

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

SANDER RATSO

**HAPNIKU ELEKTROKEEMILINE REDUTSEERUMINE
LÄMMASTIKUGA DOPEERITUD
SÜSINIKNANOMATERJALIDEL**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: Ivar Kruusenberg, PhD

dots Kaido Tammeveski

Tartu 2015

SISUKORD

SISSEJUHATUS	3
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	4
1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine	4
1.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine süsiniknanomaterjalidel	5
1.2.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine süsiniknanotorudel ning nende puhastamine	5
1.2.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine grafeenil ja grafeeni dopeerimine	6
1.2.3 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine lämmastikuga dopeeritud süsiniknanomaterjalidel	7
1.3 Otsene metanool-kütuseelement	8
2. PÖÖRLEVA KETASELEKTROODI MEETOD	10
3. EKSPERIMENDI METOODIKA	12
3.1 Grafiitoksiidi süntees	12
3.2 Süsiniknanotorude puhastamine	13
3.3 Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjali valmistamine.....	13
3.4 Elektroodide modifitseerimine ja elektrokeemilised mõõtmised	14
3.5 Kütuseelemendi valmistamine ja testimine	15
3.6 Materjalide füüsikaline karakteriseerimine.....	15
4. TULEMUSED JA ARUTELU	16
4. 1 Süsinikkomposiitmaterjalide pinnamorfoloogia ja -koostis	16
4.2 Hapniku redutseerumine süsinikkomposiitmaterjalidel aluselises keskkonnas.....	20
4.3 Otsese metanool-kütuseelemendi testimised	29
KOKKUVÕTE	32
SUMMARY	33
KASUTATUD KIRJANDUS	34
LISAD.....	43

SISSEJUHATUS

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine on üks tähtsamaid elektrokeemilisi reaktsioone, mida kasutatakse nii metall-õhk patareides, kütuseelementides kui ka vesinikperoksiidi elektrokeemilisel sünteesil. Olenevalt mõõtekeskkonnast ja elektroodimaterjalist võib hapniku redutseerumine toimuda kas kaheelektronilise või neljalelektronilise reaktsioonitee kaudu, millest kaheelektronilist kasutatakse üldiselt vesinikperoksiidi tootmiseks ja neljalelektronilist kütuseelementides ning hapnikuandurites.

Traditsiooniliselt kasutatakse energia tootmiseks fossiilseid kütuseid, näiteks naftat või maagaasi, kuid nende varud on piiratud ning neist energia tootmisel on mitmeid soovimatuid kõrvalprodukte, näiteks süsihappegaas. Kütuseelemendid võimaldavad fossiilkütused asendada vesiniku või metanooliga, millest energia tootmine on oluliselt puhtam ning efektiivsem.

Üldiselt kasutatakse madalatemperatuurilistes kütuseelementides suure võimsustiheduse saavutamiseks plaatinal või muudel väärismetallidel põhinevaid katalüsaatoreid, mis on aga kallid, raskesti kättesaadavad ning degradeeruvad aja jooksul. Alternatiivina väärismetallkatalüsaatoritele on hapniku redutseerumist väga palju uuritud mitteväärismetallkatalüsaatoritel ja heteroatomitega modifitseeritud suurepinnalistel süsiniknanomaterjalidel, nagu süsiniknanotorud, grafeen jt. Mitmetel neist materjalidest on erakordsed omadused, mis muudavad nad atraktiivseks hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüüsivise seisukohast.

Käesolevas töös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorude ja grafeenoksiidi komposiitmaterjalil. Lämmastikuga dopeerimise efektiivsust võrreldi mitme erineva lämmastikku sisaldava lähteaine puhul. Materjali pinna morfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi ja läbistuselektronmikroskoobi abil ning elementide pindsisaldust röntgenfotoelektron-spektroskoopia meetodil.

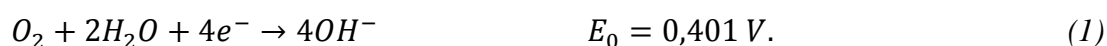
Tõestamaks sünteesitud materjali rakendatavust kütuseelementides viidi läbi ka katalüsaatormaterjalide uurimine otsene metanool-kütuseelemendis.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine on üks tähtsamaid elektrokeemilisi reaktsioone, mida on uuritud erinevatel elektrodipindadel, näiteks väärismetallidel [1, 2], süsinikmaterjalidel [3] ja metallioksiididel [4]. Tegemist on keerulise mitmeelektronilise protsessiga, mis sõltuvalt keskkonnast ja elektrodimaterjalist võib kulgeda mitmeid reaktsiooniteid pidi [5–9]. Vesilahustes kulgeb aluselises keskkonnas hapniku redutseerumine üldiselt kahte põhilist reaktsiooniteed pidi:

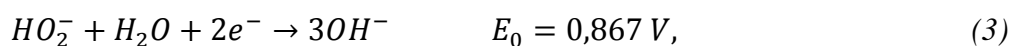
Otsene neljalektroniline redutseerumine



või peroksiidi reaktsioonitee



millele järgneb redutseerumine

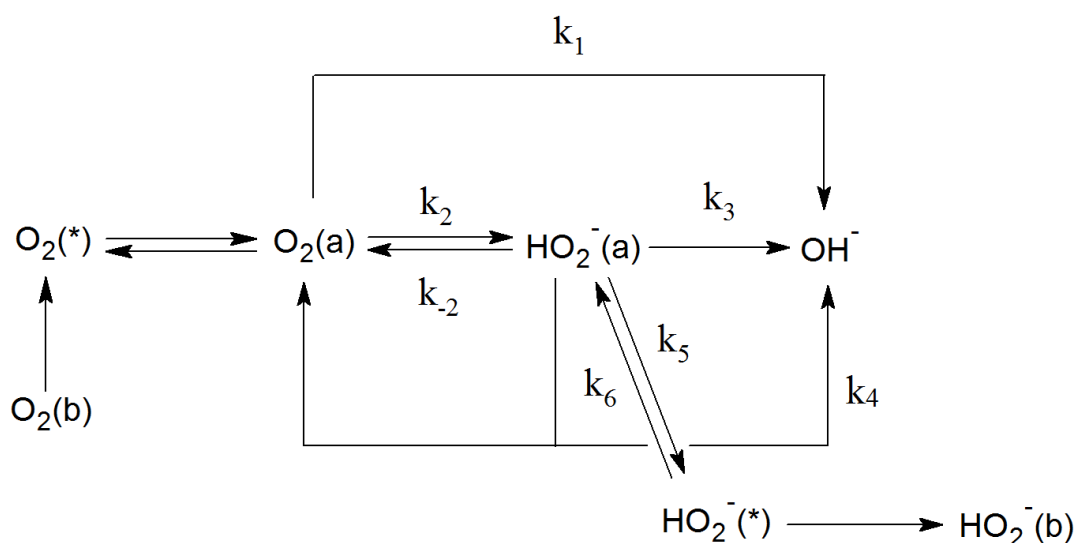


või disproportsioneerumine



Lisaks peroksiidile võib teatud juhtudel redutseerumisreaktsiooni käigus tekkida superoksiidioon $O_2^{\bullet -}$ või selle protoneeritud vorm HO_2^{\bullet} [6, 8].

Lihtsustatult saab aluselises keskkonnas hapniku redutseerumise esitada järgneva skeemina:



Skeem 1. Hapniku redutseerumise üldskeem aluselises keskkonnas, kus k_i tähistab kiiruskonstante. (b), (*) ja (a) vastavad O_2 ja HO_2^- esinemisele lahuses, pinnalähedases kihis ja adsorbeerunud olekus [7].

Kuna hapnik-hapnik sideme dissotsiatsioonenergia hapnikumolekulis on 494 kJ mol^{-1} , siis on otsene neljaelektronine redutseerumine aeglane ning toimub vaid väga aktiivsetel katalüsaatoritel, näiteks plaatinal ja palladiumil [6]. H_2O_2 dissotsiatsioonenergia on seevastu oluliselt madalam, 146 kJ mol^{-1} , ning seetõttu toimub enamikel elektrodimaterjalidel kaheelektroniline hapniku redutseerumine.

1.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine süsiniknanomaterjalidel

Süsinikmaterjale on kasutatud hapniku redutseerumisel eelkõige plaatinakatalüsaatori kandjatena [8]. Traditsiooniliselt on sellel eesmärgil kasutatud amorfseid süsinikuvorme, näiteks kommertsiaalseid süsinikpulbreid nagu *Vulcan XC72* ja *Black Pearls BP2000* [10]. Viimasel ajal on tänu nanotehnoloogia arengule välja töötatud palju uudseid süsiniku struktuure, mida on samuti rakendatud hapniku redutseerimiseks: mitmeseinalisi süsiniknanotorusid [11–19], süsinikfiibreid [20–23], mesopoorseid süsinikmaterjale [24–27], pürolüütilist grafiiti ja grafeeni [28–36], karbiidset päritolu süsinikku [37] ning süsinikaerogeele [10, 38, 39]. Süsinikmaterjale on kasutatud nii otsese katalüsaatorina, katalüsaatorikandjana kui ka alusmaterjalina edasisteks modifitseerimisprotsessideks [10, 23].

1.2.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine süsiniknanotorudel ning nende puhastamine

Süsiniknanotorud avastati Sumio Iijima poolt 1991. aastal fullereenide sünteesi kõrvalproduktina [40]. Nüüdseks on nanotorude sünteesiprotsessi oluliselt rafineeritud ning nanotorude omadusi laialdaselt uuritud. Süsiniknanotorude puhul eristatakse kolme erinevat gruppi: üheseinalised, kaheseinalised ning mitmeseinalised nanotorud. Tavaliselt kasutatakse neist sünteesi lihtsuse tõttu viimast. Mehaaniliselt on nad väga tugevad ja jäigad ning suurepärase elektri- ja soojusjuhtivusega [41]. Väga hea keemiline aktiivsus, juhtivus ning suur eripind muudavadki süsiniknanotorud elektrokeemilisest aspektist atraktiivseks. Aluselises keskkonnas on süsiniknanotorud ise elektrokatalüütiliselt aktiivsed, kuid happelises keskkonnas omavad nad hapniku redutseerumise suhtes üsna madalat katalüütilist aktiivsust ja seetõttu kasutatakse neid happes peamiselt katalüsaatori kandematerjalina [42]. Süsiniknanotorude elektrokatalüütilist aktiivsust happelises keskkonnas seostatakse enamasti metallkatalüsaatori jääkidega, mis pärinevad reeglina nanotorude sünteesiprotsessist [43, 44]. Aktiivsust leeliselistes lahustes on seletatud hapnikkuisaldavate kinoonset tüüpi rühmade

olemasoluga süsinikmaterjali pinnal [45, 46]. Samuti parandavad nanotorude juhtivust ning seeläbi aktiivsust hapniku redutseerumisel defektid materjali struktuuris [47, 48]. Puhaste nanotorude elektrokatalüütiliste omaduste uurimiseks on üritatud metallijäägid neist eraldada, kasutades selleks töötlemist happes, hapete segus või tugeva oksüdeerijaga [44, 49, 50]. Paraku ei ole ka väga põhjalike puhastusprotseduuridega ja tugevaid oksüdeerijaid kasutades suudetud lisandeid täielikult kõrvaldada [49–51]. Samuti lõhub oksüdeerimine nanotorude struktuuri liialt ning lühendab neid, muutes nanotorude elektronstruktuuri ja katalüütilisi omadusi [43], nii et aktiivsus ei vasta enam puhtale modifitseerimata materjalile. Seetõttu on vajalik leida tasakaal nanotorude piisavaks puhastamiseks. Kahjuks on ka paljude hapnikkuisaldavate pindrühmadega nanotorud vaid keskmise aktiivsusega ning hapniku redutseerumine toimub neil kaheelektronilist reaktsiooniteed pidi [52]. Viimasel ajal on nanotorude aktiivsust hapniku redutseerumisel uuritud heteroatomite, eelkõige lämmastikuga, dopeerimisel [11–19, 53–56].

1.2.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine grafeenil ja grafeeni dopeerimine

Alates grafeeni avastamisest 2004. aastal on seda materjali tänu erakordsetele elektroonilistele, optilistele, magnetilistele, mehaanilistele ja soojusjuhtivuslikele omadustele väga palju uuritud [57]. Elektrokatalüütilisest aspektist muudavad grafeeni tähelepanuväärseks just hea elektrijuhtivus ning suur eripind. Grafeeniliistakud iseenesest ei ole kuigi head elektronaktseptorid ning neil puuduvad ka elektron-donoorsed omadused, seetõttu on nende elektrokatalüütiline aktiivsus madal ning hapniku redutseerumine toimub vaid kaheelektronilist reaktsiooniteed pidi. Seepärast on grafeeni peamiselt kasutatud kas katalüsaatori kandjana [58] või elektrokatalüütiliste rakenduste tarvis dopeeritud [28–36, 57–61]. Dopeerimiseks on üks lihtsamaid viise grafiitoksiidi lõhkumine kasutades grafeenikihtide vahele viidud aine lagunemist kõrgel temperatuuril [62]. Lagunev aine paisub termiliselt lagunedes ning lõhub grafiitoksiidi grafeenoksiidi liistakuteks. Sellega samaaegselt toimub redutseerimine ja dopeerimine redutseeriva aine või gaasi ja lämmastikuühendi juuresolekul, kusjuures sageli on dopant ja redutseerija sama aine [62–64]. Üheks suurimaks probleemiks grafeeni kasutamisel katalüsaatorina on grafeeniliistakute kokkupaakumine grafiidilaadseks materjaliks van der Waalsi jõudude mõjul, mis vähendab materjali eripinda ning seeläbi aktiivsentrite hulka ja elektrokatalüütilist aktiivsust. Üks lahendusi sellele on kasutada grafeeni ja nanotorude komposiitmaterjali, kus nanotorud asetuvad grafeeniliistakute vahele ning välistavad kokkupaakumise [65].

1.2.3 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine lämmastikuga dopeeritud süsiniknanomaterjalidel

Mõlemal eelnevalt käsitletud süsiniknanomaterjalil on suur eripind ja hea juhtivus, mis muudavad hapnikumolekulide transpordi pinnalähedasse kihti ning elektronide liikumise materjalis hõlpsaks ning seega peaks nad olema suurepärased katalüsaatorid hapniku redutseerumisel. Paraku katalüüsivad nad vaid kaheelektronilist hapniku redutseerumist ning on seetõttu kehvad elektrodimaterjalid hapniku redutseerumise ja kütuseelemendi seisukohalt. Aktiivsuse tõstmiseks ning hapniku neljalelektroniliseks redutseerimiseks on vajalik neid dopeerida. Viimasel ajal on väga palju tähelepanu pööratud süsiniknanomaterjalide lämmastikuga dopeerimisele [13–25, 36–48, 70]. Elektrondonoorsete lämmastikuaatomite dopeerimisel süsinikstruktuuril konjugeeritakse süsiniku π -elektronid lämmastiku elektronpaari elektronidega [19]. Lämmastiku mõju aktiivsusele sõltub suuresti sellest, millises positsioonis lämmastikuaatomid süsinikmaterjalis paiknevad [28, 66, 67]. Üldiselt eristatakse dopeeritud süsinikmaterjalides nelja erinevat lämmastikuvormi: kvaternaarne ehk grafiitne lämmastik, kus lämmastik on seostunud kolme süsinikaatomiga, püridiinne lämmastik, kus lämmastikuaatom on seostunud vaid kahe süsinikuaatomiga, olles nõ. süsinikvõre „äärel“, pürroolne lämmastik, mis on sarnane püridiinsega, kuid lämmastik asub viieliikmelises süsiniktsükliis, ning püridiinne N^+-O^- , kus püridiinse lämmastikuga on seotud veel hapnikuaatom. Olenemata põhjalikest uuringutest, ei ole veel siiani konsensussele jõutud, milline neist vormidest on eelistatud hapniku redutseerumiseks. Mõnede uurimisrühmade sõnutsi annetab püridiinne lämmastik elektroni π -süsteemi ning tõstab seeläbi süsinikmaterjali elektrodoorsust [68, 69], teised on aga selles teoorias kahelnud [70] ja leidnud et aktiivsus suureneb hoopis kvaternaarse lämmastikurühmade arvu tõustes [33] ning isegi pakkunud, et pürroolised rühmad on need, mis katalüüsivad hapniku neljalelektronilist redutseerumist [71, 72]. Elektrokatalüütiline aktiivsus hapniku redutseerumisel sõltub oluliselt ka dopeeritud materjali üldisest ning pindkihi lämmastikusisaldusest. On täheldatud, et aluselistes keskkondades tõuseb materjali aktiivsus märgatavalt lämmastiku pindkontsentratsiooni suurenedes [13, 15], mis kinnitab, et aktiivtsentrite arv O_2 molekuli lõhustamiseks tõuseb koos lämmastiku pindrühmade arvu suurenemisega. Lämmastikuaatomite üldkoguse tõus on seostatud valents- ja juhtivustsooni muundumistega Fermi tasandi läheduses, mis muudab materjalid metallilisteks juhtideks ning tõstab seeläbi elektrontranspordi kiirust materjalis [54, 73]. See omab jällegi positiivset efekti materjali aktiivsusele. Sarnaselt dopeerimata süsiniknanomaterjalidele on dopeeritud

