C. Lin, S.-T. Chang, S.L.Y. Chang, Cobalt–iron(II,III) oxide hybrid catalysis with enhanced catalytic activities for oxygen reduction in anion exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources* 277 (2015) 147.
- [81] X. Peng, V. Kashyap, B. Ng, S. Kurungot, L. Wang, J. Varcoe, W. Mustain, High-Performing PGM-Free AEMFC Cathodes from Carbon-Supported Cobalt Ferrite Nanoparticles, *Catalysts* 9 (2019) 264.

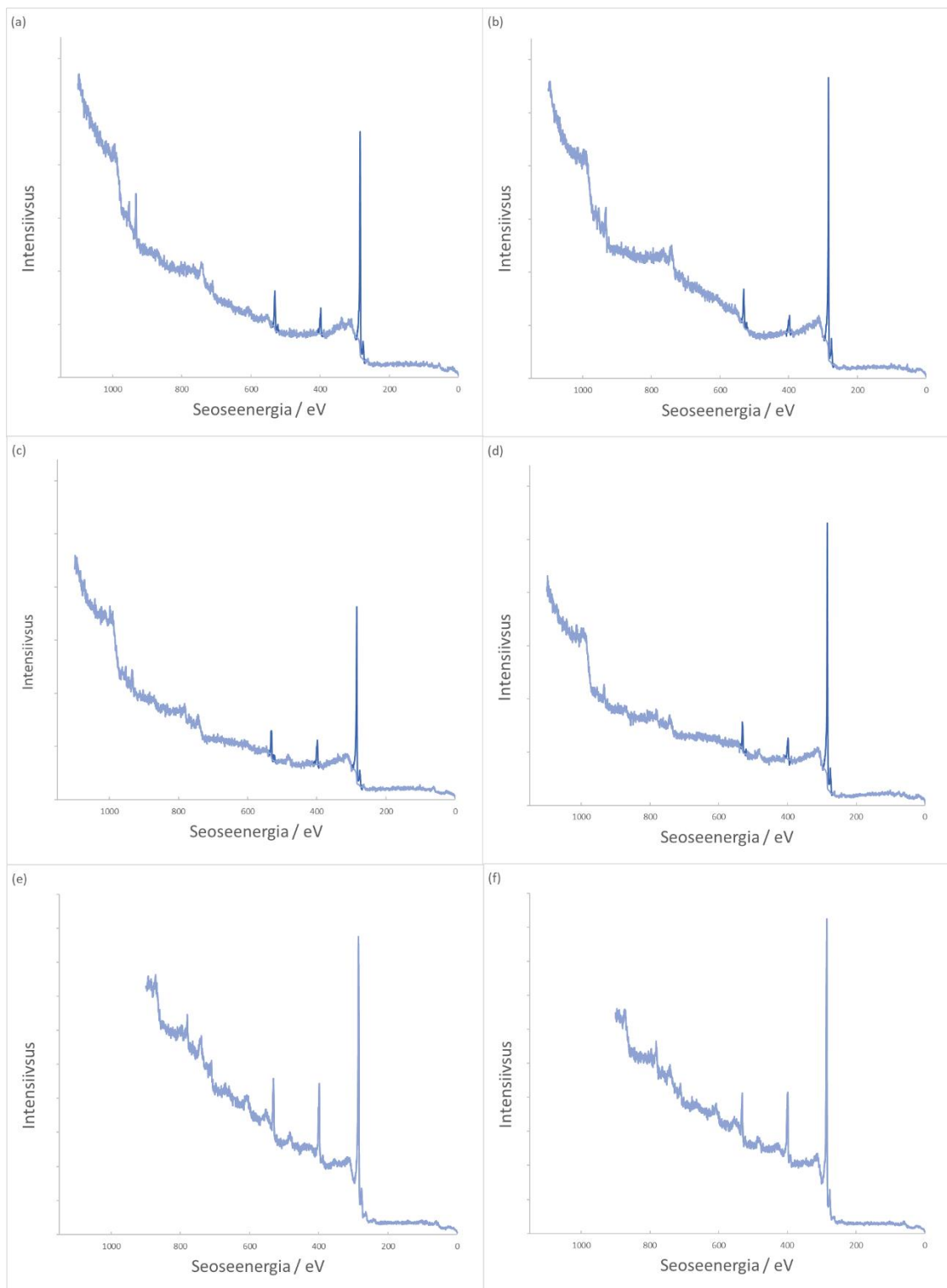
LISAD



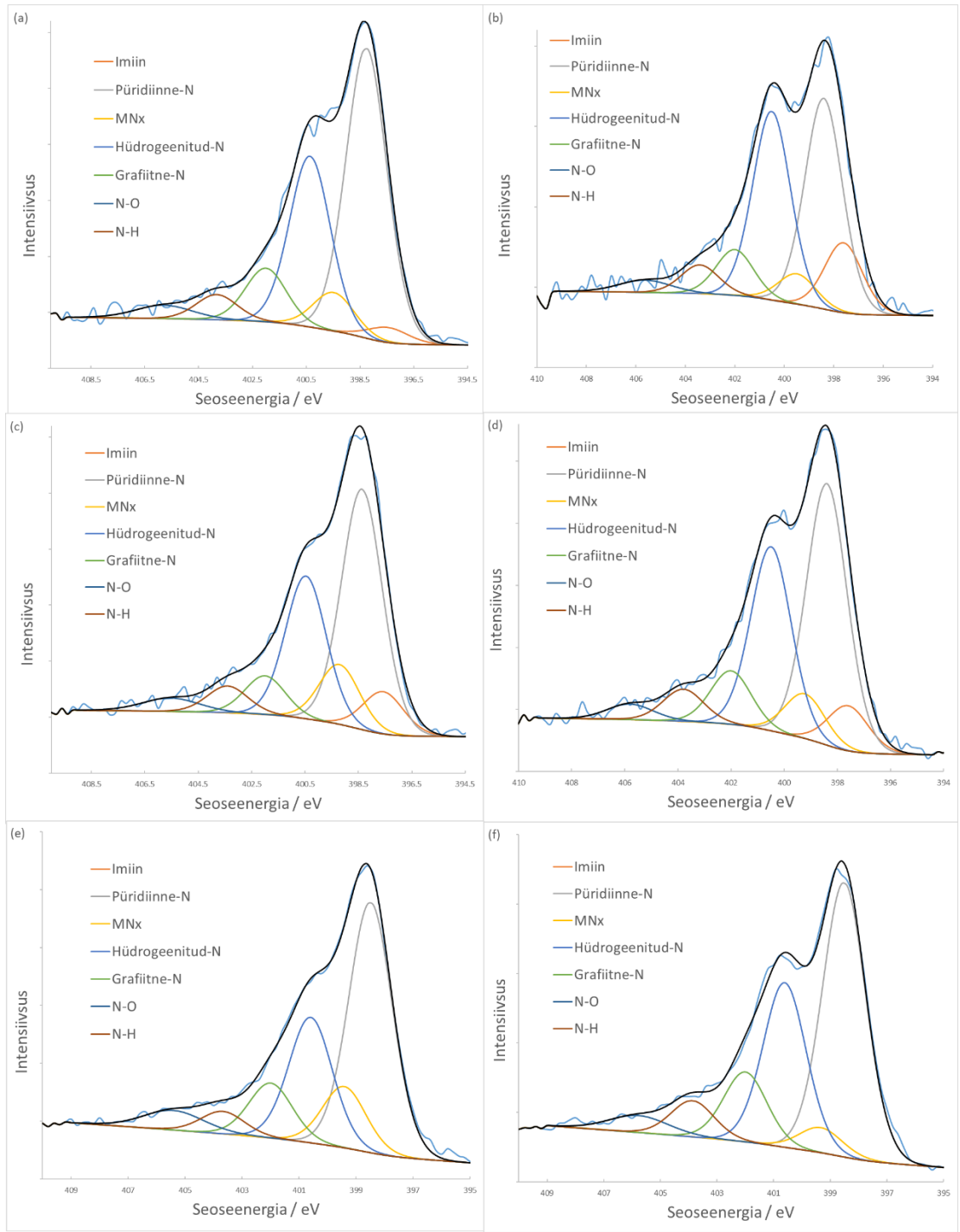
Joonis L1. Katalüsaatormaterjalide skaneeriva elektronmikroskoopia mikrofotod: (a,b) FeNC-at; (c,d) CoNC-at; (e,f) FeNC ja (g,h) CoNC.



