

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia Instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Kaarel Kisand

**HAPNIKU ELEKTROREDUTSEERUMINE
5-METÜÜLRESORTSINOOLIST VALMISTATUD
LÄMMASTIKUGA DOPEERITUD
SÜSINIKNANOMATERJALIDEL**

Bakalaureusetöö keemia erialal (12 EAP)

Juhendajad: Ave Sarapuu, PhD

dots Kaido Tammeveski

Tartu 2017

INFOLEHT

Hapniku elektroredutseerumine 5-metüülresortsinoolist valmistatud lämmastikuga dopeeritud süsiniknanomaterjalidel

Antud töö eesmärgiks oli uurida erineva struktuuriga lämmastikku ja siirdemetalle sisaldavate süsiniknanomaterjalide elektrokatalüütilisi omadusi hapniku redutseerumisreaktsioonis aluselises ja happelises keskkonnas. Sfäärilise ja ebakorrapärase struktuuriga süsinikmaterjalid valmistati pürolüüsil lähtudes 5-metüülresortsinool-formaldehüüdvaigu nanosfääridest. Hapniku redutseerumisreaktsiooni mehhanismi ja aktiivsuse uurimiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit. Selgus, et süsiniknanomaterjalide elektrokatalüütilised omadused paranesid lämmastikuga dopeerides ning kõige aktiivsemad katalüsaatorid olid dopeeritud lämmastiku ja koobaltiga. Materjalide elektrokatalüütilist aktiivsust seostati nende pinna morfoloogia ja koostisega.

Märksõnad: 5-metüülresortsinool-formaldehüüdvaik, nanosfäärid, hapniku redutseerumine, elektrokatalüsaator.

CERCS: P401, elektrokeemia.

Oxygen reduction on nitrogen-doped carbon nanomaterials prepared from 5-methylresorcinol

The purpose of this work was to determine the electrocatalytic properties of nitrogen-doped carbon nanomaterials containing transition metals for the oxygen reduction reaction in both alkaline and acidic media. The nanospheres of 5-methylresorcinol-formaldehyde resin were synthesised and further pyrolysed to obtain carbon nanospheres. Porous nanomaterials with irregular structure were obtained by the pyrolysis of the 5-methylresorcinol-formaldehyde precursor in the presence of a nitrogen and transition metal sources. Rotating disc electrode method was used to study the oxygen reduction reaction. The electrocatalytic properties of the carbon nanomaterials were improved by nitrogen doping. The cobalt-containing nitrogen-doped material showed the highest electrocatalytic activity. The morphology and surface composition of the materials were associated with their electrocatalytic activity.

Keywords: 5-methylresorcinol-formaldehyde resin, nanospheres, oxygen reduction, electrocatalyst.

CERCS: P401, electrochemistry.

SISUKORD

SISSEJUHATUS	4
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	5
1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine	5
1.2 Süsiniknanomaterjalide kasutamine hapniku redutseerumise elektrokatalüsaatorites	6
1.3 Hapniku redutseerumine lämmastikuga dopeeritud süsiniknanomaterjalidel	7
1.4 Hapniku redutseerumine siirdemetallidega dopeeritud süsiniknanomaterjalidel	9
2. EKSPERIMENDI METOODIKA.....	11
2.1 Süsiniknanosfääride süntees	11
2.2 Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide süntees.....	11
2.3 Elektroodide valmistamine ja modifitseerimine.	12
2.4 Elektrokeemilised mõõtmised.....	12
2.5 Materjalide koostise ja struktuuri uuringud	13
3. TULEMUSED JA ARUTELU	15
3.1 Süsinikmaterjalide struktuur ning koostis.....	15
3.2 Hapniku redutseerumine	19
KOKKUVÕTE	27
SUMMARY	28
KASUTATUD KIRJANDUS.....	29

SISSEJUHATUS

Süsiniknanomaterjale on laialdaselt uuritud nende suurepärase elektrokeemiliste omaduste pärast. Rakendust leiavad need materjalid muuhulgas kütuseelementides, kus neid kasutatakse katalüsaatoritena hapniku redutseerumisreaktsioonis. Kütuseelement võimaldab muuta keemilise energia elektrienergiaks. See seade võib tulevikus asendada fossiilsed kütused, mille kasutamisega kaasnevad mitmed keskkonda saastavad probleemid. Kütuseelement kasutab kütusena vesinikku või metanooli ja seega ei teki seadme töö käigus soovimatud kõrvalprodukte. Kui kütusena kasutada vesinikku, siis kütuseelemendi töö käigus vabaneb ainult vesi ja natuke soojust. Lisaks on kütuseelemendi kasutegur oluliselt suurem võrreldes sisepõlemismootoriga.

Hapniku redutseerumisreaktsioon on üsna aeglaselt toimuv reaktsioon ja seepärast kasutatakse selle kiirendamiseks katalüsaatoreid. Traditsiooniliselt on madalatemperatuursetes kütuseelementides nendeks olnud väärismetallidel, näiteks plaatinal põhinevad katalüsaatorid, mille miinuseks on nende kõrge hind ja suhteliselt halb vastupidavus. Probleemiks on ka nende katalüsaatorite tundlikkus metanoolile, mis vähendab nende efektiivsust, kuna metanooli molekulid võivad tungida läbi membraani katoodile ja oksüdeeruda. Selleks, et leida aktiivsed ja stabiilseid asendusi väärismetallidel põhinevate katalüsaatoritele on uuritud mitmeid dopeeritud süsiniknanomaterjale. Nendeks võivad olla näiteks süsiniknanosfäärid, grafeen või süsiniknanotorud, mis on dopeeritud lämmastiku ja siirdemetallidega.