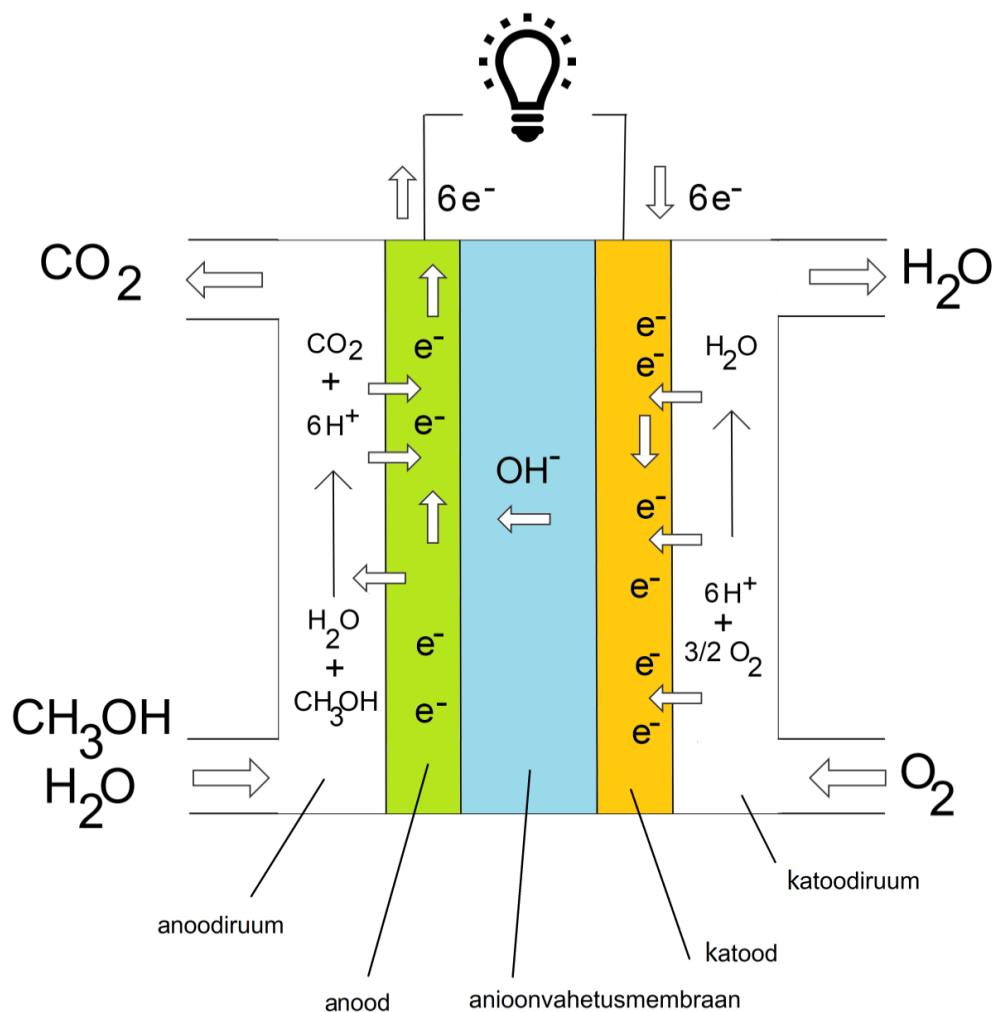
süsiniknanomaterjalide aktiivsus hapniku redutseerumisreaktsiooni suhtes oluliselt kõrgem aluselises keskkonnas [16]. Maldonado ja Stevenson pakkusid välja, et happelises keskkonnas on hapniku redutseerumisreaktsiooni kiirust määravaks staadiumiks elektroni üleminek adsorbeerunud hapnikumolekulile, samas kui aluselises keskkonnas on see protsess kiirem ning kiirust limiteerivaks staadiumiks on hoopis superoksiidiooni $O_{2,ads}^{\bullet-}$ protoneerumine [21]. Samas avastasid nad ka, et vesinikperoksiidioon HO_2^- on aluselises keskkonnas märgatavalt ebastabiilsem ning disproportsioneerumisprotsess toimub kiiremini kui edasine redutseerimine OH^- ks, vähendades hapniku redutseerumisprotsessi üldist produktiivsust.

Süsiniknanomaterjalide lämmastikuga dopeerimiseks on põhimõtteliselt kaks moodust: kas dopeerida materjal juba sünteesifaasis või töödelda juba valmisolevat materjali. Mõlema mooduse jaoks on välja töötatud terve hulk viise, näiteks keemiline aurufaasist sadestamine [32], laserablatsioonmeetod [74] ja solvotermiline süntees [31], kuid need meetodid on kallid ning vajavad spetsiaalset aparatuuri. Viimasel ajal on lihtsa ja odava viisina lämmastikuga dopeerimiseks kerkinud esile pürolüüs lämmastikuühendi juuresolekul [12, 18, 75], mille abil on lühikese ajaga võimalik sünteesida suur hulk elektrokatalüütiliselt aktiivset materjali. Lisaks toimivad lämmastikuühendid grafiitoksiidist dopeeritud grafeeni sünteesil paisutavate ja redutseerivate reagentidena, hõlbustades seega ka alusmaterjali ettevalmistust [62–64].

1.3 Otsene metanool-kütuseelement

Kütuseelement on süsteem, mis muudab keemilise energia elektriks, soojuseks ja veeks. Kütuseelementide liigitamiseks on 2 põhilist viisi: opereerimistemperatuuri järgi ning elektrolüüdi tüübi järgi. Temperatuuridel alla 120 °C kasutatakse põhiliselt kahte tüüpi kütuseelemente: prootonvahetusmembraaniga ja anioonvahetusmembraaniga kütuseelementid. Anioonvahetusmembraaniga kütuseelementides toimub katoodil puhta hapniku või õhuhapniku redutseerumine, millest saadakse hüdroksiidid. Edasi liiguvad need ioonid läbi polümeerse elektrolüüdi anoodile, kus toimub vesiniku oksüdeerumine veeks. Selle protsessi tulemuseks on anoodil tekkiv vesi ja elektronide vool elektri ahelat mööda anoodilt katoodile. Anioonvahetusmembraanid on tavaliselt tahked polümeersed elektrolüüdid, mis sisaldavad positiivse laenguga ioonseid funktsionaalrühmi ning liikuvaid negatiivse laenguga anioone, milleks tavaliselt on OH^- [76, 77]. Nagu eelnevalt mainitud, on anioonvahetusmembraaniga kütuseelementidel prootonvahetusega elementide ees selged eelised: hapniku redutseerumisreaktsioon aluselises keskkonnas on kiirem ning kasutada saab

väärismetallivabu katalüsaatoreid, lisaks ei ole aluseline keskkond nii korrosiivne, mis vähendab kütuseelemendi komponentidele esitatavaid nõudeid ning kogu süsteemi üldist degradeerumist [78]. Otsese metanool-kütuseelemendi anoodil reageerib vesiniku asemel metanool. Metanoolil kui kütusel on vesiniku ees mitmeid eeliseid: ta on standardtingimustel vedelas olekus ning seetõttu oluliselt lihtsamini ladustatav, transporditav, lahustuv vesikeskkonnas ja vesinikust suurema energiatihedusega [79]. Põhiliseks probleemiks otseste metanool-kütuseelementide katoodi poole puhul on metanooli difundeerumine anoodiruumist katoodiruumi, mis omakorda päädib katoodimaterjali saastumisega ja vähendab seeläbi oluliselt katalüsaatorite aktiivsust, eriti plaatina korral [80–82]. Seetõttu on oluline otsese metanool-kütuseelemendi katoodkatalüsaatorite puhul mitte ainult katalüütiline aktiivsus, vaid ka metanoolitaluvus. Otsese metanool-kütuseelemendi toimimismehhanism on toodud skeemil 2.



Skeem 2. Otsese metanool-kütuseelemendi toimimisskeem. Anood- ja katoodiruumis on toodud vastavalt toimuvad reaktsioonid.

2. PÖÖRLEVA KETASELEKTROODI MEETOD

Ajalooliselt on pöörleva ketaselektroodi meetod üks enamkasutatavamaid meetodeid elektrokeemiliste reaktsioonide mehhanismi ja kineetika uurimisel [83]. Selle meetodi põhiliseks eeliseks teiste meetodite ees on võimalus kvantitatiivselt eristada voolu kineetilist ja difusioonilist komponenti. Pöörlev ketaselektrood koosneb ketaselektroodist, mida ümbritseb isoleeriv materjal (enamasti polütetrafluoroeteen). Elektrood asetatakse lahusesse ning pöörleb ümber oma telje kontrollitud pöörlemiskiirusel ω . Pöörlev ketaselektrood töötab lahuses pumbana, tõmmates lahust enda peale ning seejärel seda tsentrifugaaljõu abil radiaalselt elektroodipinnale laiali heites. Selline elektrood on lahusele ühtlaselt ligipääsetav ning voolutihedus on ühtlane üle kogu elektroodi. Samuti on selline süsteem mööda z-telge sümmeetriline, mis lihtsustab oluliselt hüdrodünaamika matemaatilist kirjeldamist [84]. Reaktsioon toimub elektroodi pinnal difusioonikihis z_D , millel toimub pidev radiaalne konvektsioon, mis viib produktid elektroodi pinnalt minema. Difusioonikihi paksus sõltub pöörlemiskiirusest ning on esitatav järgmise võrrandiga:

$$z_D = 1,61D^{1/3}v^{1/6}\omega^{-1/2}, \quad (5)$$

kus D on aine difusioonikoefitsient, v on lahuse kinemaatiline viskoossus ja ω – ketta pöörlemiskiirus (rad s^{-1}). Elektroodireaktsiooni toimumiseks peab olema tagatud massitransport lahusest pinnalähedasse kihti, mida kirjeldab esimest järku kiiruskonstant k_{mt} . Voog elektroodi pinnale avaldub seega järgmiselt:

$$J_{mt} = k_{mt}(c_\infty - c_0), \quad (6)$$

kus c_∞ on aine kontsentratsioon lahuses ja c_0 aine kontsentratsioon pinnalähedases kihis. Voog pinnale on seega maksimaalne juhul, kui aine kontsentratsioon pinnalähedases kihis on null. Elektrokeemilist reaktsiooni elektroodi pinnal kirjeldab samuti esimest järku kiiruskonstant k_e . Tasakaaluolekus on elektrokeemiline voog J_e võrdne üldise vooga J ja J_{mt} 'ga ning avaldub:

$$J_e = k_e c_0. \quad (7)$$

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

$$J_e = k_e c_\infty. \quad (8)$$

Seega on üldine voog kirjeldatav järgmise võrrandiga:

$$\frac{1}{J} = \left[\frac{1}{k_{mt}} + \frac{1}{k_e} \right] \frac{1}{c_\infty}. \quad (9)$$

Eksperimentaalselt mõõdetakse reaktsioonikiirust vooluna:

$$i = nFAJ, \quad (10)$$

kus A on elektroodi pindala (cm^2), F on Faraday konstant, ja n on reaktsioonis üleminevate elektronide arv. Eksperimentaalne voolutihedus j saadakse sellest elektroodi pindalaga läbi jagades jagades ning avaldub arvestades võrrandeid (9) ja (10):

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{mt}} + \frac{1}{j_e}, \quad (11)$$

kus j_{mt} ja j_e on vastavalt massitranspordist ning elektrokeemilise reaktsiooni kineetikast tulenevad komponendid. Kuna pöörleva ketaselektroodi meetodi puhul toimub mööda z -telge aine transport vaid difusiooniliselt, on voog pinnale J esitatav Ficki võrrandiga:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial z} = D \frac{(c_\infty - c_0)}{z_D}. \quad (12)$$

Piiriline difusioonivool (olukorras, kus elektrood on väga aktiivne ning aine kontsentratsiooni pinnal c_0 võib lugeda nulliks) on kombineerides võrrandeid (5), (6), (10) ja (12) kirjeldatav Levichi võrrandiga [84]:

$$j_{mt} = 0,62nFc_\infty D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}, \quad (13)$$

mis, arvestades ainsa muutujana pöörlemiskiirust, avaldub kujul

$$j_{mt} = B\omega^{1/2}, \quad (14)$$

ning voolutihedus üldisemalt avaldub kombineerides võrrandeid (5) ja (9-13) Koutecky-Levichi (KL) võrrandina:

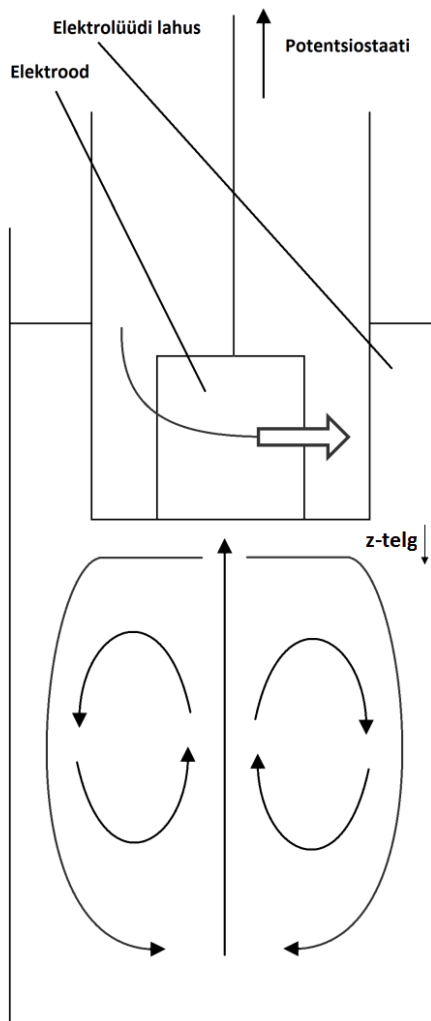
$$\frac{1}{j} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} + \frac{1}{nFk_e c_\infty} \quad (15)$$

Seega, teostades mõõtmisi mitmetel elektroodi pöörlemiskiirustel ning ekstrapoleerides $1/j$, $1/\omega^{1/2}$ -teljestikus saadud sirged lõpmatu pöörlemiskiiruseni ($1/\omega^{1/2} = 0$), saame määrata kineetilised voolutihedused sõltuvalt elektroodi potentsiaalst. Seost (15) saab esitada ka kujul:

$$j = \frac{nFk_e c_\infty}{1 + k_e z_D / D}, \quad (16)$$

Võrrand (16) annab võimaluse määrata, millal on tegemist aeglase laengu- või massiülekanedega, seostades kiiruskonstandi k_e eksperimendi tingimustega. Kui $k_e z_D / D \ll 1$, on tegemist kineetilise limitatsiooniga; kui $k_e z_D / D \gg 1$, on limiteeriv difusioonistaadium.

Pöörlevat ketaselektroodi saab kasutada kineetiliste parameetrite leidmiseks, kui $k_e z_D / D < 1$ [83].



Skeem 3. Pöörleva ketaselektroodi lihtsustatud skeem.