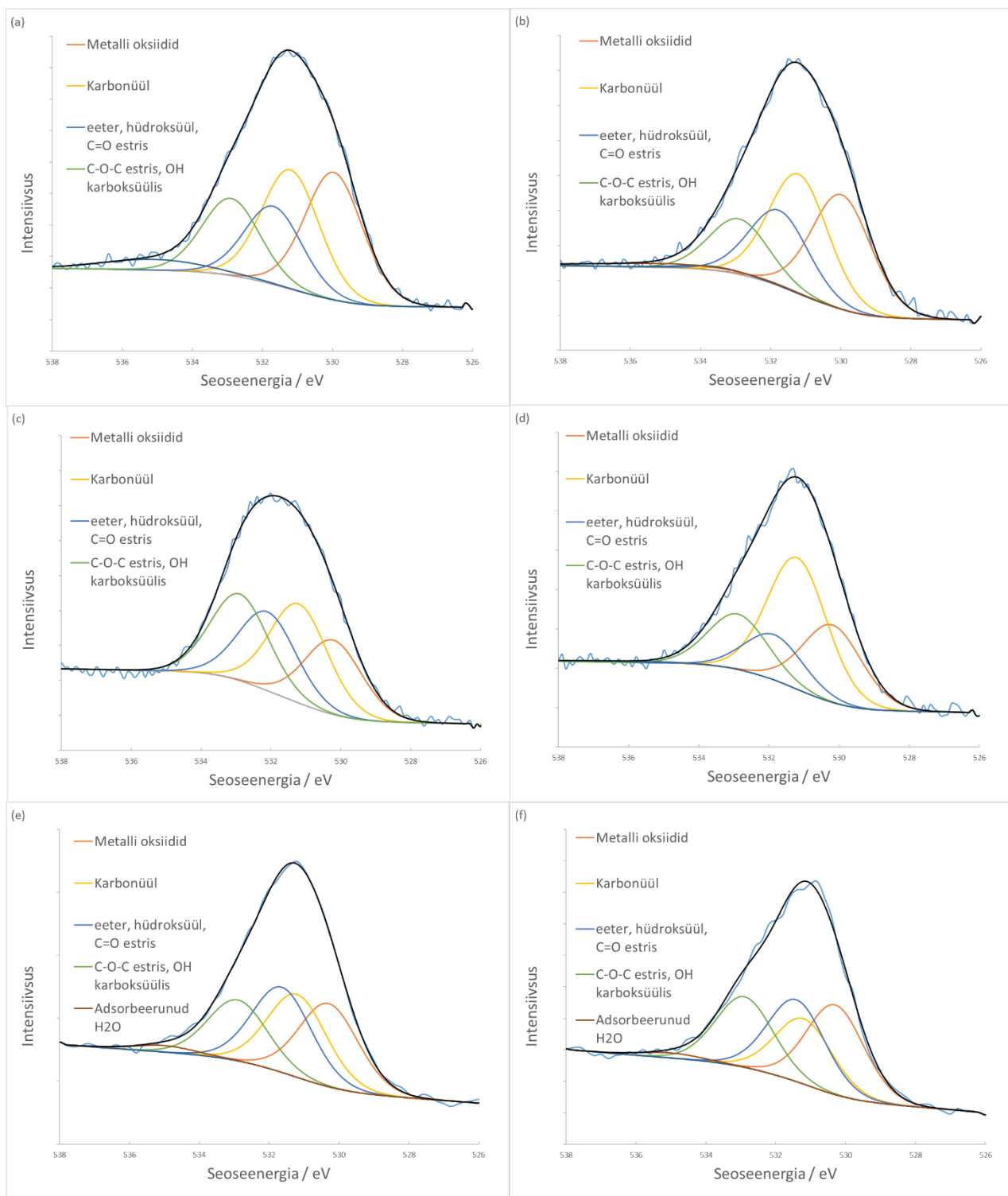
Joonis L2. N₂ adsorptsiooni/desorptsiooni isotermid süsinikmaterjalidel.