Antud uurimustöös uuriti 5-metüülresortsinooli baasil valmistatud süsiniknanomaterjale. Lämmastikuga või siirdemetalliga dopeerimiseks pürolüüsi dopeeritavat materjali 800 °C juures. Lämmastikuallikana kasutati ditsüaandiamiidi ja siirdemetalli allikateks olid raua ja koobalti sool. Süsiniknanomaterjalide pinna morfoloogia ja koostise uurimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi ja röntgenfotoelektron-spektroskoopiat. Hapniku redutseerumise uurimiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit aluselises ja happelises keskkonnas.

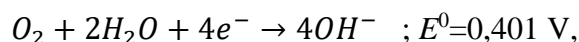
Töö eesmärgiks oli valmistada heade elektrokatalüütiliste omadustega süsiniknanomaterjale ja uurida, kuidas muudab lämmastikuga ja siirdemetallidega dopeerimine materjali elektrokatalüütilist aktiivsust ja struktuuri.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

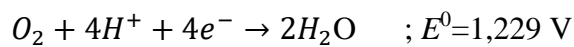
Hapniku redutseerimisreaktsioon ei toimu kergesti, sest hapniku aatomite vaheline side on niivõrd tugev (498 kJ/mol). Sellest tulenevalt on reaktsiooni aktivatsioonienergia suhteliselt kõrge [1]. Hapniku redutseerumisreaktsiooni kulgemine oleneb elektroodi materjalist ja elektrolüüdi lahusest. Reaktsioon toimub kas nelja- või kaheelektronilise protsessina [2]. Esimesel juhul redutseerub hapnik otse veeks, selle reaktsiooni käigus kandub üle neli elektroni. Teisel juhul redutseerub hapnik vesinikperoksiidiks. Vesinikperoksiid võib edasi redutseeruda veeks või disproportsioneeruda. Elektrokatalüsaatoreid kasutatakse selleks, et toimuks summaarselt just neljaelektroniline reaktsioon, sest siis on elektrienergia, mis kütuselemendi poolt toodetakse, maksimaalne. Lisaks on neljaelektroniline reaktsioon eelistatud ka seepärast, et kaheelektronilise protsessi käigus tekkiv peroksiid põhjustab kütuselemendi erinevate komponentide korrosiooni [3-6].

Neljaelektroniline protsess aluselises keskkonnas kulgeb vastavalt võrrandile

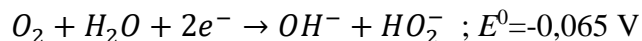


kus E^0 on elektroodi standardpotentsiaal.

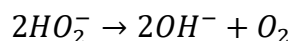
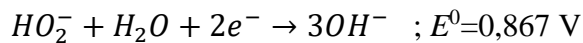
Neljaelektroniline protsess happelises keskkonnas:



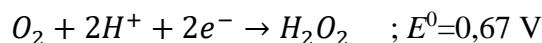
Kaheelektroniline protsess aluselises keskkonnas:



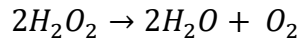
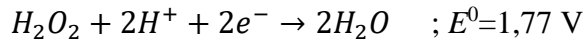
millele järgneb kas edasine redutseerumine või disproportsioneerumisreaktsioon.



Kaheelektroniline protsess happelises keskkonnas:



millele järgneb kas edasine redutseerumine või disproportsioneerumine:



Kõik potentsiaalid on toodud standardvesinikelektroodi suhtes temperatuuril 25°C [7].

1.2 Süsiniknanomaterjalide kasutamine hapniku redutseerumise elektrokatalüsaatorites

On kolm põhilist lähenemist, kuidas oleks võimalik toota odavamaid elektrokatalüsaatoreid. Esiteks uuritakse kuidas saaks vähendada plaatina kogust katalüsaatoris, näiteks kombineerides plaatina mõne teise metalliga. Teiseks arendatakse erinevaid katalüsaatoreid, mis ei sisalda väärismetalle. Kolmandaks uuritakse erinevaid mittemetallkatalüsaatoreid. Just dopeeritud süsiniknanomaterjalidel põhinevad katalüsaatorid näitavad paljulubavaid omadusi hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüüsimisel. Need katalüsaatorid koosnevad enamasti süsinikmaterjalidest, mis võivad olla dopeeritud erinevate elementidega, näiteks lämmastiku, fosfori, boori, väävlü või seleeniga [3]. Ulatuslikult on uuritud just lämmastikuga dopeeritud materjale, sest neil on üldiselt hea elektri- ja soojusjuhtivus [8]. Süsiniknanomaterjalidel on ka parem stabiilsus ja vastupidavus metanoolile ning CO-le kui Pt-põhistel katalüsaatoritel [3].