3. EKSPERIMENDI METOODIKA

3.1 Grafiitoksiidi süntees

Grafiitoksiid (GO) on keemiliselt modifitseeritud grafiit, mida valmistatakse oksüdeerimise ja karastamise teel ja mille pinnal on hulganisti süsinik-hapnik funktsionaalrühmi, näiteks karbonüül-, epoksü- ja hüdroksüülrühmad [85]. Tänu neile hapnikkusisaldavatele hüdrofiilsetele rühmadele dispergeerub GO vees üsna hästi. Selles töös kasutatud GO sünteesiti grafiitpulbrist (Graphite Trading Company) modifitseeritud Hummers'i meetodi

abil [86, 87]. Esmalt segati toatemperatuuril 50 ml kontsentreeritud väävelhapet ning 2,0 g grafiitpulbrit 250 ml keeduklaasis. Segu töödeldi tund aega ultrahelivannis. Järgmisena lisati magnetsegajal 2,0 g naatriumnitraati ja 6,0 g kaaliumpermanganaati väikeste kogustena. Kui kogu reagentkogus oli lisatud, kuumutati segu 35 °C juures 18 h. Pärast kuumutamisprotsessi lõppu pandi keeduklaas jäävannile ning lisati 80 ml deioniseeritud vett. Mõned minutid hiljem lisati 20 ml vesinikperoksiidi (30%, Merck). Seejärel pesti segu vaakumfiltril mõned korrad 10% HCl lahusega ja veega. Lõpuks kuivatati saadud pruun tahke produkt vaakumis 75 °C juures.

3.2 Süsiniknanotorude puhastamine

Süsiniknanotorude puhastamiseks sünteesiprotseduurist allesjäänud jääkainetest on vaja neid happes töödelda. Jäägid, nagu näiteks rauaosakesed, võivad omada märgatavat mõju nanotorude katalüütilistele omadustele [49–51]. Lisaks on happes töötlemisel oksüdeeriv mõju, mis parandab nanotorude hüdrofiilsust ning hõlbustab edasist modifitseerimist [88, 89]. Selles töös kasutatud mitmeseinaliste süsiniknanotorude (MWCNT, Nano-Lab, USA) puhul kasutati eelnevalt väljatöötatud protseduuri [90]. Esmalt kaaluti 500 mg nanotorusid 500 ml mitmekaelalisse ümarkolbi. Seejärel lisati 50 ml 1:1 kontsentreeritud H₂SO₄ ja HNO₃ segu ning kuumutati lahust magnetsegajal 2 h 50 °C juures. Siis tõsteti temperatuuri 80 °Cni ning kuumutati veel 2 h. Kui segu oli jahtunud, pesti nanotorud vaakumfiltril hapetest vabanemiseks. Lõpuks kuivatati saadud must tahke produkt 60 °C juures.

3.3 Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjali valmistamine

Lämmastikuga dopeerimisel kasutati lämmastikuallikana ureat ja ditsüaandiamiidi (DCDA). Esmalt segati GO ja mitmeseinalised süsiniknanotorud (MWCNT) suhtega 1:1 etanoolis ning töödeldi segu ultrahelivannis 20 min. Seejärel lisati disperseeriva reagentina polüvinüülpirrolidoon ning kas ureat või DCDA-d, mida oli massi järgi süsinikmaterjalist 20 korda rohkem ja töödeldi segu ultrahelivannis 2 h ning kuivatati 75 °C juures. Seejärel asetati materjalid kvartslaevukesse ning neid pürolüüsi toruahjus 800 °C juures 2 h argoonivoolus. Pärast kuumutamist jahutati ahi toatemperatuurile ning koguti laevukesest must produkt. Edaspidi nimetatakse saadud materjale 1-NC ja 2-NC, mille korral kasutati lämmastikuallikana vastavalt ureat ja DCDA-d. Elektrokatalüütiliste omaduste võrdlemiseks dopeeritud ja dopeerimata materjalil viidi läbi sama protsess ka lämmastikuühendi lisamiseta.

3.4 Elektroodide modifitseerimine ja elektrokeemilised mõõtmised

Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate mõõtmiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit. Pöörleva ketta seade EDI101 oli varustatud süsteemiga CTV101, mille abil sai kontrollida pöörlemiskiirust. Elektroodi pöörlemiskiirust varieeriti järgnevalt: 360; 610; 960; 1900; 3100 ja 4600 p min⁻¹. Hapniku elektrokeemilise redutseerumise mõõtmised viidi läbi potentsiodünaamilisel meetodil, kasutades potentsiaali laotuskiirust 10 mV s⁻¹. Elektrokeemilised mõõtmised teostati toatemperatuuril (23±1 °C) 0,1 M KOH lahuses (Merck) viiekaelalises 100 ml klaasist mõõterakus. Mõõtmisteks rikastati lahused kas hapnikuga (99,999%, AGA) või argooniga (99,999%, AGA). Mõõtmiste ajal säilitati gaasivool lahuse kohal. Võrdluselektroodina kasutati küllastatud kalomelelektroodi (SCE) ning kõik potentsiaalid on mõõdetud selle elektroodi suhtes. Abielektroodina kasutati Pt-traati, mis oli töölahusest eraldatud klaasfiltriga. Elektroodide polariseerimiseks kasutati Autolab PGSTAT30 (Eco Chemie B.V.) potentsiostaati ning selle töö juhtimiseks General Purpose Electrochemical System (GPES) tarkvara.

Modifitseerimiseks kasutati klaassüsinikelektroode (GC-20SS, Tokai Carbon) pindalaga 0,2 cm², mis oli pressitud teflonümbrisesse. Klaassüsinikelektroodide tööpinda lihviti peene liivapaberiga (P 1200) ning poleeriti 1 µm ja 0,3 µm osakeste läbimõõduga alumiiniumoksiidi pulbriga (Buehler) peegelsileda läike saavutamiseni. Pärast poleerimist töödeldi elektroode ultrahelivannis isopropanoolis ja Milli-Q vees 5 min. Klaassüsinikelektroodide pinnale pipeteeriti 20 µl 1-NC ja 2-NC katalüsaatormaterjali 1 mg ml⁻¹ suspensiooni, mis sisaldas 0,25% Tokuyama OH⁻ ionomeeri AS-04 ühtlase kihina 5 µl segmentidena ning pind kuivatati iga segmendi vahel 60 °C juures. 2-NC puhul teostati mõõtmised ka Tokuyama ionomeeri asemel Fuma-Techi FAA3 anioonvahetusionomeeri lahust (12% FAA3 lahus N-metüül-2-pürrolidoonis) kasutades.

Võrdluseks uuriti hapniku redutseerumist ka kommertsiaalsete Pt/C katalüsaatoritega kaetud klaassüsinikelektroodidel. Selleks kasutati 20% Pt-sisaldusega Vulcan XC-72 materjalile kantud katalüsaatorit (E-TEK, Inc.), mis disperseeriti 1 ml etanoolis. Pt kogus elektroodil oli 20 µg cm⁻². FAA3 ionomeeri puhul kasutati võrdluseks 60% Pt-sisaldusega katalüsaatorit (Alfa Aesar), mille puhul oli Pt kogus elektroodil 60 µg cm⁻². 2-NC stabiilsuse uurimiseks teostati stabiilsustest O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses. Elektroodi tsükleeriti 1000 tsükli potentsiaali laotuskiirusega 100 mV s⁻¹ ning mõõdeti lineaarlaotusega voltamperogramm iga 100 tsükli järel. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad mõõdeti samuti iga 100 tsükli järel potentsiaalilaotusega 10 mV s⁻¹ ja pöörlemiskiirusel 960 p min⁻¹. Katalüsaatorite

metanoolitaluvust uuriti hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses, milles metanooli kontsentratsioon oli 3 M. Registreeriti lineaarlaotusega voltamperogramm 3M metanooli ja metanoolivabas lahuses potentsiaalilaotusega 100 mV s⁻¹ ning hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s⁻¹ ja pöörlemiskiirusel 960 p min⁻¹.

3.5 Kütuseelemendi valmistamine ja testimine

Kütuseelemendi paremaioonvahetuse saavutamiseks hoiti FAA3 membraani (Fumatech) 0,5 M NaOH lahuses tunni aja jooksul. Enne kütuseelemendi kokkupanekut immutati membraani 1 M metanooli lahuses. Katoodkatalüsaatori suspensioonid valmistati isopropanooli ja 12% FAA3 ionomeeri N-metüül-2-pürrolidooni lahuse segus. Komponente segati 45 min magnetsegajal, siis töödeldi ultrahelivannis 10 min ning segati uuesti magnetsegajal 24h. Saadud lahus viidi värvipritsi abil eelnevalt kaalutud gaasidifusioonkihile, mis sisaldas ka mikropoorset kihti (FuelCellEtc GDL-CT) ning kuivatati vaakumis 40 °C juures 1 h. Siis kaaluti gaasidifusioonkiht, et teada saada sinna adsorbeerunud katalüsaatori kogus. Katalüsaatori kogus katoodil oli $2,2 \pm 0,3 \text{ mg cm}^{-2}$. Võrdluseks teostati sama protseduur Pt/C-katalüsaatoriga (Alfa Aesar, 60% Pt), kus Pt-kogus katoodil oli $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ ning FAA3 kogus 30% kirjandusest võetud andmetele tuginedes [91]. Kütuseelemendi anoodid valmistati PtRu katalüsaatorist suure eripinnaga süsinikalusel (Alfa Aesar, 40% Pt, 20% Ru) samal meetodil mis katoodid. FAA3 ionomeeri kogus oli 30% ning PtRu kogus elektroodi pinnal $3,0 \pm 0,2 \text{ mg cm}^{-2}$. Kütuseelemendi aktiivne pindala oli $5,29 \text{ cm}^2$ ning töötemperatuur 40°C. Potentsiaali ja voolu kontrollimiseks kasutati PGSTAT20 potentsiostaati BSTR10A võimendiga. 1 M metanooli lahuse voolukiirus oli $2,0 \text{ ml min}^{-1}$ ning hapniku voolukiirus 200 ml min^{-1} . Kui potentsiaal oli stabiliseerunud, siis mõõdeti polarisatsioonikõverad stabiilsest potentsiaalist 0,05 Vni kasutades potentsiaali laotuskiirust 2 mV s^{-1} . Pärast mõõtmisi lõigati MEAst skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM, JEOL JSM-7500FA) jaoks proovid.

3.6 Materjalide füüsikaline karakteriseerimine

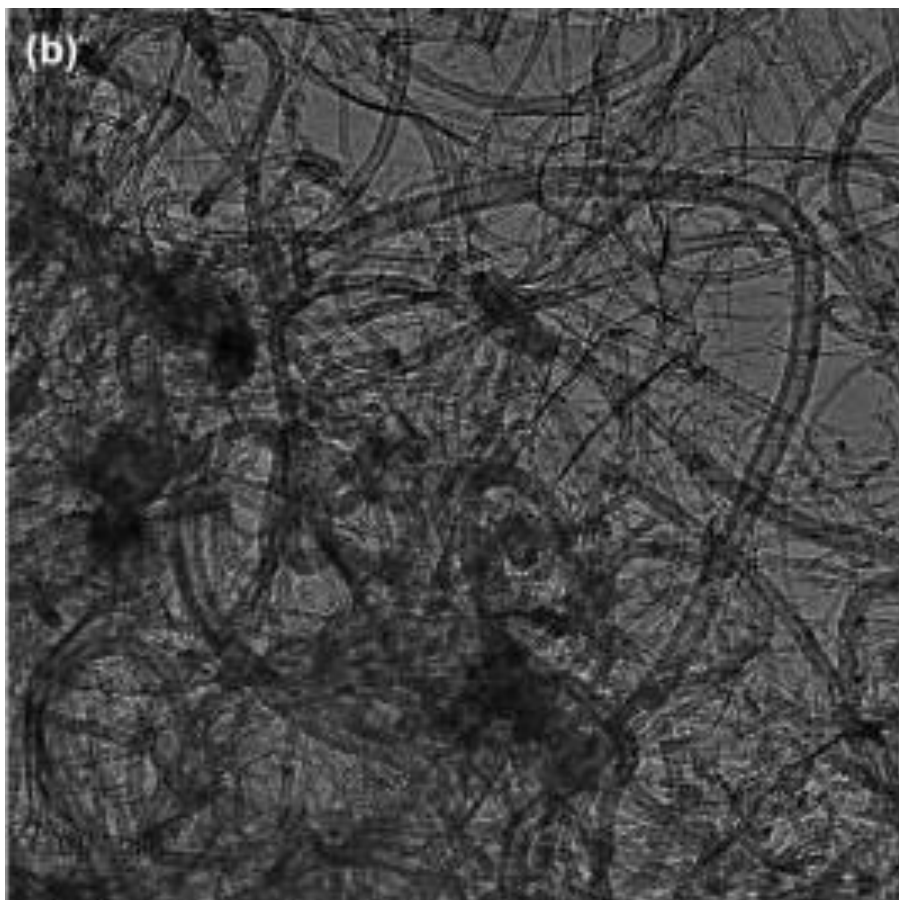
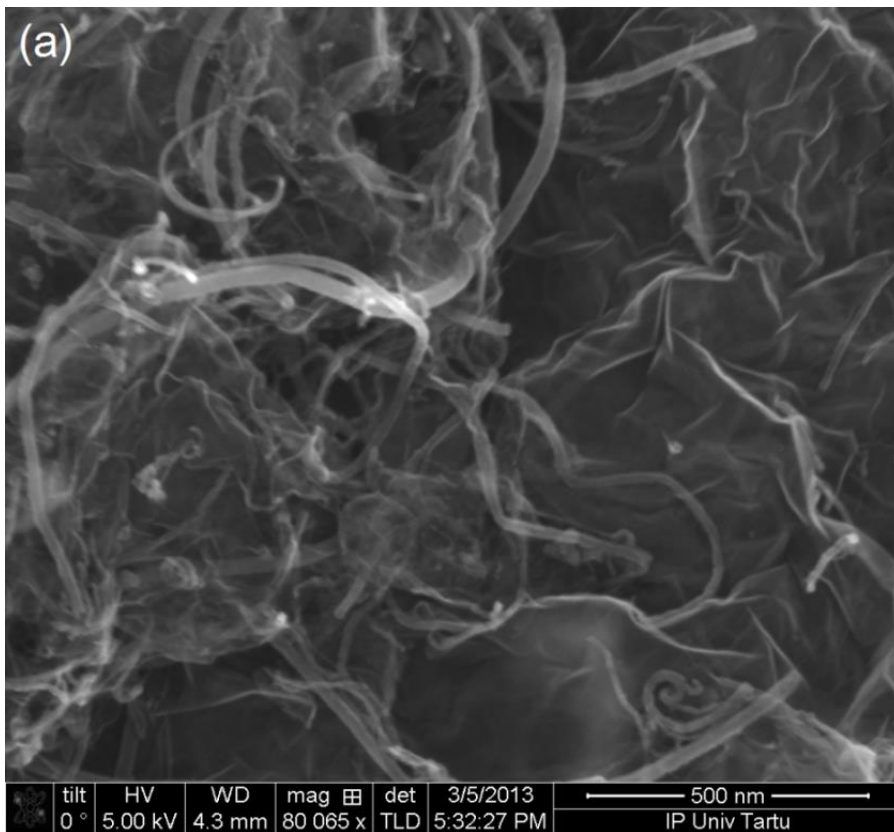
Katalüsaatormaterjalide pinnamorfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) Helios™ NanoLab 600 (FEI) abil. Alusmaterjalina kasutati Si plaati. Materjali paremaks karakteriseerimiseks uuriti erinevaid pinnamoodustisi. Läbistuselektronmikroskoobi (TEM) Tecnai 12 mõõtmised teostati 120 kV kiirendaval pingel. Proovide ettevalmistuseks kanti nad etanoolilahuses spetsiaalsetele alustele (Agar Scientific, 300 mesh Cu). Pinnaanalüüsiks kasutati röntgenfotoelektron-spektroskoopiat (XPS). Süsiniknanomaterjalide suspensioonid

isopropanoolis (3 mg ml^{-1}) pipeteeriti Si plaatidele ($1,1 \times 1,1 \text{ cm}$) ning plaadid kuivatati 80°C juures. XPS analüüs teostati SCIENTA SES-100 spektromeetri abil. Materjale uuriti röntgentorust (XR3E2) pärit polükromaatse kiirgusega, mille karakteristikud energiad olid $1253,6 \text{ eV}$ (Mg $K_{\alpha 1,2}$, FWHM $0,68 \text{ eV}$) ja $1486,6 \text{ eV}$ (Al $K_{\alpha 1,2}$ FWHM $0,83 \text{ eV}$). Võimsus oli 300 W ning rõhk analüüsikambris 10^{-9} torri. Ülevaatespekter mõõdeti energiavahemikus 800 kuni 0 eV ning primaarkiire energiaga 200 eV ja sammuga $0,5 \text{ eV}$. Kõrglahutusega spektri registreerimiseks kasutati sammu $0,1 \text{ eV}$. Ramani spektrid mõõdeti Renishaw inVia Ramani spektromeetri abil $514,5 \text{ nm}$ lainepikkusega Ar-ioon laserit kasutades.