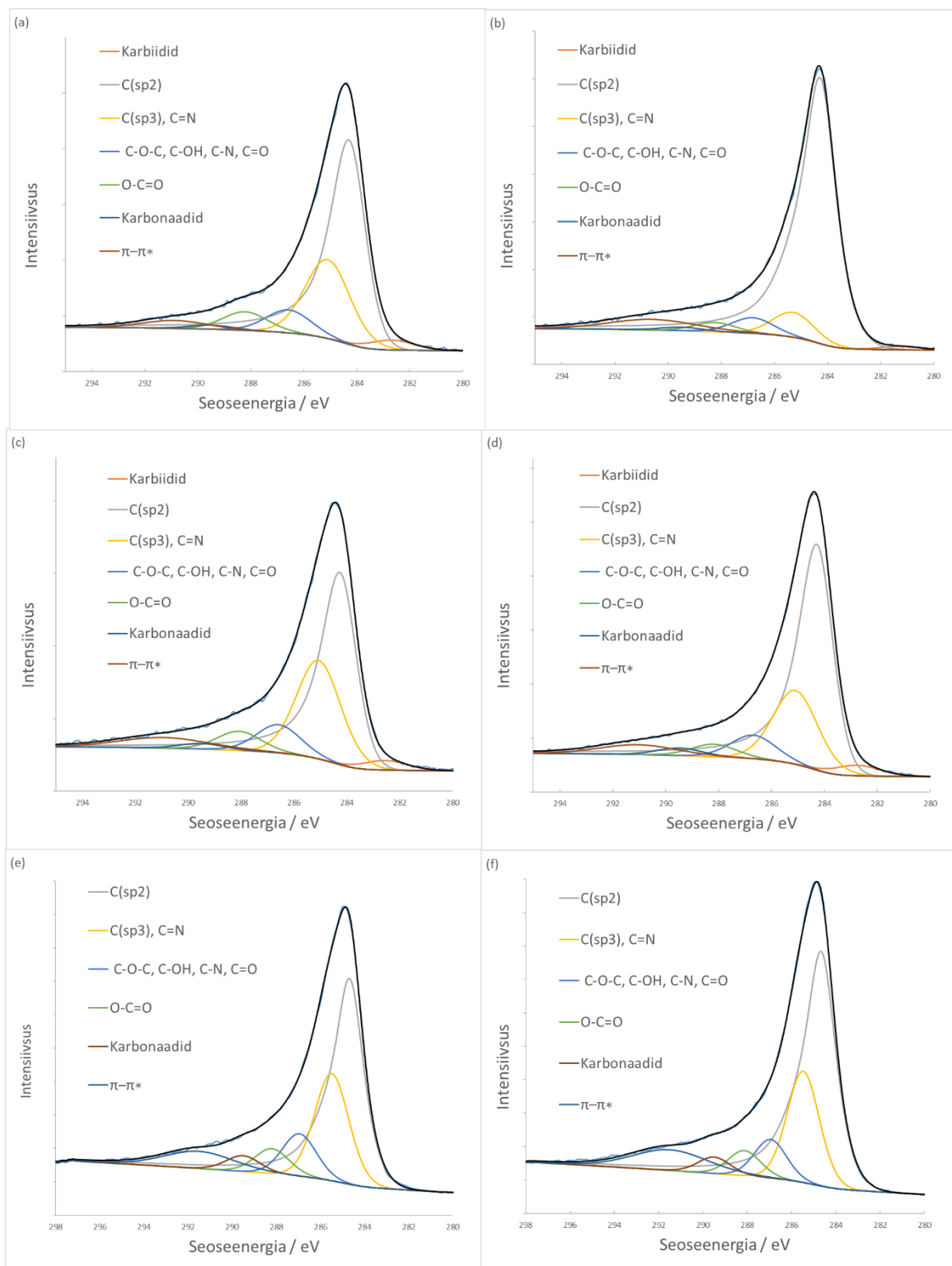
Joonis L3. XPS ülevaatespektrid: (a) FeNC; (b) FeNC-at; (c) CoNC; (d) CoNC-at; (e) FeCoNC; (f) FeCoNC-at.