Juba tükk aega on teatud, et süsinik võib esineda paljudes vormides, nimelt grafiit, amorfne süsinik ja teemant. Erinevate süsiniku vormide omaduste erinevus tuleneb aatomite korraldusest. Näiteks grafiit on pehme ja stabiilne materjal, kus aatomid on omavahel õhukese kihina tugevalt kovalentsete sidemetega seotud. Kihid on omavahel seotud palju nõrgemate Van der Waalsi jõududega. Nobeli preemia võitnud fullereenide (C₆₀) avastus avas täiesti uue haru süsiniku keemias. Sellele järgnenud süsiniknanotorude, grafeeni ja teiste süsinikstruktuuride leid on pälvinud suurt huvi nii mõneski teadusharus, kaasaarvatud elektrokeemias nende unikaalsete omaduste pärast. Süsiniknanomaterjale on uuritud nii katalüsaatoritena kui katalüsaatori kandjatena, kuigi mitte kõik eelnevalt nimetatud materjalid ei ole näidanud häid omadusi hapniku redutseerumisreaktsioonis [9-11]. Nende materjalide hulgast on süsiniknanosfääridel nii mõnedki head omadused. Materjalis olevate pooride tõttu on aktiivtsentrid kergesti ligipääsetavad. Osakestevaheliste tühimike kaudu saavad reagentid ja produktid katalüsaatorilt kiiresti difundeeruda. Süsiniknanosfääre saab sünteesida mitmel viisil, näiteks modifitseeritud Stöberi meetodil, keemilisel sadestamisel aurufaasist või pürolüüsides orgaanilisi nanosfääre [12-14].

Siiski on puhtad süsiniknanosfäärid hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüsaatoritena suhteliselt väheaktiivsed. Seepärast kasutatakse neid kas katalüsaatori, tavaliselt plaatina, kandjana või dopeeritakse neid lämmastiku ja siirdemetallidega [15, 16]. Mitmed uurimused on näidanud, et raua või koobaltiga dopeeritud N-dopeeritud süsiniknanosfäärid on palju aktiivsemad kui metallita ekvivalendid [14]. Nagu ka teiste nanokatalüsaatorite puhul, oleneb nanosfääride aktiivsus pürolüüsi temperatuurist ja pooride suurusest [17, 18].

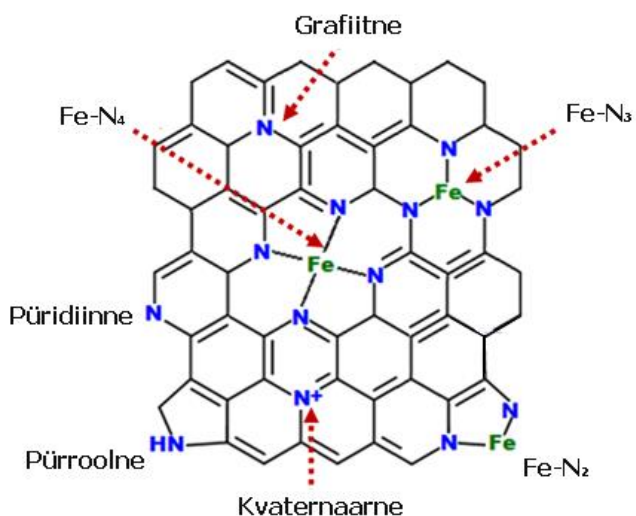
1.3 Hapniku redutseerumine lämmastikuga dopeeritud süsiniknanomaterjalidel

Kõige tavalisem mittemetall, mida kasutatakse süsinikmaterjalide dopeerimiseks, on lämmastik. On leitud, et häid omadusi näitavad ka mõned teised elemendid, näiteks boor ja fosfor, aga neid pole võrreldes lämmastikuga nii palju uuritud. On avastanud, et lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalid näitavad väga kõrget elektrokatalüütilist aktiivsust aluselises elektrolüüdis [19]. Samas on nende elektrokatalüütilised omadused happelises keskkonnas võrreldes traditsiooniliste Pt/C katalüsaatoritega siiaamaani halvemad [4, 10, 20].

Lämmastikuga dopeeritud materjalide valmistamiseks on kaks põhilist meetodikat. Otsesel dopeerimisel (*in situ*) lähtutakse lämmastikkusisaldavatest lähteainetest ja materjali dopeerimine toimub selle sünteesi käigus. Teine võimalus on lähtuda olemasolevatest süsiniknanomaterjalidest, mille pürolüüsil lämmastikuallika juuresolekul dopeeritakse ainult materjali pealispind. Otsesest dopeerimist kasutades jaguneb lämmastik materjalis homogensemalt [3, 11]. Lämmastikuga dopeerimiseks on olemas mitmeid meetodeid, näiteks keemiline sadestamine aurufaasist või laserablatsioonmeetod. Nende meetodite jaoks on aga vaja keerulist aparatuuri ja sellega kaasneb kõrge hind. Eriti sobimatuks osutuvad need meetodid, kui mõelda kommertsiaalsele kasutusele ja masstoodangule [20, 21]. Suhteliselt lihtsaks sünteesi viisiks on algmaterjali pürolüüs lämmastikuallika juuresolekul, milleks võib olla näiteks ditsüaandiamiid, NH_3 või urea. Samas tekivad pürolüüsil mitmed erinevad funktsionaalrühmad ja seetõttu on keeruline välja selgitada, millised neist on katalüsaatori aktiivtsentriteks [22]. Kasutades keemilist sadestamist aurufaasist, on võimalik disainida täpseid struktuure, näiteks nanotorusid, grafiiti jne. Üldiselt on madalatemperatuuriliste meetodite kasutamisel eeliseks paremini ennustatav struktuur [23]. Materjali omaduste seisukohast on temperatuuri vahemiku valik sünteesi käigus väga tähtis. Avastati, et väga head aktiivsust üles näidanud polüaniliinil baseeruva katalüsaatori valmistamiseks on optimaalne pürolüüsi temperatuur 900 °C. Tõstes temperatuuri 100 °C võrra

langes saadud materjali aktiivsus märgatavalt. Seda on täheldatud ka teiste materjalide valmistamise käigus. Avastati, et ka lämmastiku kogus ja tema esinemisvormid materjalis olenesid suuresti sünteesitemperatuurist. Leiti, et suurim lämmastikuisaldus oli umbes 500 °C juures valmistatud materjalis. Lämmastikuisaldus pürolüüsiteperatuuri kasvades 600-900 °C kahaneb, aga O₂ redutseerumise aktiivsus mitte. Seega ei olene aktiivsus ainult lämmastikuisaldusest, vaid ilmselt ka selle positsioonist ja esinemisvormist [19, 23].