4. TULEMUSED JA ARUTELU

4.1 Süsinikkomposiitmaterjalide pinnamorfoloogia ja -koostis

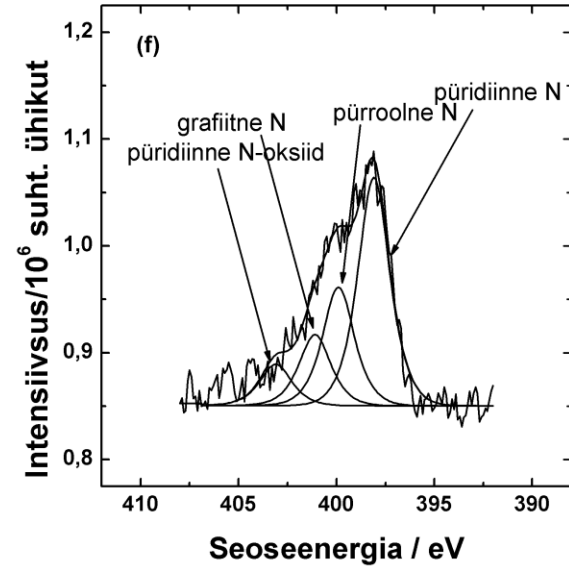
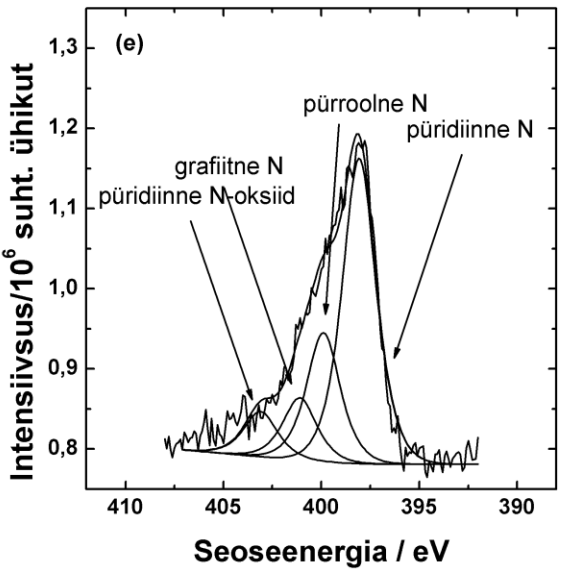
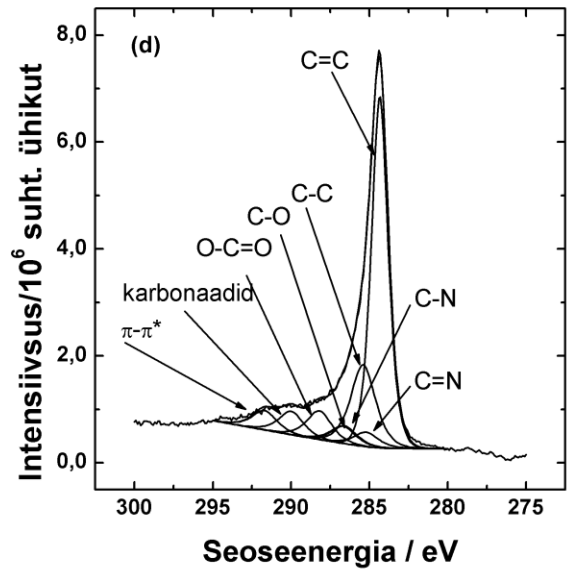
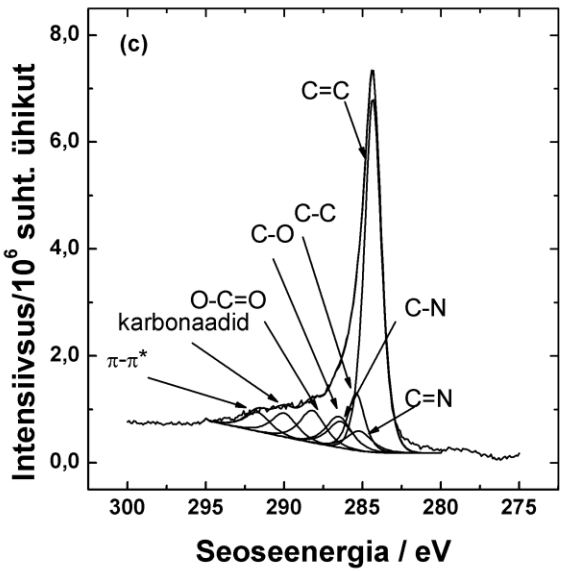
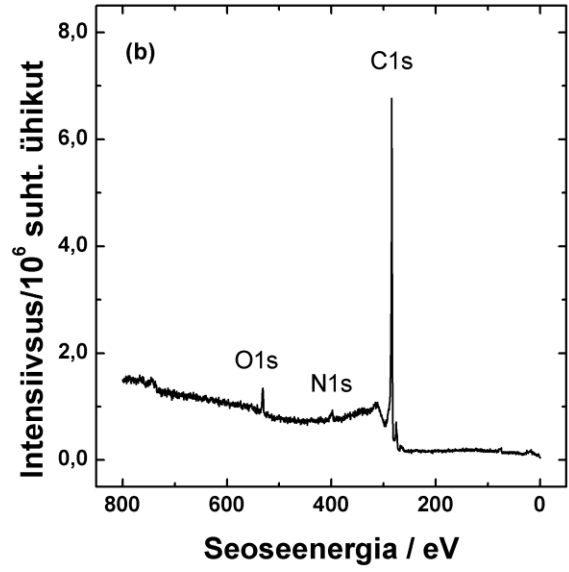
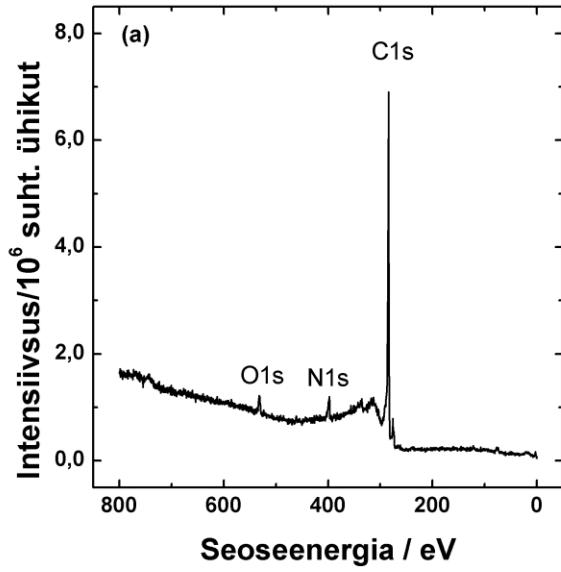
Süsinikkomposiitmaterjalide (NC) pinna morfoloogiat uuriti skaneeriva elektromikroskoobi (SEM) ja läbistuselektronmikroskoobi (TEM) abil. Katalüsaatormaterjal kanti Si substraadile ning salvestati SEM pildid, mis on esitatud joonisel 1a. NC kiht koosneb mikronisuurustest lehtedest ja sadade nanomeetrite suurustest kolmedimensionaalsetest osakestest, mis on omakorda kaetud süsiniknanotorudega. Joonistelt on näha, et sünteesi käigus pole tekkinud amorfseid süsinikuosakesi ega muid ebasoovitavaid struktuure. Grafeenil on omane tüüpilise kortsutatud lehe morfoloogia ning liistakud paistavad olevat suuresti lahutatud. Grafeeniliistakutele on üldiselt tüüpiline kokkupaakumine, mis põhjustab katalüütiliselt aktiivsete tsentrite blokeerumist. Antud juhul on nanotorude asetumine kihtide vahele vältinud seda efekti ja grafeeniliistakud on vaid minimaalselt paakunud. Jooniselt 1a võib märgata grafeeniliistakutele suvaliselt asetunud süsiniknanotorusid. TEM piltidelt (joonis 1b) selgub, et süsiniknanotorude diameeter on sünteesijärgselt $10\text{-}20 \text{ nm}$ ja pikkus $1\text{-}5 \text{ }\mu\text{m}$ ning grafeeniliistakute suurus kuni $5 \text{ }\mu\text{m}$. Märgata on kihlise struktuuri moodustumist, kus mitmed nanotorud on asetunud grafeeniliistakute vahele ja struktuure kus väiksemad liistakud on kinnitunud nanotorudele. Selline struktuur on soodne hapniku redutseerumise seisukohalt, kuna eripind on suur ning elektrolüüdis lahustunud hapnikule kergesti ligipääsetav.



Joonis 1. 2-NC skaneeriva elektronmikroskoobi (a) ja läbistuselektronmikroskoobi (b) abil saadud kujutised.

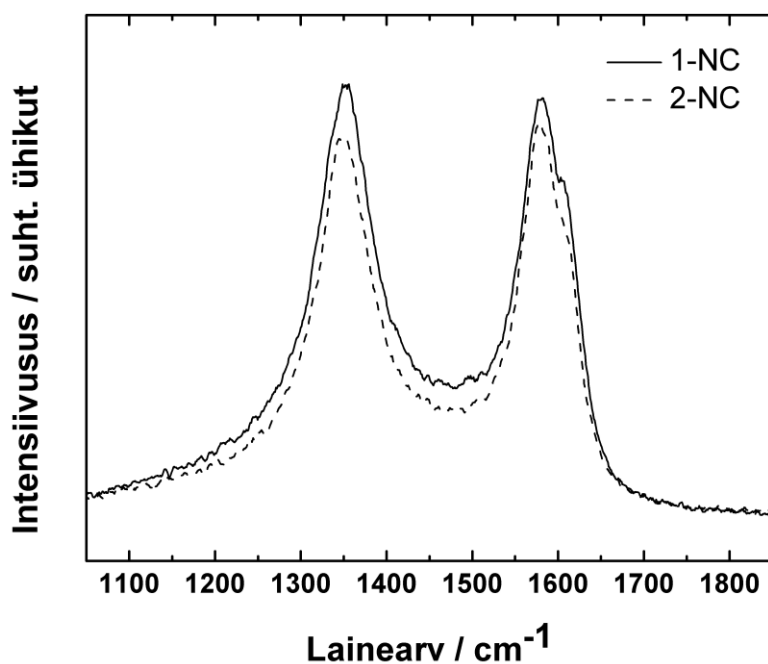
Pinna elementkoostist ning pinnal asuvate lämmastikuaatomite keemilist ümbrust uuriti röntgenfotoelektronspektroskoopiaga (XPS). NC materjali C1s piik asub 284,8 eV juures, O1s 532,1 eV juures ning N1s 398,2 eV juures (joonised 2a ja b). C1s kõrglahutusspektrid on esitatud joonistel 2c ja d ning neilt on näha erinevate süsinikku sisaldavate rühmade olemasolu: C=C (284,4 eV), C-C (285,4 eV), C-O (286,5 eV), O-C=O (288,1 eV), C=N (285,3 eV) ja C-N (286,7 eV) [29, 92]. Kõrge fooni tõttu kõrgematel seoseenergia väärtustel on süsinik-hapnik funktsionaalrühmade täpset koostist ja protsentuaalset sisaldust üsna keeruline määrata. Kirjanduse järgi lagunevad hapnikkusisaldavad rühmad juba temperatuuril alla 400 °C ning hapniku kogus pinnal väheneb oluliselt [63, 93]. Hapnikkusisaldavate rühmade eemaldamine omakorda võib tekitada aktiivtsentrid lämmastiku dopeerimiseks grafeeni struktuuri [29]. Kõrglahutusega N1s spektri joonisel 2e ja f. saab jagada neljaks komponendiks: püridiinse lämmastiku piik (398 eV), pürroolse lämmastiku piik (400 eV), kvaternaarse lämmastiku piik (401 eV) ning püridiinse lämmastikoksiidi piik (403 eV). Pürroolne N on viieliikmelises süsiniktsükklis ning lämmastikaatom võib anda kaks p-elektroni grafeeni konjugeeritud π -süsteemi [29]. Kvaternaarse lämmastiku piik vastab lämmastikuaatomitele, mis on seotud kolme süsinikuaatomiga grafeenis ning põhimõtteliselt asendavad kuueliikmelises süsiniktsükklis ühe süsiniku [94]. Püridiinne N asub kuueliikmelises süsiniktsükklis, on seotud kahe süsinikuaatomiga ja võib annetada grafeeni aromaatsesse π -süsteemi ühe p-elektroni [29, 70].

Lämmastiku atomaarne üldsisaldus 1-NC materjalis oli 6%, millest püridiinne lämmastik moodustas 56%, kvaternaarne 12%, pürroolne 24% ning püridiinne lämmastikoksiid 8%. 2-NC materjali puhul oli atomaarne üldsisaldus ligikaudu 4%, millest püridiinne lämmastik moodustas 50%, kvaternaarne 15%, pürroolne 26% ning püridiinne lämmastikoksiid 9%. XPS analüüsi põhjal võib väita, et lämmastikuga dopeerimine oli edukas ning pinnal tekkis nelja erinevat liiki lämmastikrühmi, millest enim oli püridiinseid lämmastiktsentreid.



Joonis 2. XPS meetodil mõõdetud 1-NC (a,c,e) ning 2-NC (b,d,f) materjalide ülevaate- ja kõrglahutuspektrid.

Ramani spektroskoopiat kasutatakse süsinikmaterjalide puhul põhiliselt struktuuridefektide mõõtmiseks [95]. Põhilised süsiniknanomaterjalide Ramani spektri eripärad on piikide grupp 1350 cm^{-1} juures, mida nimetatakse D-piigiks, ning G-piigiks nimetatav piikide grupp 1550-1600 cm^{-1} juures. D-piik tuleneb Ramani hajumisest ebakorrapärasel grafiidi struktuuril [96] ning G-piiki 1580 cm^{-1} juures seostatakse süsinikaatomite tangentsiaalsete vibratsioonidega grafiidis. Joonisel 3 on näidatud sünteesitud materjalide Ramani spektrid. G-piigil on näha kühmu 1604 cm^{-1} juures, mida samuti seostatakse defektsete grafiidi struktuuridega materjalidel [97]. Mõlemal proovil on näha tugevad piigid 1350 ja 1580 cm^{-1} juures, mis tähistavad vastavalt D- ja G-piiki. I_D/I_G ehk D ja G-piikide intensiivsuste suhe oli 1-NC ja 2-NC puhul vastavalt 0,96 ja 1,03. Uureaga valmistatud materjali D-piigi kõrgem intensiivsus on vastavuses XPSi abil saadud tulemustega ning viitab kõrgemale sp^3 süsiniku sisaldusele selles materjalis [97].

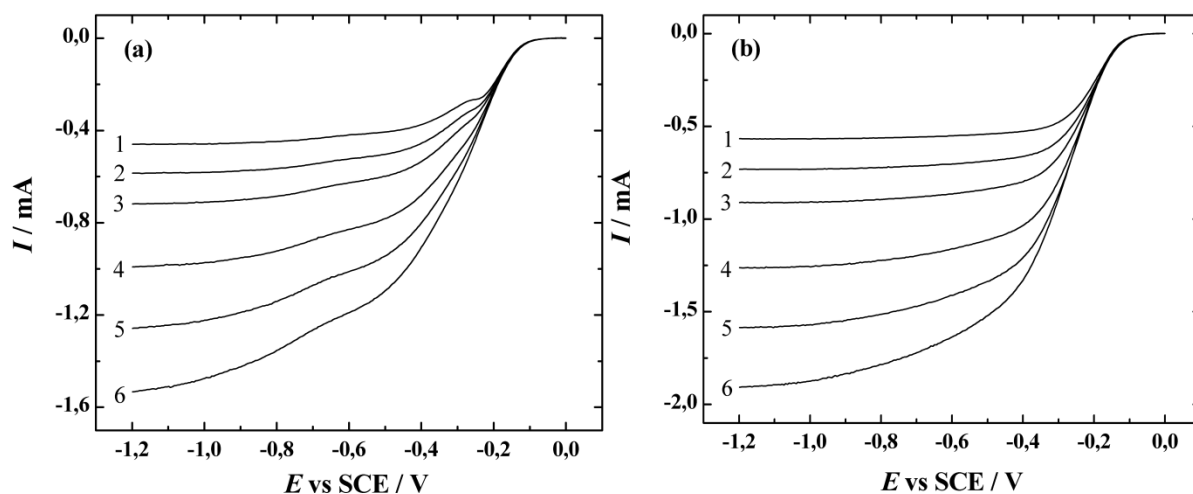


Joonis 3. 1-NC ja 2-NC materjalide Ramani spektrid.