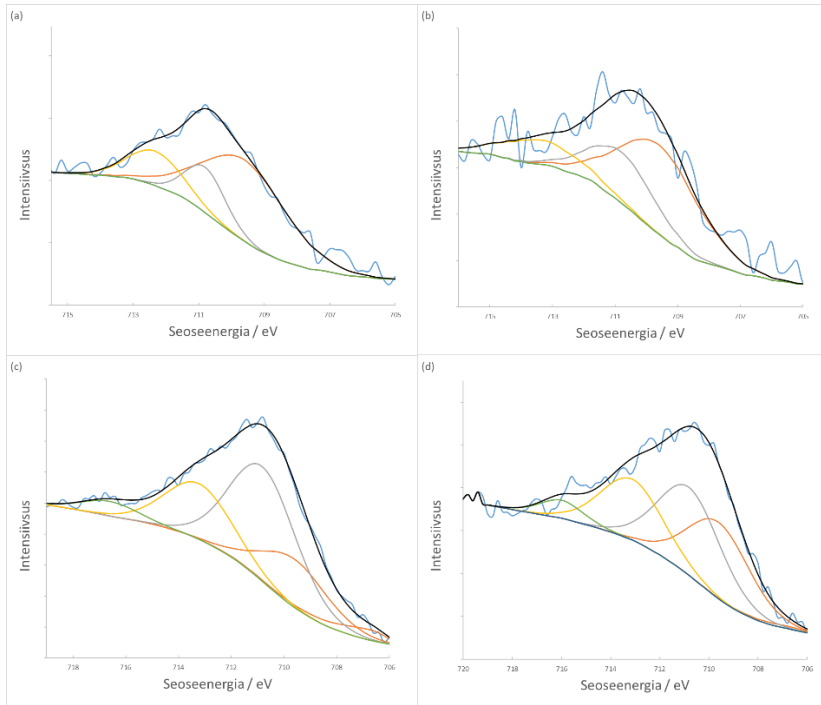
Joonis L4. XPS detailsed spektrid N1s piirkonnas: (a) FeNC ; (b) FeNC-at; (c) CoNC; (d) CoNC-at; (e) FeCoNC; (f) FeCoNC-at.



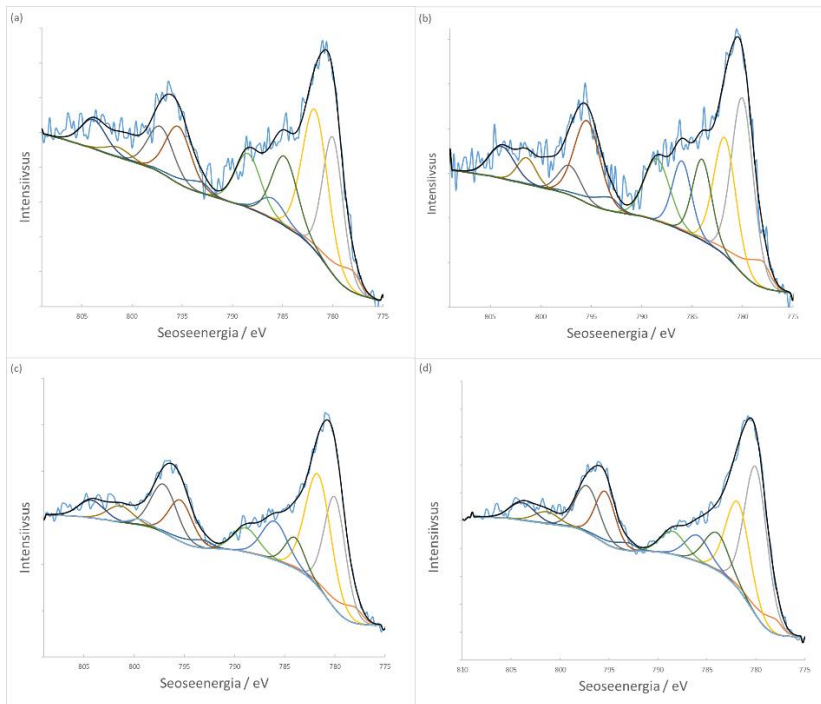
Joonis L5. XPS detailsed spektrid O1s piirkonnas: (a) FeNC; (b) FeNC-at; (c) CoNC; (d) CoNC-at; (e) FeCoNC; (f) FeCoNC-at.