Lämmastik võib esineda mitmes erinevas konfiguratsioonis: grafiitne, kvaternaarne, püridiinne, pürroolne ja metalli aatomiga koordineeritud lämmastik (joonis 1) [24, 25]. Püridiinne ja pürroolne lämmastik asub grafiidi servatahkude või struktuuridefektide juures. Grafiitne lämmastik tõstab märkimisväärselt difusioonilimeeritud voolutihedust ja arvatakse, et püridiinse vormi esinemine võib muuta O₂ redutseerumisreaktsiooni mehhanismi kaheelektronilisest neljalelektronilise protsessi suunas [4, 26]. Samas väidetakse, et materjali O₂ redutseerumise aktiivsuse põhjustavad just kvaternaarsed või püridiinsed rühmad [27-29]. On täheldatud, et lämmastikuga dopeerimine parandab materjali elektrondonoorseid omadusi ja seeläbi tõstab materjali aktiivsust O₂ redutseerumisel [3]. Lämmastiku kõrge elektronafiinsus põhjustab kõrval oleva süsiniku aatomil positiivse osalaengu, tänu sellele adsorbeerub hapniku molekul kergemini ja tema O=O side nõrgeneb [26, 30]. Lämmastiku aatomid saavad anda oma elektronid süsiniku konjugeeritud orbitaalile, polariseerides süsiniku aatomid. See parandab oluliselt süsinikmaterjali elektrokatalüütilisi omadusi. Mida rohkem on pi-elektrone süsteemis, seda suurem on O₂ redutseerumise aktiivsus [3, 20]. Siiaamaani pole veel selgusele jõutud, millised aktiivtsentrid lämmastikuga dopeeritud materjalides hapniku redutseerumisel osalevad. Mõningate uurimuste järgi on püridiinne lämmastik põhiliseks aktiivsust mõjutavaks rühmaks, teiste sõnul on selleks aga grafiitne vorm [3, 10].



Joonis 1. Lämmastikuvormid N-dopeeritud süsinikmaterjalides [24].

1.4 Hapniku redutseerumine siirdemetallidega dopeeritud süsiniknanomaterjalidel

Kuigi metallivabad katalüsaatorid on näidanud häid omadusi aluselises keskkonnas, siis happelises keskkonnas ei ole nende materjalide aktiivsus üldiselt hea. Uurimused on näidanud, et lisades materjali rauda või koobaltit on tema omadused happelises keskkonnas oluliselt paranenud. On leitud, et siirdemetall võib koordineeruda püridiinse lämmastikuga ja moodustada uue aktiivtsentri. Samas pole kindel, kas metalli aatom on oluliseks keskmeks aktiivtsentris või ainult katalüüsib selle moodustamist [4, 19, 25]. Tõsiseks takistuseks asjas selgusele jõudmisele on see, et pürolüüsi käigus moodustuva süsinikmaterjali struktuur ja koostis on üpriski keerulised ja neid on raske karakteriseerida [23]. Siirdemetallidest kõige paremaid tulemusi on näidanud raud ja koobalt. Uurimuse kohaselt näitab rauda sisaldav materjal paremat aktiivsust happelises keskkonnas ja koobaltit sisaldav katalüsaator on parema aktiivsusega kui kasutada aluselist elektrolüüti [19]. Seepärast võib arvata, et optimaalsed aktiivtsentrid olenevad sellest, millist elektrolüüti kasutada. Süsinikmaterjali struktuur võib sõltuda ka metallist, mida dopeerimisel kasutatakse. Rauda lisamisel moodustusid paljusid defekte sisaldavad nanotorud, samas mangaaniga dopeerides moodustusid väga korrapärased struktuurid [19]. Rauaga dopeeritud materjali O₂ redutseerumise aktiivsus oli mangaaniga dopeeritud materjalist palju parem, mis tähendab, et defektide puudumine materjalis võib oluliselt alandada aktiivsust [31].

Arvatakse, et aktiivtsentrid tekivad pürolüüsi käigus ja olenevad sünteesi temperatuurist. Uurimuse kohaselt näitas 400 °C juures valminud materjal tavalise dopeerimata süsinikmaterjaliga võrreldavat aktiivsust, tõestades, et aktiivtsentrid hakkavad tekkima alles 600 °C juures [25]. Mida kõrgem on pürolüüsi temperatuur, seda suurem on lõppmaterjali metalli sisaldus [31-33]. Leiti, et raua sisalduse kasvades kuni 0,2 protsendini materjali aktiivsus tõusis, edasisel kasvul aktiivsus eriti ei muutunud [19, 23]. On leitud, et raua juuresolekul esinevad lämmastiku aatomid eelistatult grafiitses vormis. Mida suurem on raua sisaldus, seda vähem on lämmastikku püridiinset vormis. Vastupidiselt rauale on täheldatud, et koobalti juuresolekul tekib rohkem püridiinset vormi [25].