4.2 Hapniku redutseerumine süsinikkomposiitmaterjalidel aluselises keskkonnas

Lämmastikuga dopeeritud süsiniknanomaterjalide elektrokatalüütiliste omaduste testimiseks viidi läbi hulk pöörleva ketaselektroodi (RDE) mõõtmisi. Hapniku elektrokeemilist redutseerumist uuriti 1-NC ja 2-NC materjalide ja Tokuyama OH⁻ AS-04 ionomeeriga modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel leeliselises lahuses. Joonistel 4a ja b on toodud hapniku elektroredutseerumise polarisatsioonikõverad 0.1M KOH lahuses materjalidel 1-NC (a) ja 2-NC (b). Hapniku redutseerumislaine aluspotsiaal on ligikaudu -0,05 V, mis on

vaid pisut negatiivsem võrreldes kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga. 1-NC materjalil võib madalamatel potentsiaalidel täheldada ka teist lainet, mis algab ligikaudu -0,6 V juures ning on tüüpiline süsinikmaterjalidele leeliselise lahuse puhul ja kooskõlas teiste tööühmade poolt saadud tulemustega [29, 33, 68]. Hapniku redutseerumise eellainet potentsiaalivahemikus seostatakse hapnikkuisaldavate kinoonset tüüpi funktsionaalrühmadega dopeerimata süsinikmaterjalil [3, 45]. Lämmastikuga dopeerimisel muutub hapniku redutseerumise mehhanism ning eellaine osa polarisatsioonikõveras väheneb või kaob üldse. 2-NC materjali polarisatsioonikõveratel puudub eellaine täielikult ning redutseerumisvoolu väärtused ületavad oluliselt kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga saavutatud piirilisi difusioonivoole, mis tõestab selle materjali võimekust asendada väärismetallkatalüsaatorid anioonvahetusmembraaniga kütuseelementides.



Joonis 4. Pöörleva ketaselektroodi meetodil mõõdetud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad 1-NC (a) ja 2-NC (b) materjalidega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100$ ja $(6) 4600 \text{ p min}^{-1}$.

Kõrge hapniku redutseerumisvool lämmastikuga dopeeritud süsinikkomposiitmaterjalidel on arvatavasti seoses elektrokatalüütiliselt aktiivsete lämmastikrühmadega pinnal. Ruoff jt on väitnud, et elektrokatalüütiline aktiivsus on määratud kvaternaarse lämmastiku ja püridiinse lämmastiku hulgaga pinnal ning et just need rühmad katalüüsivad otsest neljalelektronilist hapniku redutseerumist [36]. Lisaks elektrokatalüütiliselt aktiivsetele lämmastikrühmadele mängivad hapniku redutseerumise puhul olulist rolli defektid grafeenis ja süsinikkanotorudel. Defektide arvelt muutuvad grafeeni ning nanotorude füüsikalised ja keemilised omadused märgatavalt. Lim ja Wilcox on välja pakkunud, et defektne süsinikalus suurendab hapnik-hapnik sideme pikkust pinnale adsorbeerunud hapnikumolekulides ning vähendab seeläbi dissotsiatsioonibarjääri [98]. Tihedusfunktsionaali teooria (DFT) abil ennustasid nad, et mida

aktiveeritum hapnikumolekul ning mida rohkem hapnik-hapnik side venitatud oli, seda väiksem on dissotsieerumise energiabarjäär [99]. DFT arvutus näitas ka sarnast laengujaotust puhtal grafeenil ning platinaga modifitseeritud grafeenil, mis soodustab neljalelektronilist hapniku redutseerumist.

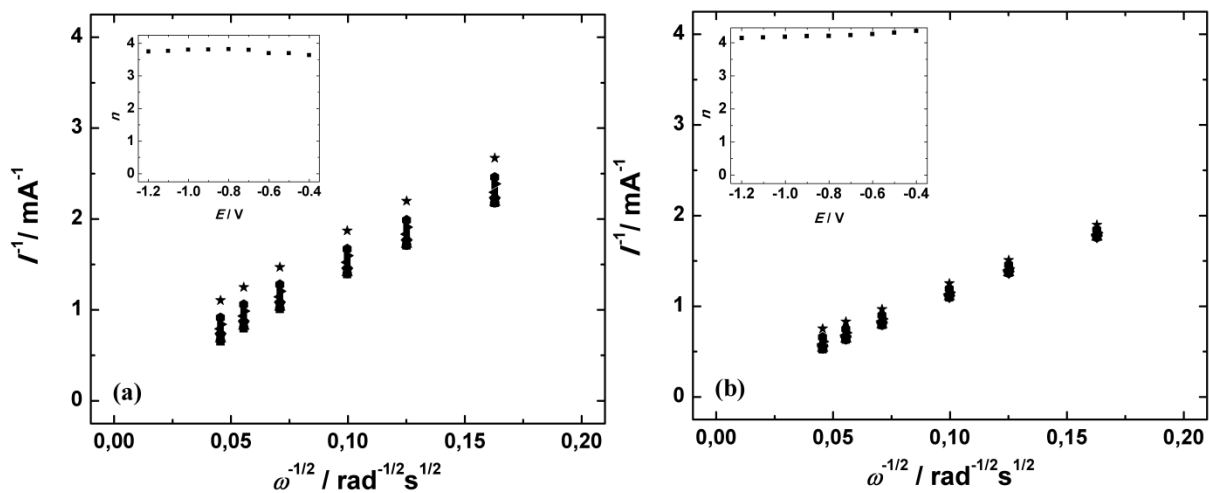
Vaatamata lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide laiaulatuslikele uuringutele ei ole siiani saavutatud konsensust, millised lämmastikku sisaldavad rühmad on kõige aktiivsemad. Mõned teadusgrupid seostavad suuremat aktiivsust püridiinse lämmastikuga [68, 69], samas on esitatud ka vastupidiste tulemustega uurimusi [70] ja arvatud, et aktiivsus suureneb hoopis kvaternaarse lämmastikurühmade arvu tõustes [33]. Käesolevas töös esitatud XPS ja RDE andmete põhjal võib samuti järeldada, et kvaternaarsed ja püridiinsed lämmastikrühmad katalüüsivad hapniku redutseerumisreaktsiooni ning nendega on seotud 1-NC ja 2-NC kõrge elektrokatalüütiline aktiivsus.

Kõrget aktiivsust näidanud 2-NC materjali puhul oli kvaternaarse lämmastikrühmade hulk suurem püridiinsete omast, mis on kooskõlas Parvezi jt esitatud andmetega, kus nad väitsid, et peale püridiinse lämmastiku mõjub elektrokatalüütilisele aktiivsusele positiivselt ka kvaternaarse lämmastiku hulga suurenemine katalüsaatormaterjalil [100]. Nad leidsid, et termilisel töötlemisel osade püridiinsete lämmastikrühmade kvaternaarseks muutmise tõstis hapniku elektrokatalüütilise redutseerumise piirilisi vooluväärtusi. See on kooskõlas käesolevas töös esitatud XPS analüüsiga, mis näitas 56%-st püridiinse lämmastiku hulka 1-NC puhul ning 50%-st 2-NC puhul, samas kui kvaternaarse lämmastiku hulk oli 2-NC puhul 15% ning 1-NC puhul 12% kogu lämmastikrühmadest. Siiani pole suudetud täpselt seletada hapniku adsorbeerumist lämmastikuga dopeeritud materjalil, kuid arvatakse, et hapniku molekulid adsorbeeruvad keemiliselt süsinikmaterjalile põhiliselt eelnimetatud lämmastikrühmade tõttu [101]. Keemilise adsorptsiooni põhjuseks arvatakse olevat laengu delokaliseerumine süsinikmaterjalil, mida põhjustavad struktuuris olevad lämmastikaatomid. Lämmastik annab süsiniku konjugeeritud π -süsteemi elektrone, mis suurendab süsiniku võimet anda elektron hapnikumolekuli π^* orbitaalile [28]. Delokalisatsioon hapniku molekulis omakorda nõrgestab hapnik-hapnik sidet selle katkemiseni [102].

Ülekantud elektronide arv hapnikumolekuli kohta (n) arvutati Koutecky-Levichi võrrandi abil:

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

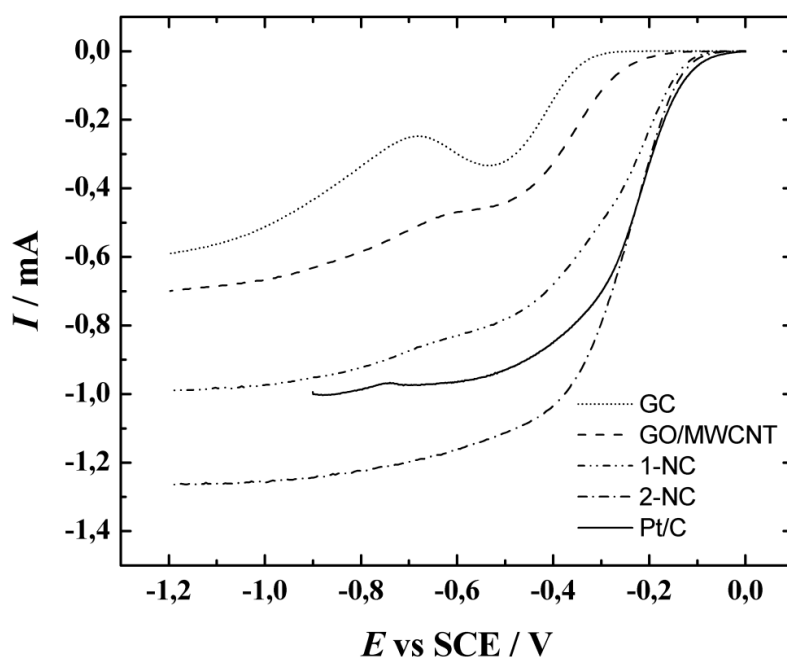
kus I on mõõdetud vool, I_k ja I_d on vastavalt kineetiline ja piiriline difusioonvool, k on hapniku redutseerumise kiiruskonstant, A on elektroodi geomeetiline pindala, F on Faraday konstant (96485 C mol^{-1}), ω on elektroodi pöörlemiskiirus (rad s^{-1}), D_{O_2} on hapniku difusioonikoefitsient ($1.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [103], $c_{O_2}^b$ on hapniku kontsentratsioon lahuses ($1.2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) [103] ja ν on lahuse kinemaatiline viskoossus ($0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [104]. Joonistel 5a ja b on esitatud 1-NC ja 2-NC materjalil mõõdetud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõveratest (vastavalt Joonised 4a ja 4b) saadud Koutecky-Levichi sõltuvused erinevatel pöörlemiskiirustel. Koutecky-Levichi sirgete ekstrapoleerimisel oli telglõik nulli lähedal, mis näitab, et protsess oli peaaegu täielikult difusiooni poolt limiteeritud. Jooniste 5a ja b sisse on asetatud hapniku redutseerumisreaktsioonis ülekantud elektronide arvu (n) sõltuvus elektroodipotentsiaalst. n i väärtus oli kogu uuritud potentsiaali alas nelja lähedal, mis tõestab kasutatud materjalide suurepäraseid elektrokatalüütilisi omadusi hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel.



Joonis 5. Joonisel 4 toodud hapniku redutseerumise andmetest leitud Koutecky-Levichi sõltuvused 0,1 M KOH lahuses 1-NC (a) ja 2-NC (b) materjalide puhul. $E = (\star) -0,4, (\bullet) -0,5, (\blacktriangleright) -0,6, (\blacktriangleleft) -0,7, (\blacklozenge) -0,8, (\blacktriangledown) -0,9, (\blacktriangleup) -1,0, (\blackcirc) -1,1$ ja $(\blacksquare) -1,2 \text{ V}$. Sisemisel joonisel on toodud üleminevate elektronide arvu (n) sõltuvus potentsiaalst.

Joonisel 6 on toodud võrdlus erinevate katalüsaatorite korral hapniku redutseerumise polarisatsioonikõveratest. Lämmastikuga dopeeritud materjal 2-NC näitas kõigist süsinikmaterjalidest suurimat redutseerumisvoolu. Redutseerumiskõvera alguses ületasid kommertsiaalse 20% Pt/C voolud 2-NC omi, kuid negatiivsematel potentsiaalidel muutus 2-NC aktiivsemaks ning redutseerumisvoolud ületasid isegi kommertsiaalse Pt/C katalüsaatori omi. 1-NC materjal näitas aluselises keskkonnas samuti suurepärasest aktiivsust, kuid saavutatud vooluväärtused jäid siiski alla 2-NC materjali ja kommertsiaalse Pt/C omadele.

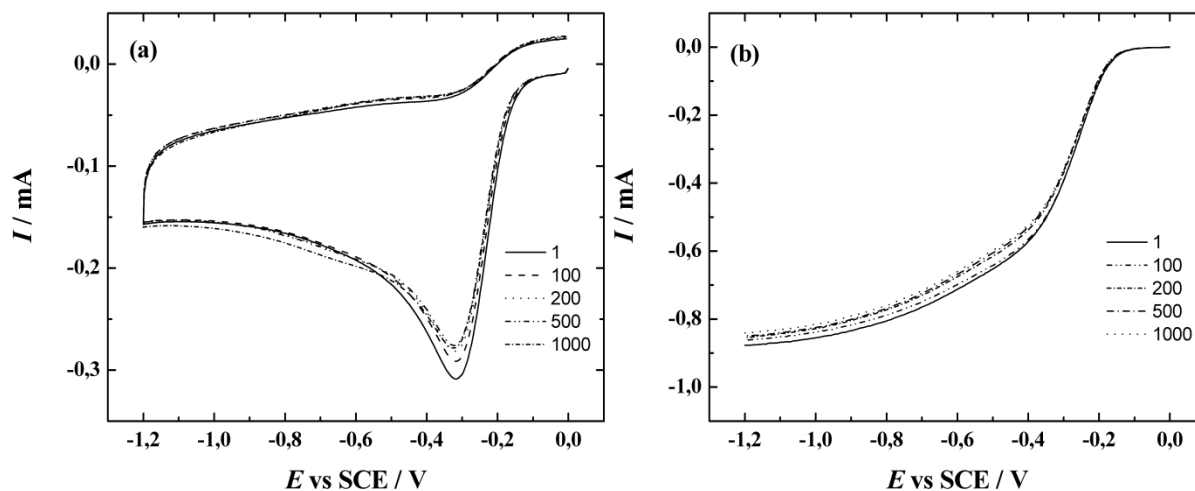
Erinevate lämmastikrühmade täpne panus hapniku elektrokeemilise redutseerumise protsessi ei selgu ilmselt enne, kui neid eraldi mõõta suudetakse [100]. Paraku ei ole siiani veel välja mõeldud viisi, kuidas süsinikmaterjali pinnale vaid ühte liiki lämmastikrühmi tekitada [105]. Samuti ei ole konsensust hapniku redutseerumise mehhanismi osas sellistel materjalidel [105]. Võrdluseks on toodud ka puhta klaassüsiniku ning dopeerimata GO/MWCNT komposiitmaterjali hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad 0,1 M KOH lahuses. Need langevad kokku kirjanduses saada olevate andmetega [106, 107]. Valmistatud dopeeritud materjalide lainealguspotsentsiaal on selgelt oluliselt positiivsem dopeerimata materjali omast, mis näitab katalüütilise aktiivsuse märgatavat tõusu lämmastikrühmade tõttu materjali pinnal.