Joonis L6. XPS detailedd spektrid C1s piirkonnas: (a) FeNC; (b) FeNC-at; (c) CoNC; (d) CoNC-at; (e) FeCoNC; (f) FeCoNC-at.



Joonis L7. XPS detailed spektrid Fe2p piirkonnas: (a) FeNC; (b) FeNC-at; (c) FeCoNC; (d) FeCoNC-at.



Joonis L8. XPS detailed spektrid Co2p piirkonnas: (a) CoNC; (b) CoNC-at; (c) FeCoNC; (d) FeCoNC-at.

Tabel L1. Erinevate FeCo-l põhinevate bimetalliliste katalüsaatorite võrdlus AEM kütuselemendis.

Katood-katalüsaator	Katalüsaatori kogus, mg cm ⁻²	Anood-katalüsaator	Membraan	Testi tingimused	P_{max} , mW cm ⁻²	Viide
FeCoNC-at	2	Pt-Ru/C (wt% 50:25:25), 0,6 mg _{Pt} cm ⁻²	HMT-PMBI	H ₂ (0,1 NLPM); O ₂ (0,1 NLPM); 60 °C	415	Antud töö
HypermechT M 4020 (FeCo)	0,8	40% Pt/C: 0,45 mg _{Pt} cm ⁻²	kommertsiaalne AEM	H ₂ (1 L min ⁻¹); õhk (2 L min ⁻¹); 50 °C	205	Piana et al., 2010 [77]
Fe-Co-N-C	1	PtRu/C	LDPE-l põhinev AEM	H ₂ ja O ₂ (1 L min ⁻¹); 60 °C	420	Osmieri et al., 2018 [78]
CoFeN/C	4	46% Pt/C: 0,4 mg _{Pt} cm ⁻² (TKK)	A201 (Tokuyama)	H ₂ (0,2 L min ⁻¹); O ₂ (0,4 L min ⁻¹); 50 °C	177	Li et al., 2011 [79]
Fe/Co-NpGr	2,5	40 wt% Pt/C (E-TEK) (Pt kogus: 0,80 mg cm ⁻²)	FumaTech FAA	H ₂ (50 sccm); O ₂ (100 sccm); 50 °C	35	Palaniselvam et al., 2016 [19]
Co-Fe ₃ O ₄ /C	0,8	Pt/C	FumaTech FAA	H ₂ (200 sccm); O ₂ (200 sccm); 60 °C	114	Wang et al., 2015 [80]
CoFe ₂ O ₄ (Vulcan XC-72 carbon)	2,4	0,7 mg _{PtRu} cm ⁻²	Polüetüleenil põhinev AEM	H ₂ ja õhk (1 L min ⁻¹); 70 °C	670	Peng et al., 2019 [81]

TÄNUAVALDUS

Täna oma juhendajaid Ave Sarapuud ja Kaido Tammeveskit. Täna ka Mairo Merisalu SEM mõõtmise eest, Mihkel Rähni TEM mõõtmiste eest, Arvo Kikast XPS mõõtmiste läbiviimise ja tulemuste analüüsimise eest, Jaan Aruvälja XRD mõõtmiste ja analüüsi eest, Maike Käärikut lämmastiku adsorptsiooni mõõtmiste ja analüüsi eest, Päärn Paistet MP-AES mõõtmiste eest ja Aleksei Treštšalovit Raman spektroskoopia mõõtmiste ja analüüsi eest.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kaarel Kisand

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

„Hapniku elektrokeemiline redutseerumine 5-metüülresortsinoolist valmistatud rauda- ja koobaltit sisaldavatel lämmastikuga dopeeritud süsinikkatalüsaatoritel“,

mille juhendajad on Ave Sarapuu ja Kaido Tammeveski

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

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

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

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

Tartus, **26.05.2020**