2. EKSPERIMENDI METOODIKA

2.1 Süsiniknanosfääride süntees

Selles töös kasutatud süsiniknanomaterjalide saamiseks valmistati kõigepealt 5-metüülresortsinool-formaldehüüdvaigu (5-MR/FA) osakeste suspensioon. Esmalt segati omavahel kokku 5-metüülresortsinool (5-MR, 99,9%, VKG Oil AS, Eesti), formaldehüüd (FA, 35% vesilahus, mis sisaldas ~10% metanooli stabiliseerimiseks), Na₂CO₃ (99,8 %) ja Milli-Q vesi. Ainete moolsuhted olid järgmised 5MR/FA=0,5; 5-MR/Na₂CO₃=240; H₂O/5-MR=90. Segu segati madalal kiirusel magnetsegajal umbes 48h, mille käigus toimub polümeerisatsioon. Formaldehüüdi ülesandeks on aromaatsete molekulide vahel ristseoste moodustamine [34]. Pärast seda kuivatati moodustunud suspensioon Petri tassil 60 °C juures üleöö. Seejärel asetati materjal kvartslaevukesse ja seda pürolüüsiiti kvartsist toruahjus 800 °C juures 2 tundi inertgaasi voolus. Pärast kuumutamist jahutati ahi toatemperatuurile, saadud süsiniknanosfäärid (CNS) koguti ja jahvatati madalal kiirusel kuulveskis.

2.2 Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide süntees

Lämmastikuga dopeerimiseks kasutati lämmastikuallikana ditsüaandiamiidi (DCDA). Kõigepealt segati süsiniknanosfäärid ja polüvinüülpürrolidoon massisuhtega 10:1 etanoolis ning segu töödeldi ultrahelivannis 30 minutit. Seejärel lisati DCDA, mida oli süsinikmaterjalist massi järgi 20 korda rohkem. Segu töödeldi ultrahelivannis vähemalt 3 h ning see kuivatati üleöö 60 °C juures ahjus. Kuivanud materjal asetati kvartslaevukesse ja seda pürolüüsiiti kvartsist toruahjus 800 °C juures 2 tundi lämmastiku voolus. Pärast kuumutamist jahutati ahi toatemperatuurile ja saadud N-dopeeritud süsiniknanosfäärid (NCNS) koguti.

Teine materjal valmistati ühes etapis, kasutades lähteainena 5-MR/FA osakesi. Need segati polüvinüülpürrolidooniga massisuhtega 20:1 etanoolis ning segu töödeldi ultrahelivannis 1 tund. Seejärel lisati lämmastikuallikana DCDA, mida oli orgaanilisest materjalist massi järgi 10 korda rohkem. Segu töödeldi ultrahelivannis vähemalt 3 h ning see kuivatati üleöö 60 °C juures ahjus. Kuivanud materjal asetati kvartslaevukesse ja seda pürolüüsiiti kvartsist toruahjus 800 °C juures 2 tundi lämmastiku voolus. Pärast kuumutamist jahutati ahi toatemperatuurile ja saadud N-dopeeritud süsinikmaterjal (NC) koguti.

Sarnaselt valmistati raua ja koobaltiga dopeeritud materjalid, lisades suspensioonide valmistamisel koos DCDA lisamisega vastavalt kas raudkloriidi (FeCl_3) või koobaltkloriidi (CoCl_2) lahust. Fe:C või Co:C masside suhe oli esimese meetodi puhul 1:40 ja teise meetodi korral metalli ja 5-MR/FA masside suhe 1:80. Esimesel meetodil valmistatud materjalid on edaspidi tähistatud FeNCNS ja CoNCNS, teisel meetodil FeNC ja CoNC.

Siirdemetalle sisaldavaid materjale töödeldi pärast sünteesi hapete segus, et eemaldada ebastabiilsed metalliosakesed. Materjale suspendeeriti ultrahelivannis 0,5 M H_2SO_4 ja 0,5 M HNO_3 segus, mida seejärel kuumutati 50 °C juures umbes 8 h ja lasti üleöö jahtuda. Happed puhastamiseks viidi segu tsentrifuugi tuubi ja lisati Milli-Q vett. Segu loksutati ja tsentrifuugiti kiirusel 7197 p min⁻¹ 10 minutit. Kontrolliti segu pH-d ja vedelik valati ära. Protseduuri korrati kuni pH muutus neutraalseks. Happed töödeldud materjal kuivatati ning asetati kvartslaevukesse ja seda pürolüüsitati kvartsist toruahjus 800 °C juures 2 tundi N_2 voolus.

2.3 Elektroodide valmistamine ja modifitseerimine.

Mõõtmisteks kasutati klaassüsinikelektroode (GC-20SS, Tokai Carbon) mille pindala oli 0,2 cm² ja mis olid pressitud teflonhoidjatesse. Klaassüsinikelektroodide pinda lihviti peene liivapaberiga ja seejärel neid poleeriti. Poleerimiseks kasutati 1 µm ja 0,3 µm läbimõõduga alumiiniumoksiidi pulbrist (Buehler) ja veest valmistatud pastat. Pärast poleerimist puhastati elektroodid ultrahelivannis Milli-Q vees umbes 10 min. Elektroodide modifitseerimiseks valmistati süsinikmaterjalist suspensioon isopropanoolis kontsentratsiooniga 4 mg ml⁻¹, kuhu lisati ka ionomeeri Nafion kontsentratsiooniga 0,2 % (Sigma-Aldrich). Suspensioone töödeldi ultrahelivannis vähemalt 30 minutit, kuni need olid homogeenised ja näha polnud suuremaid tükke. Seejärel pipeteeriti klaassüsinikelektroodide pinnale 10 µl suspensiooni ühtlase kihina. Katalüsaatori kogus elektroodil oli 0,2 mg cm⁻². Võrdluseks valmistati samal viisil kommertsiaalse platinakatalüsaatoriga (20 massi% Pt Vulcan süsinikpulbril, E-TEK) kaetud elektroodid.