Joonis 6. Pöörleva ketaselektroodi meetodil mõõdetud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad puhta klaassüsinikelektroodi ja lämmastikuga dopeerimata komposiitmaterjali, 1-NC, 2-NC ning Pt/C katalüsaatoriga modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel O_2 -küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

Materjalide vastupidavuse uurimiseks viidi läbi stabiilsustest elektrokatalüütiliselt aktiivseima ehk 2-NC materjaliga, mille tulemused on esitatud joonisel 7. Esmalt testiti statsionaarset 2-NC katalüsaatoriga modifitseeritud klaassüsinikelektroodi hapnikuga küllastatud 0.1M KOH lahuses potentsiaali laotuskiirusega 100 mV s^{-1} 1000 tsükli vältel, salvestades iga sajanda potentsiaalikävera (joonis 7a). Piigi vooluväärtuste ning potentsiaali muutus oli minimaalne, mis on tõestuseks katalüsaatori heale stabiilsusele ning piigi asukoht $-0,3 \text{ V}$ juures näitab materjali suurepärasest aktiivsusest hapniku elektrokatalüütilisel redutseerumisel. Järgnevalt viidi läbi sarnane tsükleerimine, kuid seekord kasutati selleks pöörlevat ketaselektroodi pöörlemiskiirusega 960 p min^{-1} ning potentsiaali laotuskiirust 10

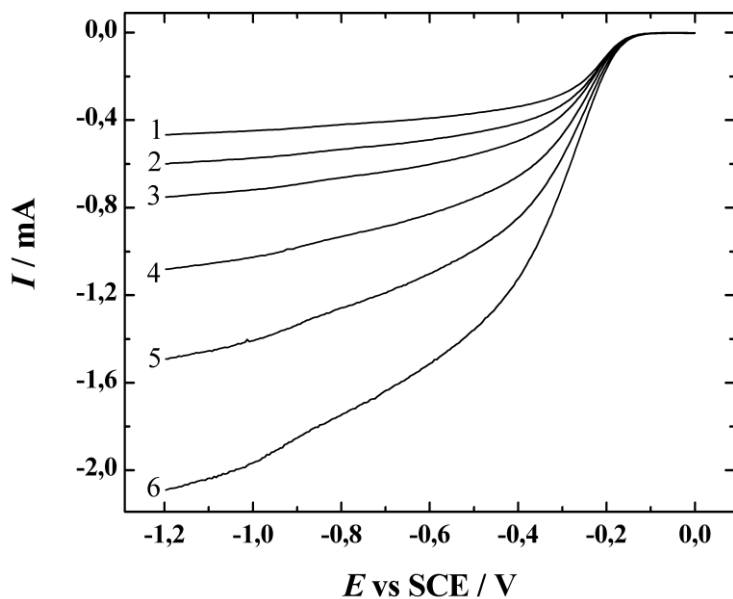
mV s^{-1} (joonis 7b). Kuna 2-NC materjali hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad olid pärast 100, 200, 500 ja 1000 tsüklit peaaegu identsed ning mingit muutust lainelaguspotentsiaalis ei toimunud, võime järeldada, et materjal püsib ka suurema arvu tsüklite ajal stabiilne.



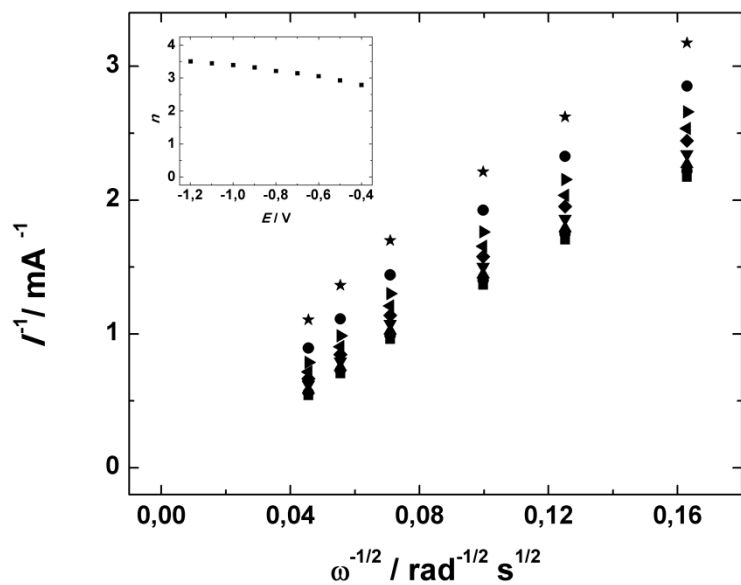
Joonis 7. 2-NC katalüsaatoriga modifitseeritud klaassüsinikelektroodil registreeritud lineaarlaotusega voltamperogramm (a) ja hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad (b) hapnikuga küllastatud 0.1M KOH lahuses. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ (a), 10 mV s^{-1} (b), $\omega = 960 \text{ p min}^{-1}$ (b).

Tokuyama AS-04 ionomeeri saab kasutada H_2/O_2 kütuseelemendi membraani valmistamiseks, kuid otsese metanool-kütuseelemendi jaoks on sobivam FAA3 ionomeer, millest ka käesolevas töös anioonvahetusmembraan valmistati.

Pöörleva ketaselektroodi eksperimendis saadud aktiivsuse ning otsese metanool-kütuseelemendi mõõtmiste tulemuste vahel seoste leidmiseks uuriti 2-NC materjali aktiivsust ka FAA3 ionomeeri sisaldava lahusega töödeldud klaassüsinikelektroodidel. Saadud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevatel pöörlemiskiirustel on toodud joonisel 8 ning nende alusel leitud Koutecky-Levichi sõltuvused koos üleminevate elektronide arvu potentsiaalset sõltuvusega joonisel 9. Voolude muutus ionomeeri vahetusel tuleneb ilmselt ionomeeride erinevast paiknemisest süsinikmaterjalide vahel ning sellest tulenevatest erinevustest hapnikumolekulide transpordis pinnale ning ionomeeride juhtivuse erinevusest.

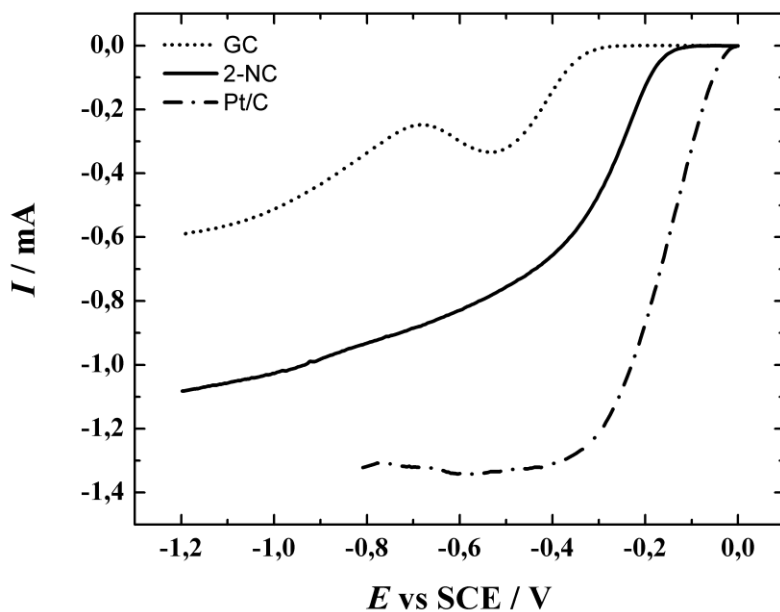


Joonis 8. 2-NC katalüsaatoriga (FAA3 ionomeer) modifitseeritud pöörleva klaassüsiniketaselektroodi hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega =$ (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100 ja (6) 4600 p min^{-1} .



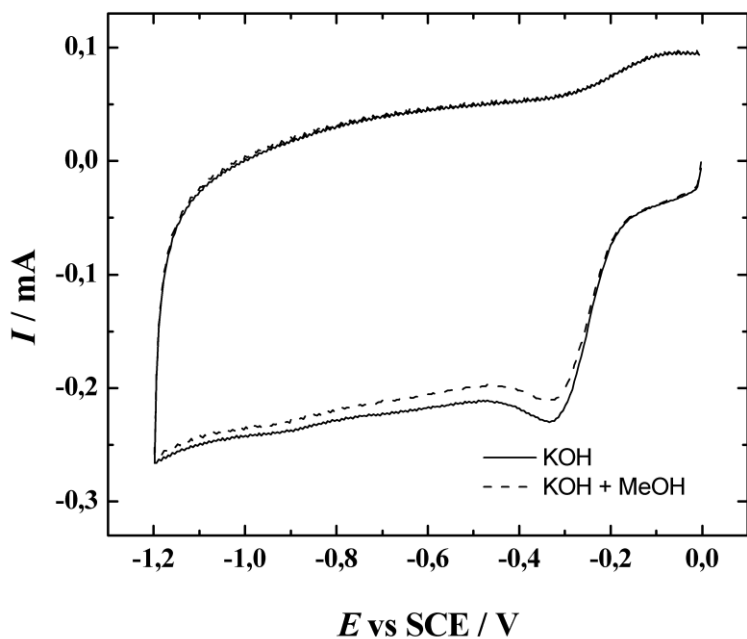
Joonis 9. 2-NC hapniku redutseerumise andmetest (joonis 7) leitud Koutecky-Levichi sõltuvused 0,1 M KOH lahuses. $E =$ (★) $-0,4$, (●) $-0,5$, (►) $-0,6$, (◄) $-0,7$, (◆) $-0,8$, (▼) $-0,9$, (▲) $-1,0$, (●) $-1,1$ ja (■) $-1,2$ V. Sisemisel joonisel on esitatud üleminevate elektronide arv (n) erinevatel potentsiaalidel.

Võrdluseks uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist ka kütuseelemendis kasutataval 60% Pt/C katalüsaatoril. Tulemused on esitatud joonisel 10. 60% Pt/C katalüsaator on RDE eksperimentis oluliselt suurema aktiivsusega kui 2-NC materjal.

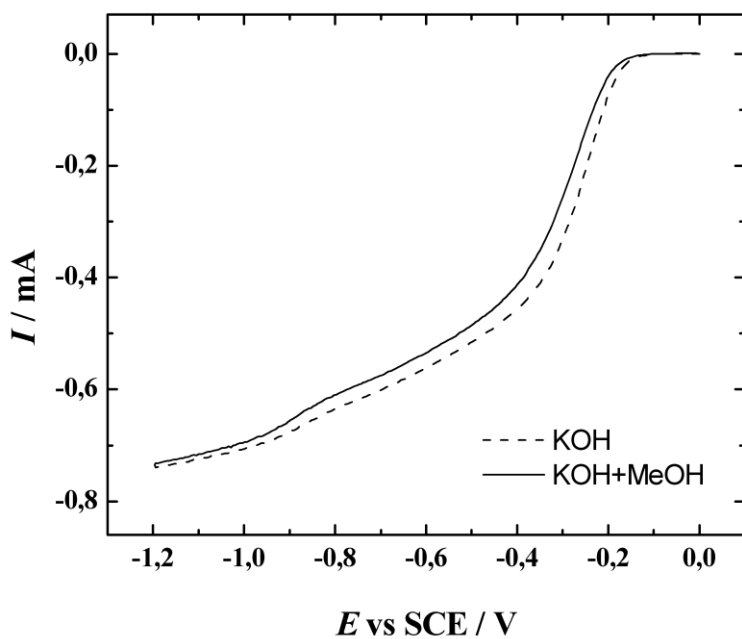


Joonis 8. Puhta klaassüsiniku, 2-NC ja 60% Pt/C katalüsaatoriga (FAA3 ionomeer) modifitseeritud pöörleva klaassüsinikketaselektroodi hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

Otseses metanool-kütuseelemendis kasutatavate materjalide üks tähtsamaid omadusi lisaks aktiivsusele on metanoolitaluvus, sest metanoolil on omadus anoodiruumist läbi membraani katoodiruumi difundeeruda, mis vähendab oluliselt näiteks traditsiooniliselt kasutatavate platinakatalüsaatorite aktiivsust. Seetõttu uuriti 2-NC materjali metanoolitaluvust, mõttes võrdluskõverad samal elektrodil nii 3 M MeOH sisaldavas 0.1M KOH lahuses kui ka ilma metanoolita elektrolüüdis. Joonistel 10 ja 11 on esitatud vastavalt lineaarlaotusega voltamperogrammid laotuskiirusel 100 mV s^{-1} ning pöörleva ketaselektroodiga registreeritud hapniku redutseerumise potentsiaalid 960 p min⁻¹ juures potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s^{-1} , millelt on näha, et metanooli lisamisel lahusesse oli minimaalne efekt. Selle põhjal võib öelda, et 2-NC materjal on suurepärase metanoolitaluvusega ning metanooli difundeerumine katoodiruumi ei tohiks mõjutada seda materjali katoodkatalüsaatorina kasutava otsese metanool-kütuseelemendi efektiivsust.



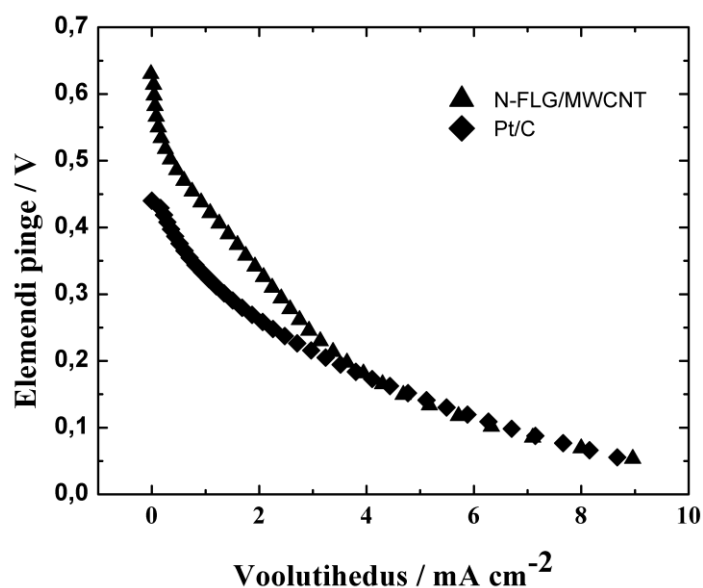
Joonis 11. 2-NC katalüsaatoriga (FAA3 ionomeer) modifitseeritud pöörleva klaassüsinikketaselektroodi lineaarlaotusega voltamperogrammid 0,1 M KOH lahuses, mis sisaldas 3 M MeOH ning ilma metanoolita. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



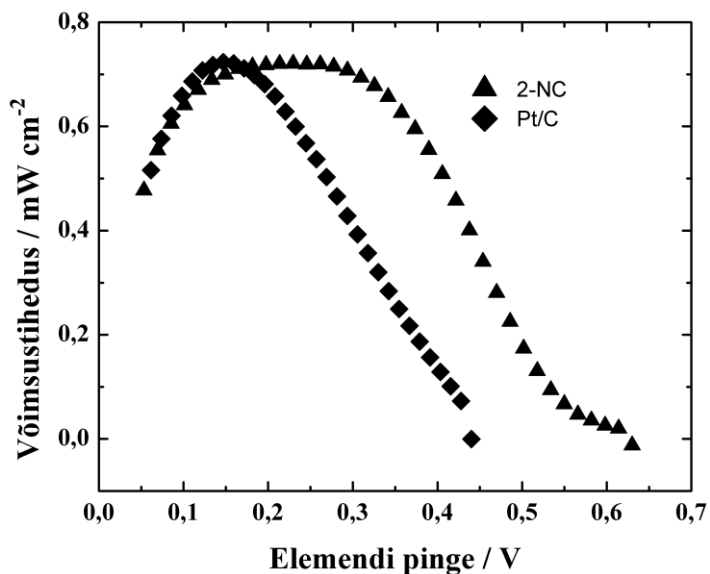
Joonis 12. 2-NC katalüsaatoriga (FAA3 ionomeer) modifitseeritud pöörleva klaassüsinikketaselektroodi hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad 0,1 M KOH lahuses, mis sisaldas 3 M MeOH ning ilma metanoolita. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 960 \text{ p min}^{-1}$.

4.3 Otsese metanool-kütuseelemendi testimised

2-NC materjali kütuseelementides kasutatavuse testimiseks uuriti selle aktiivsust FAA3 anioonvahetusmembraaniga (Fumatech GmbH) otseses metanool-kütuseelemendis ning võrreldi tulemusi kommertsiaalse 60% Pt/C (Alfa Aesar) katalüsaatori omadega. Mõõdetud polarisatsiooni- ja võimsustiheduse kõverad on esitatud joonistel 12 ning 13. Joonistelt on näha, et 2-NC materjal näitas oluliselt kõrgemat aktiivsust võrreldes kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga. Suurimad saavutatud võimsustihedused olid küll mõlemal katalüsaatoril samad ($0,72 \text{ mW cm}^{-2}$), kuid avatud vooluringi pinge oli 2-NC materjalil oluliselt suurem ($0,64 \text{ V}$ vs $0,40 \text{ V}$), mis tuleneb materjali paremast metanoolitaluvusest. Tänu metanoolitaluvusele saavutas 2-NC katalüsaatorit kasutav kütuseelement ka maksimaalse võimsustiheduse kõrgema elemendipinge juures, mis on oluline kütuseelemendi kommertsialiseerimise seisukohast, sest elektrilised seadmed kasutavad just kõrgemaid pingeid. Katoodkatalüsaatori metanoolitaluvus tõstab kütuseelemendi efektiivsust ka seeläbi, et läbi ionvahetusmembraani difundeeruv metanool ei reageeri katoodil ning katoodiruumi ei teki süsinikoksiidi, mis on tuntud katalüsaatorimürk ning blokeerib hapniku redutseerumise aktiivtsentreid [82]. Saavutatud võimsustihedus ületab ka sarnases elemendis teiste nanotorudel põhinevate katalüsaatoritega mõõdetut [108]. Olenemata katalüsaatori heast aktiivsusest jäävad saavutatud tulemused siiski alla prootonvahetusmembraanidega kütuseelementidele, mis tuleneb hüdroksiidiooni takistatud liikuvusest kasutatud ionvahetusmembraanis [109].