2.4 Elektrokeemilised mõõtmised

Polarisatsioonikõverate mõõtmiseks kasutati Autolab PGSTAT30 (Eco Chemie B.V.) potentsiostaati ning selle töö juhtimiseks General Purpose Electrochemical System (GPES) tarkvara. Elektrokeemiliste mõõtmise jaoks kasutati klaasist mõõterakku. Võrdluselektroodiks oli küllastatud kalomelelektrood (ingl. k. *saturated calomel electrode*, SCE), kõik selles töös toodud

potentsiaalid on antud SCE suhtes. Abielektroodiks oli mõõtelahusest klaasfiltriga eraldatud Pt-traat. Tööelektroodina kasutati teflonümbriseega klaassüsinikelektroode, mis kinnitati pöörleva ketaselektroodi seadmele EDI101. Seadme pöörlemiskiirust muudeti regulaatori CTV101 abil. Elektrokeemilisteks mõõtmisteks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit (ingl. k. *rotating disk electrode*, RDE). Kasutati elektroodi pöörlemiskiirusi 360; 610; 960; 1900 ja 3100 p min⁻¹. Hapniku elektrokeemilise redutseerumise mõõtmised viidi läbi potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s⁻¹. Stabiilsustestide läbiviimiseks tsükleeriti elektroode 1000 korda, kasutades potentsiaali laotuskiirust 100 mV s⁻¹. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad mõõdeti 100, 200, 400, 600 ja 1000 tsükli järel pöörlemiskiirusega 1900 p min⁻¹. Elektrokeemilised mõõtmised aluselises keskkonnas viidi läbi toatemperatuuril 0,1 M KOH (Sigma-Aldrich) lahuses ja happelises keskkonnas 0,5 M H₂SO₄ (Suprapur[®] 96%, Merck) lahuses. Hapniku redutseerumise uurimiseks küllastati lahus hapnikuga (99,999%, AGA) ja foonivoolu mõõtmiseks argooniga (99,999%, AGA). Mõõtmise käigus säilitati gaasivool lahuse kohal. Materjalide metanoolitaluvust uuriti 0,1 M KOH lahuses, mis oli hapnikuga küllastatud ja milles metanooli kontsentratsioon oli 3 M. Tsüaniidioonide efekti mõõdeti hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses, kus NaCN kontsentratsioon oli 10 mM.

2.5 Materjalide koostise ja struktuuri uuringud

Süsinikanomaterjalide pinna morfoloogia uurimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM) Helios[™] NanoLab 600 (FEI). SEM proovide valmistamiseks tehti uuritavast materjalist suspensioon isopropanoolis ja see pipeteeriti poleeritud klaassüsinikettale.

Süsinikanomaterjalide röntgenfotoelektronspektroskoopiliseks (ingl. k. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) uurimiseks, valmistati suspensioonid isopropanoolis ja kanti poleeritud klaassüsinikust plaatidele, mis kuivatati ahjus 70 °C juures. Ergastava kiirguse allikas oli kaheanoodiline (Al ja Mg) mittemonokromatiseeritud röntgentoru (Thermo XR3E2), kus kasutati anoodi karakteristikliku energiaga 1253,6 eV (Mg K α) ja röntgenkiirgusallika võimsus oli 300 W. Rõhk analüüsikambris oli alla 10⁻⁹ torri. Detektoriks oli poolsfääriline elektronanalüsaator (SCIENTA SES-100). Ülevaatespektri mõõtmiseks kasutati järgnevaid parameetreid: seoseenergia vahemik 800 kuni 0 eV, läbilaske energia 200 eV, samm 0,5 eV ja sammu kestvus 1 sekund. Kõrglahutusega spektri parameetriteks oli seoseenergia vahemik 408-392 eV, läbilaske energia 200 eV, samm 0,1 eV ja sammu kestvus 1 sekund.

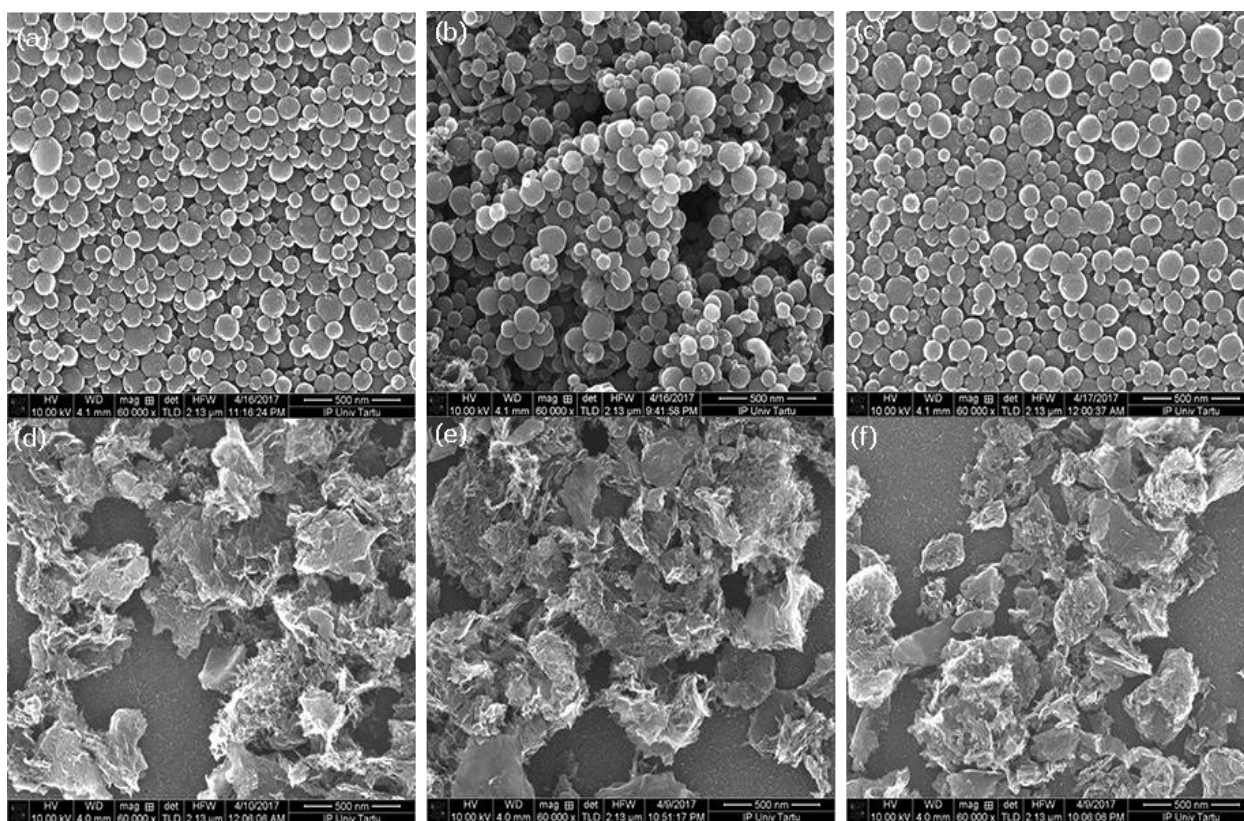
Materjalide eripinna määramiseks kasutati N₂ adsorptsiooni mõõtmisi. Lämmastiku adsorptsiooni/desorptsiooni isotermid süsiniknanomaterjali proovidest registreeriti lämmastiku keemistemperatuuril, kasutades NovaTouch LX2 Analyserit (Quantachrome). Proovid degaseeriti vaakumis 300 °C juures. Eripind arvutati Brunauer-Emmett-Telleri (BET) teooria järgi lämmastiku suhtelisel rõhul $P/P_0 = 0,2$ ja pooride koguruumala (V_p) arvutati lämmastiku suhtelisel rõhul $P/P_0 = 0,97$, kus P on gaasi rõhk ning P_0 on gaasi veeldumise rõhk isotermi mõõtmistemperatuuril.

Nanoosakeste suurust mõõdeti nende vesisuspensioonis Nanosight LM10 mikroskoobiga. See võimaldab uurida ja visualiseerida nanoosakesi vedelikus. Laseriga valgustatakse proovi ning osakestelt hajutatud valgus registreeritakse kaamera poolt. Seejärel arvutatakse nende suurus, analüüsides osakeste Browne liikumise trajektoore vastava tarkvara (Nanoparticle tracking analysis, NTA) abil [34].

3. TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 Süsinikmaterjalide struktuur ning koostis

Süsiniknanomaterjalide morfoloogia uurimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM). Saadud kujutised on toodud joonisel 2. Joonistelt 1a-c on näha, et pürolüüsi käigus tekivad 5-metüülresortsinool-formaldehüüdvaigu nanosfääridest süsiniknanosfäärid. Dopeerimine ja happega töötlemine ei muuda oluliselt nanomaterjali struktuuri, kuigi raua sisaldavas materjalis on tekkinud vähesel hulgal süsiniknanotorusid, nagu on näha jooniselt 2b. Raua juuresolekul pürolüüsi käigus on täheldatud süsiniknanotorude teket [19].



Joonis 2. Süsinikmaterjalide SEM fotod. (a) CoNCNS; (b) FeNCNS; (c) NCNS; (d) CoNC; (e) FeNC; (f) NC