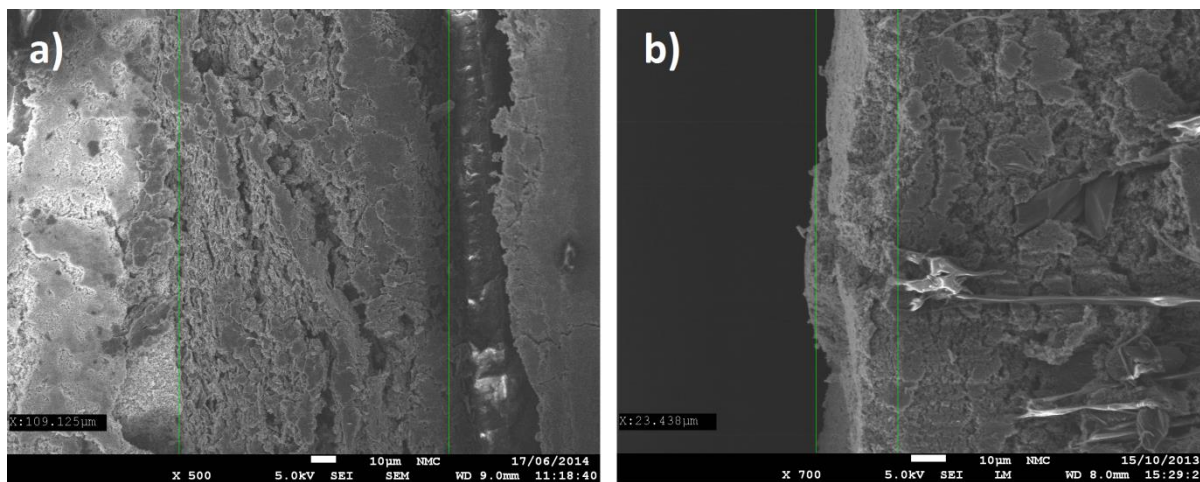


Joonis 13. FAA3 anioonvahetusmembraaniga otseses metanool-kütuseelemendis mõõdetud polarisatsioonikõverad 2-NC ning kommertsiaalse Pt/C korral. $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$.

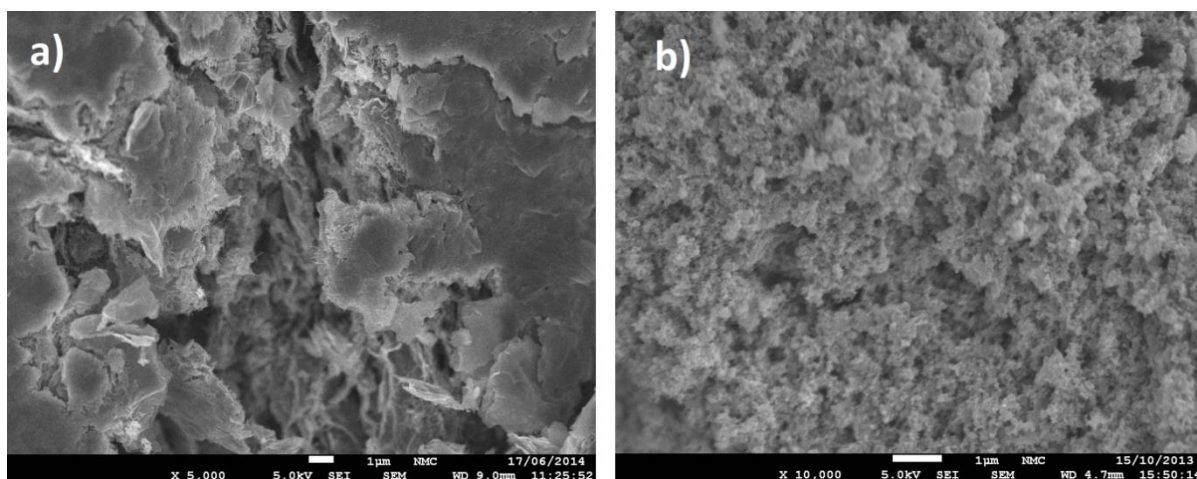


Joonis 14. FAA3 anioonvahetusmembraaniga otseses metanool-kütuseelemendis mõõdetud võimsustiheduskõverad 2-NC ning kommertsiaalse Pt/C korral. T = 40 °C.

Katalüsaatorikihtide lähemaks vaatluseks uuriti neid SEM'i abil. Pildid kogu katalüsaatori kihist 2-NC ja 60% Pt/C puhul on esitatud Joonistel 14a ja b, suurendused Joonistel 15a ja b.



Joonis 15. SEM mikrofotod kütuseelemendi katalüsaatorikihist 2-NC (a) ning kommertsiaalse Pt/C (b) puhul. Roheliste joontega on märgitud katoodekatalüsaatori kiht.



Joonis 16. SEM suurendused täpsemast katalüsaatori struktuurist kütuseelemendi katoodil 2-NC (a) ning komertsiaalse Pt/C (b) puhul.

Kogu katalüsaatorikihi paksus oli 2-NC puhul 109 μm ning Pt/C puhul 19 μm . 2-NC kihi kogus katoodil oli 2,2 mg cm^{-2} ning platinakatalüsaatoril 0,83 mg cm^{-2} . Pt/C kiht oli seega oluliselt tihedam, sest kaaluliselt oli vahe ligi kaks korda väiksem kui kihi paksuselt. SEM piltidelt on samuti näha, et 2-NC moodustab katoodi pinnale hõreda pragunenud struktuuri, samas kui platinakatalüsaatori kiht on ühtlane ning tihedam. Praod 2-NC materjalis aitavad arvatavasti veel katalüsaatorikihis liikuda, hõlbustades hapniku transporti aktiivsentritele ning ühtlasi produktide lahkumist sealt, samas kui Pt/C katalüsaatori puhul peavad hapniku molekulid aktiivsentritele jõudmiseks liikuma läbi tiheda poorse struktuuri. Kokkuvõttes võib öelda, et 2-NC materjali aktiivsus otseses metanool-kütuseelemendis võrreldes komertsiaalse 60% Pt/C katalüsaatoriga tuleneb kolmest tegurist: kõrgest elektrokatalüütilisest aktiivsusest, metanoolitaluvusest ning poorsemast struktuurist.

KOKKUVÕTE

Käesolevas töös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist lämmastikuga dopeeritud mitmeseinaliste süsiniknanotorude ja grafeenoksiidi komposiitmaterjaliga modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel. Komposiitmaterjal sünteesiti mitmeseinaliste nanotorude, grafiitoksiidi ning ditsüaandiamiidi või uurea segu pürolüüsil 800 °C juures. Klaassüsinikelektroodi modifitseeriti uuritavate materjalide ning kas FAA3 või Tokuyama OH AS-04 ionomeeri sisaldavate suspensioonidega. Uuritud süsinikmaterjalide võrdlemiseks juba saadaolevate katalüsaatoritega modifitseeriti samal meetodil elektroodid ka kommertsiaalsete Pt/C katalüsaatoritega. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi 0,1 M KOH lahuses kasutades pöörleva ketaselektroodi meetodit. Materjalide stabiilsuse testimiseks uuriti elektrokatalüütiliste omaduste muutust 1000 tsükli vältel lineaarlaotusega voltamperomeetria ning pöörleva ketaselektroodi meetodil. Metanoolitaluvuse uurimiseks võrreldi materjali aktiivsust 3 M MeOH lahuses metanooli mittesisaldava lahusega. Pinna morfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi ja läbistuselektronmikroskoobi abil ning pindkihi koostist röntgenfotoelektronspektroskoopia abil. Ditsüaandiamiidi abil dopeeritud komposiitmaterjali efektiivsuse uurimiseks kütuseelemendi katoodekatalüsaatorina kasutati antud materjali FAA3 anioonvahetusmembraaniga otsese metanool-kütuseelemendi katoodil. Pinna morfoloogia uuringud näitasid, et nanotorud olid asetunud grafeeniliistakute vahele ning seeläbi välditi grafeeniliistakute kokkupaakumist. Röntgenfotoelektronspektroskoopia andmed näitasid, et lämmastikusisaldus pindkihis oli uurea abil dopeeritud materjalis 6% ning ditsüaandiamiidi abil dopeeritud materjalis 4%. Komposiitmaterjalidega modifitseeritud klaassüsinikelektroodil toimunud O₂ redutseerumise uurimisel leiti, et üleminevate elektronide arv on kogu uuritud potentsiaalivahemikus 4, mis näitab, et antud materjalid omavad suurepäraselt elektrokatalüütilist aktiivsust. Stabiilsus- ning metanoolitaluvustestides näitas ditsüaandiamiidi abil dopeeritud komposiitmaterjal väga head vastupidavust ning metanoolitaluvust. Otsese metanool-kütuseelemendi mõõtmistel saadi lämmastikuga dopeeritud katalüsaatori maksimaalseks võimsustiheduseks 0,72 mW cm⁻², mis oli võrdne kommertsiaalse 60% Pt/C katalüsaatoriga. Tulenevalt heast metanoolitaluvusest ning poorsest struktuurist oli lahtise vooluringi pinge lämmastikuga dopeeritud materjalil 0,24 V suurem kommertsiaalse katalüsaatori omast. Töö tulemusena sünteesiti seega uued katalüütiliselt aktiivsed materjalid, loodi seos pindrühmade sisalduse ning aktiivsuse vahel, kasutati üht neist realses kütuseelemendis ning saadi seeläbi infot materjalide katalüütilise aktiivsuse ning selle põhjuste kohta.

Electrochemical reduction of oxygen on nitrogen-doped carbon materials

Sander Ratso

SUMMARY

In this work the electrochemical reduction of oxygen was studied on nitrogen-doped carbon composite modified glassy carbon electrodes. The composite was synthesized at 800 °C by pyrolyzing a mixture of multi-walled carbon nanotubes, graphite oxide and dicyandiamide or urea. The composite material was dispersed in a mixture of isopropanol and either FAA3 or Tokuyama OH⁻ AS-04 ionomer and pipetted on the surface of the glassy carbon electrodes. To compare these materials to readily available catalysts, electrodes were also modified with commercial Pt/C catalysts. Oxygen electroreduction studies were performed in 0.1 M KOH solution using the rotating disk electrode method. The stability of the material over 1000 cycles was tested. For testing the material's methanol tolerance, results in 3 M MeOH containing solution were compared to those obtained without the presence of methanol. The surface morphology of the catalysts was examined by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. X-ray photoelectron spectroscopy was used to analyze the surface composition of the materials. To assess the effectiveness of the catalyst synthesized using dicyandiamide, direct methanol fuel cell tests with the latter as a cathode catalyst were carried out.

The surface morphology studies revealed that the nanotubes had placed between the graphene sheets, forming a composite material and inhibiting the restacking of graphite. The total surface nitrogen content was determined as 6% in the material doped using urea and 4% in the material doped using dicyandiamide. Quaternary-N contents were found to be 12% and 15%. The number of electrons involved in the reduction of oxygen was 4 over all potentials studied in alkaline solution, proving the excellent electrocatalytic abilities of the materials. The material synthesized using dicyandiamide exhibited good stability and methanol tolerance. The maximum power density obtained using the nitrogen-doped nanocarbon material as a cathode catalyst in a direct methanol fuel cell was 0.72 mW cm⁻², which was equal to that of the commercial 60% Pt/C catalyst. Owing to the methanol tolerance and porous structure of the composite material, the open circuit voltage was 0.24 V higher than that of the commercial Pt/C catalyst. As a result of this work, new electrocatalytically active materials were synthesized for the fuel cell applications and electrocatalytic trends were observed between their surface species and activity.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, M. Arenz, N.M. Markovic, P.N. Ross, Oxygen electrocatalysis in alkaline electrolyte: Pt(hkl), Au(hkl) and the effect of Pd-modification, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3765–3776.
2. J.S. Spendelow, A. Wieckowski, Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2654–2675.
3. K. Tammeveski, K. Kontturi, R.J. Nichols, R.J. Potter, D.J. Schiffrin, Surface redox catalysis for O₂ reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 515 (2001) 101–112.
4. L. Jörissen, Bifunctional oxygen/air electrodes, *J. Power Sources* 155 (2006) 23–32.
5. N.A. Anastasijević, V. Vesović, R.R. Adžić, Determination of the kinetic parameters of the oxygen reduction reaction using the rotating ring-disk electrode, *J. Electroanal. Chem.* 229 (1987) 305–316.
6. R.R. Adzic, in: J. Lipkowski, P.N. Ross, *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York, 1998, pp. 197-242.
7. M.R. Tarasevich, A. Sadkowski, E. Yeager, in: B.E. Conway, J.O'M. Bockris, E. Yeager, S.U.M. Khan, R. E. White, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 7, Plenum Press, New York, 1983, pp. 301-398.
8. E. Yeager, Electrocatalysts for O₂ reduction, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1527–1537.
9. K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley, New York, 1992.
10. A.L. Dicks, The role of carbon in fuel cells, *J. Power Sources* 156 (2006) 128–141.
11. Y. Cheng, H. Zhang, C. V Varanasi, J. Liu, Highly efficient oxygen reduction electrocatalysts based on winged carbon nanotubes, *Sci. Rep.* 3 (2013) 3195.
12. M. Vikkisk, I. Kruusenberg, U. Joost, E. Shulga, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on nitrogen-containing multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes, *Electrochim. Acta* 87 (2013) 709–716.
13. Z. Chen, D. Higgins, H. Tao, R.S. Hsu, Z. Chen, Highly Active Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cell Applications, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 21008–21013.
14. S. Kundu, T.C. Nagaiah, W. Xia, Y. Wang, S. Van Dommele, J.H. Bitter, M. Santa, G. Grundmeier, M. Bron, W. Schuhmann, M. Muhler, Electrocatalytic Activity and

Stability of Nitrogen-Containing Carbon Nanotubes in the Oxygen Reduction Reaction, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 14302–14310.

15. J.D. Wiggins-Camacho, K.J. Stevenson, Mechanistic Discussion of the Oxygen Reduction Reaction at Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 20002–20010.

16. N. Alexeyeva, E. Shulga, V. Kisand, I. Kink, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on nitrogen-doped carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in acid and alkaline solutions, *J. Electroanal. Chem.* 648 (2010) 169–175.

17. K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction, *Science* 323 (2009) 760–764.

18. D.C. Higgins, J. Wu, W. Li, Z. Chen, Cyanamide derived thin film on carbon nanotubes as metal free oxygen reduction reaction electrocatalyst, *Electrochim. Acta* 59 (2012) 8–13.

19. Y. Zhao, L. Yang, S. Chen, X. Wang, Y. Ma, Q. Wu, Y. Jiang, W. Qian, Z. Hu, Can boron and nitrogen co-doping improve oxygen reduction reaction activity of carbon nanotubes?, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 1201–1204.

20. D. Liu, X. Zhang, Z. Sun, T. You, Free-standing nitrogen-doped carbon nanofiber films as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction, *Nanoscale* 5 (2013) 9528–9531.

21. S. Maldonado, K.J. Stevenson, Influence of nitrogen doping on oxygen reduction electrocatalysis at carbon nanofiber electrodes, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 4707–4716.

22. S. Maldonado, K.J. Stevenson, Direct Preparation of Carbon Nanofiber Electrodes via Pyrolysis of Iron(II) Phthalocyanine: Electrocatalytic Aspects for Oxygen Reduction, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 11375–11383.

23. S. Sharma, B.G. Pollet, Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts - A review, *J. Power Sources* 208 (2012) 96–119.

24. R. Liu, D. Wu, X. Feng, K. Müllen, Nitrogen-doped ordered mesoporous graphitic arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 2565–2569.

25. R. Wang, T. Zhou, H. Li, H. Wang, H. Feng, J. Goh, S. Ji, Nitrogen-rich mesoporous carbon derived from melamine with high electrocatalytic performance for oxygen reduction reaction, *J. Power Sources.* 261 (2014) 238–244.

26. J.Y. Cheon, T. Kim, Y. Choi, H.Y. Jeong, M.G. Kim, Y.J. Sa, J. Kim, Z. Lee, T.-H. Yang, K. Kwon, O. Terasaki, G.-G. Park, R.R. Adzic, S.H. Joo, Ordered mesoporous porphyrinic carbons with very high electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction, *Sci. Rep.* 3 (2013) 2715.

27. S.-H. Liu, J.-R. Wu, Porous carbon supported Fe–N–C for applications as cathodic electrocatalysts in fuel cells, *Microporous Mesoporous Mater.* 170 (2013) 150–154.
28. Q. Liu, H. Zhang, H. Zhong, S. Zhang, S. Chen, N-doped graphene/carbon composite as non-precious metal electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta* 81 (2012) 313–320.
29. Z.-H. Sheng, L. Shao, J.-J. Chen, W.-J. Bao, F.-B. Wang, X.-H. Xia, Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis, *ACS Nano* 5 (2011) 4350–4358.
30. Y. Shao, S. Zhang, M.H. Engelhard, G. Li, G. Shao, Y. Wang, J. Liu, I.A. Aksay, Y. Lin, Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 7491-7496.
31. M. Liu, R. Zhang, W. Chen, Graphene-supported nanoelectrocatalysts for fuel cells: synthesis, properties, and applications, *Chem. Rev.* 114 (2014) 5117–5160.
32. L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, L. Dai, Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells, *ACS Nano* 4 (2010) 1321–1326.
33. B. Zheng, J. Wang, F.-B. Wang, X.-H. Xia, Synthesis of nitrogen doped graphene with high electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction, *Electrochem. Commun.* 28 (2013) 24–26.
34. K.R. Lee, K.U. Lee, J.W. Lee, B.T. Ahn, S.I. Woo, Electrochemical oxygen reduction on nitrogen doped graphene sheets in acid media, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1052–1055.
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 (2014) 4085–4110.
36. L. Lai, J.R. Potts, D. Zhan, L. Wang, C.K. Poh, C. Tang, H. Gong, Z. Shen, J. Lin, R.S. Ruoff, Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7936-7942.
37. Y. Gogotsi, A. Nikitin, H. Ye, W. Zhou, J.E. Fischer, B. Yi, H.C. Foley, M.W. Barsoum, Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size, *Nat. Mater.* 2 (2003) 591–594.
38. A. Sarapuu, L. Samolberg, K. Kreek, M. Koel, L. Matisen, K. Tammeveski, Cobalt- and iron-containing nitrogen-doped carbon aerogels as non-precious metal catalysts for electrochemical reduction of oxygen, *J. Electroanal. Chem.* 746 (2015) 9–17.
39. S.-A. Wohlgemuth, R.J. White, M.-G. Willinger, M.-M. Titirici, M. Antonietti, A one-pot hydrothermal synthesis of sulfur and nitrogen doped carbon aerogels with enhanced electrocatalytic activity in the oxygen reduction reaction, *Green Chem.* 14 (2012) 1515-1523.

40. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56–57.
41. Y. Gogotsi, *Nanomaterials Handbook*, CRC Press, 2006.
42. I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, The pH-dependence of oxygen reduction on multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes, *Carbon* 47 (2009) 651–658.
43. P.X. Hou, C. Liu, H.M. Cheng, Purification of carbon nanotubes, *Carbon* 46 (2008) 2003–2025.
44. I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Kozlova, L. Matisen, V. Sammelseg, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, Effect of purification of carbon nanotubes on their electrocatalytic properties for oxygen reduction in acid solution, *Carbon* 49 (2011) 4031–4039.
45. G. Jürmann, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on multi-walled carbon nanotubes modified highly oriented pyrolytic graphite electrodes in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 597 (2006) 119–126.
46. J. Xu, W. Huang, R.L. McCreery, Isotope and surface preparation effects on alkaline dioxygen reduction at carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 410 (1996) 235–242.
47. H.-J. Zhang, H. Li, X. Li, B. Zhao, J. Yang, Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon nanotubes with different surface functional groups in acid and alkaline solutions, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 16964–16975.
48. P.J. Britto, K.S. V Santhanam, A. Rubio, J. a Alonso, P.M. Ajayan, Improved Charge Transfer at Carbon Nanotube Electrodes, *Adv. Mater.* 11 (1999) 154–157.
49. V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon* 46 (2008) 833–840.
50. M. Pumera, B. Šmíd, K. Veltruská, Influence of Nitric Acid Treatment of Carbon Nanotubes on Their Physico-Chemical Properties, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 2671–2676.
51. N. Alexeyeva, K. Tammeveski, Electrochemical Reduction of Oxygen on Multiwalled Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrodes in Acid Media, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) F18-F21.
52. K. Waki, R.A. Wong, H.S. Oktaviano, T. Fujio, T. Nagai, K. Kimoto, et al., Non-nitrogen doped and non-metal oxygen reduction electrocatalysts based on carbon nanotubes: mechanism and origin of ORR activity, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1950-1950.

53. Z. Yin, T. Hu, J. Wang, C. Wang, Z. Liu, J. Guo, Preparation of highly active and stable polyaniline-cobalt-carbon nanotube electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell, *Electrochim. Acta* 119 (2014) 144–154.
54. R. Czerw, M. Terrones, J.-C. Charlier, X. Blase, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. Terrones, D. Tekleab, P.M. Ajayan, W. Blau, M. Rühle, D.L. Carroll, Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes, *Nano Lett.* 1 (2001) 457–460.
55. L. Osmieri, A.H.A. Monteverde Videla, S. Specchia, Activity of Co–N multi walled carbon nanotubes electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acid conditions, *J. Power Sources* 278 (2015) 296–307.
56. C. Deng, J. Chen, X. Chen, C. Xiao, L. Nie, S. Yao, Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on boron-doped carbon nanotubes modified electrode, *Biosens. Bioelectron.* 23 (2008) 1272–1277.
57. C. Zhu, S. Dong, Recent progress in graphene-based nanomaterials as advanced electrocatalysts towards oxygen reduction reaction., *Nanoscale* 5 (2013) 1753–67.
58. K. Jukk, N. Kongi, L. Matisen, T. Kallio, K. Kontturi, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on palladium nanoparticles supported on nitrogen-doped graphene nanosheets, *Electrochim. Acta* 137 (2014) 206–212.
59. L. Yu, X. Pan, X. Cao, P. Hu, X. Bao, Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study, *J. Catal.* 282 (2011) 183–190.
60. R.A. Sidik, A.B. Anderson, N.P. Subramanian, S.P. Kumaraguru, B.N. Popov, O₂ Reduction on Graphite and Nitrogen-Doped Graphite: Experiment and Theory, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 1787–1793.
61. B. Zheng, J. Wang, F.-B. Wang, X.-H. Xia, Low-loading cobalt coupled with nitrogen-doped porous graphene as excellent electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 9079–9084.
62. S. Wakeland, R. Martinez, J.K. Grey, C.C. Luhrs, Production of graphene from graphite oxide using urea as expansion–reduction agent, *Carbon* 48 (2010) 3463–3470.
63. H.C. Schniepp, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saviile, I.A. Aksay, Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 8535–8539.
64. D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 228–40.
65. C.H. Choi, M.W. Chung, H.C. Kwon, J.H. Chung, S.I. Woo, Nitrogen-doped graphene/carbon nanotube self-assembly for efficient oxygen reduction reaction in acid media, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 760–766.

66. C. Domínguez, F.J. Pérez-Alonso, M. Abdel Salam, S.A. Al-Thabaiti, A.Y. Obaid, A.A. Alshehri, J.L. Gómez de la Fuente, J.L.G. Fierro, S. Rojas, On the relationship between N content, textural properties and catalytic performance for the oxygen reduction reaction of N/CNT, *Appl. Catal. B Environ.* 162 (2015) 420–429.
67. G. Wu, P. Zelenay, Nanostructured nonprecious metal catalysts for oxygen reduction reaction, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1878–1889.
68. H. Li, W. Kang, L. Wang, Q. Yue, S. Xu, H. Wang, J. Liu, Synthesis of three-dimensional flowerlike nitrogen-doped carbons by a copyrolysis route and the effect of nitrogen species on the electrocatalytic activity in oxygen reduction reaction, *Carbon* 54 (2013) 249–257.
69. K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction., *Science* 323 (2009) 760–4.
70. Z. Luo, S. Lim, Z. Tian, J. Shang, L. Lai, B. MacDonald, C. Fu, Z. Shen, T. Yu, J. Lin, Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 8038-8044.
71. L. Zhang, Z. Xia, Mechanisms of Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Graphene for Fuel Cells, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 11170–11176.
72. D. Yu, Q. Zhang, L. Dai, Highly efficient metal-free growth of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes on plasma-etched substrates for oxygen reduction, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 15127–15129.
73. A.C.M. Carvalho, M.C. dos Santos, Nitrogen-substituted nanotubes and nanojunctions: Conformation and electronic properties, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 084305.
74. T. Hakoda, S. Yamamoto, K. Kawaguchi, T. Yamaki, T. Kobayashi, M. Yoshikawa, Oxygen reduction activity of N-doped carbon-based films prepared by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1556–1561.
75. M. Vikkisk, I. Kruusenberg, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, K. Tammeveski, Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene in alkaline media, *Appl. Catal. B Environ.* 147 (2014) 369–376.
76. T. Danks, R. Slade, Varcoe, Alkaline anion-exchange radiation-grafted membranes for possible electrochemical application in fuel cells, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 712-721.
77. G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer, Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review, *J. Memb. Sci.* 377 (2011) 1–35.
78. M. Mamlouk, X. Wang, K. Scott, J.A. Horsfall, C. Williams, Characterization and application of anion exchange polymer membranes with non-platinum group metals for fuel cells, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part A J. Power Energy* 225 (2011) 152–160.

79. Z. Wen, J. Liu, J. Li, Core/Shell Pt/C Nanoparticles Embedded in Mesoporous Carbon as a Methanol-Tolerant Cathode Catalyst in Direct Methanol Fuel Cells, *Adv. Mater.* 20 (2008) 743–747.
80. Y. Paik, S.-S. Kim, O.H. Han, Methanol behavior in direct methanol fuel cells, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 94–96.
81. R. Reeve, P. Christensen, A. 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 (2000) 4237–4250.
82. M. Ahmed, I. Dincer, A review on methanol crossover in direct methanol fuel cells: challenges and achievements, *Int. J. Energy Res.* 35 (2011) 1213–1228.
83. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
84. A.J. Bard, M. Stratmann, *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 3, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
85. Z. Lin, M. Song, Y. Ding, Y. Liu, M. Liu, C. Wong, Facile preparation of nitrogen-doped graphene as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 3381–3387.
86. W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339–1339.
87. L. Sun, L. Wang, C. Tian, T. Tan, Y. Xie, K. Shi, M. Li, H. Fu, Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage, *RSC Adv.* 2 (2012) 4498–4506.
88. A.H. Brozena, J. Moskowitz, B. Shao, S. Deng, H. Liao, K.J. Gaskell, Y. Wang, Outer wall selectively oxidized, water-soluble double-walled carbon nanotubes., *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 3932–3938.
89. Q. Shen, X. Liu, W. Jin, Solubility increase of multi-walled carbon nanotubes in water, *Carbon* 60 (2013) 562–563.
90. I. Kruusenberg, M. Marandi, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Hydrodynamic Deposition of Carbon Nanotubes onto HOPG: The Reduction of Oxygen on CNT/HOPG Electrodes in Alkaline Solution, *Electrochem. Solid-State Lett.* 12 (2009) F31-F34.
91. M. Carmo, V.A. Paganin, J.M. Rosolen, E.R. Gonzalez, Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes, *J. Power Sources* 142 (2005) 169–176.
92. C. Hontoria-Lucas, A.J. López-Peinado, J.D. López-González, M.L. Rojas-Cervantes, R.M. Martín-Aranda, Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization, *Carbon* 33 (1995) 1585–1592.

93. S. Chandra, S. Sahu, P. Pramanik, A novel synthesis of graphene by dichromate oxidation, *Mater. Sci. Eng. B* 167 (2010) 133–136.
94. Z. Yang, H. Nie, X. Chen, X. Chen, S. Huang, Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction, *J. Power Sources* 236 (2013) 238–249.
95. A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S.K. Saha, U. V Waghmare, K.S. Novoselov, H.R. Krishnamurthy, a K. Geim, a C. Ferrari, a K. Sood, Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 210–215.
96. M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy, *Nano Lett.* 10 (2010) 751–758.
97. L. Bokobza, J. Zhang, Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites, *Express Polym. Lett.* 6 (2012) 601–608.
98. D.-H. Lim, J. Wilcox, DFT-Based Study on Oxygen Adsorption on Defective Graphene-Supported Pt Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 22742–22747.
99. D.-H. Lim, J. Wilcox, Mechanisms of the Oxygen Reduction Reaction on Defective Graphene-Supported Pt Nanoparticles from First-Principles, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 3653–3660.
100. K. Parvez, Y. Shubin, Y. Hernandez, A. Winter, A. Turchanin, F. Xinliang, K. Müllen, Nitrogen-Doped Graphene and Its Iron-Based Composite As Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *ACS Nano* 6 (2012) 9541–9550.
101. Z. Chen, D. Higgins, Z. Chen, Electrocatalytic activity of nitrogen doped carbon nanotubes with different morphologies for oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4799–4804.
102. W.Y. Wong, W.R.W. Daud, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, K.S. Loh, E.H. Majlan, Recent progress in nitrogen-doped carbon and its composites as electrocatalysts for fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 9370–9386.
103. R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions, *Electrochim. Acta.* 12 (1967) 287–297.
104. D.R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*, 82nd ed., CRC Press, Boca Ration, 2001.
105. D.-W. Wang, D. Su, Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 576–591.
106. I. Kruusenberg, J. Mondal, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen reduction on graphene-supported MN_4 macrocycles in alkaline media, *Electrochem. Commun.* 33 (2013) 18–22.

107. F. Lima, G. V. Fortunato, G. Maia, A remarkably simple characterization of glassy carbon-supported films of graphite, graphene oxide, and chemically converted graphene using $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ and O_2 as redox probes, *RSC Adv.* 3 (2013) 9550-9560.
108. P. Kanninen, M. Borghei, O. Sorsa, E. Pohjalainen, E.I. Kauppinen, V. Ruiz, T. Kallio, Highly efficient cathode catalyst layer based on nitrogen-doped carbon nanotubes for the alkaline direct methanol fuel cell, *Appl. Catal. B Environ.* 156-157 (2014) 341–349.
109. A. Brouzgou, S.Q. Song, P. Tsiakaras, Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: Current status, challenges and prospects, *Appl. Catal. B Environ.* 127 (2012) 371–388.

LISAD

Täna oma juhendajaid Ivar Kruusenbergi ja Kaido Tammeveskit minu juhendamise eest. Suured tänud ka Urmas Joostile ja Jevgeni Šulgale pinna koostise ning morfoloogia uuringute teostamise eest ning Petri Kanninenile ja Tanja Kalliole kütuseelemendi mõõtmiste teostamise eest. Samuti tänan Merilin Vikkiskit töövõtete selgeks tegemise ning heade nõuannete eest.

Käesolevas töös saadud andmete põhjal on avaldatud kaks artiklit, mis ilmusid *ISI Web of Science* andmebaasides indekseeritud ajakirjades *Carbon* ja *Journal of Power Sources*.

S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Vikkisk, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, T. Kallio, K.

Tammeveski, Highly active nitrogen-doped few-layer graphene/carbon nanotube composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media, *Carbon* 73 (2014) 361–370.

I. Kruusenberg, S. Ratso, M. Vikkisk, P. Kanninen, T. Kallio, A.M. Kannan, K. Tammeveski, Highly active nitrogen-doped nanocarbon electrocatalysts for alkaline direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources* 281 (2015) 94–102.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Sander Ratso

(sünnikuupäev: 26.09.1991)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Hapniku elektrokeemiline redutseerumine lämmastikuga dopeeritud süsiniknanomaterjalidel,

mille juhendajad on Ivar Kruusenberg, PhD ja dotsent 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, 26.05.15