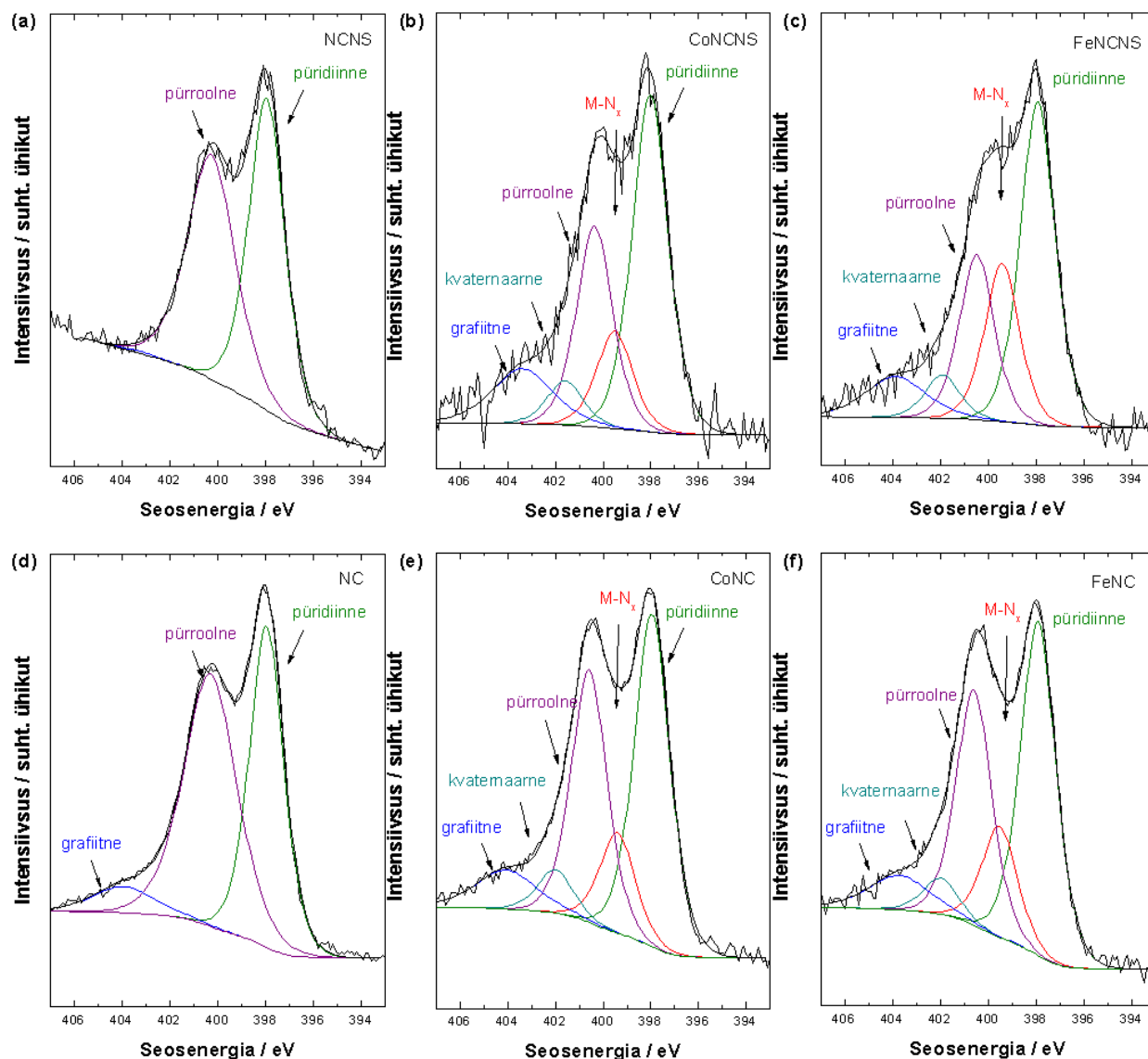
Joonistelt 2d-f on näha, et üheetapilise sünteesi käigus kaovad nanosfäärid ja lõppmaterjal on ebaregulaarse, poorse struktuuriga. Sfäärilise struktuuri lagunemise põhjuseks võib olla, et suspendeerimise käigus eraldub nanoosakestest vaba formaldehüüdi ja selle kaudu moodustab ditsüaandiamiid ristsidemeid polümeeriosakeste vahele [35]. Uuringud on näidanud, et polümeeri nanosfääride struktuur laguneb ka nende pürolüüsil melamiini juuresolekul ja pakutud, et

põhjuseks võib olla gaaside eraldumine materjali pooridesse tunginud lämmastikuallika lagunemisel, mis lõhub prekursori poorset struktuuri [18]. On ka täheldatud, et resooli nanosfääridest on võimalik saada süsiniknanosfääre ainult siis, kui lämmastikuallikana kasutatava DCDA sisaldus on madal [20]. SEM joonistelt ei ole näha metallirikkaid nanoosakesi, aga kirjanduses on märgitud, et need võivad paikneda nanosfääride sees [14]. SEM piltidelt määratud nanosfääride keskmine läbimõõt oli 128 ± 37 nm..

Katalüsaatorite pinna koostist uuriti XPS abil. Ülevaatespektrite põhjal leitud elementide suhtelised koostised katalüsaatorite pindmises kihis on toodud tabelis 1. Lämmastikuga dopeeritud nanosfäärilistel materjalidel oli lämmastikusisaldus madalam kui nanosfäärideta materjalidel. Seega võib väita, et lämmastikuga dopeerimine on efektiivsem, kui see toimub samaaegselt prekursori karboniseerimisega ja vähem efektiivne, kui lämmastikuga dopeeritakse süsiniknanosfääre. Metallisisaldus on mõlemal materjalil sarnane. Koobaltisisaldus on natukene kõrgem võrreldes rauaga. Samuti tuleks märkida, et lämmastikusisaldus on suurem mittemetall katalüsaatorites. Selleks, et uurida, millised lämmastikuvormid materjalides esinesid, jagati kõrglahutusega N1s spekter viieks komponendiks erinevate seosenergiatega (joonis 3). Nendeks olid püridiinne (398,8 eV), metall-koordineeritud (399,8 eV), pürroolne (400,7 eV), kvaternaarne (401,8 eV) ja grafiitne N (403,3 eV). Metalli sisaldavates materjalides leidub kõige rohkem püridiinset vormi ja metallivabad materjalid sisaldavad kõige rohkem pürroolset vormi (tabel 1). Siiamaani pole selgusele jõutud, milline lämmastikuvorm põhjustab O₂ redutseerumise aktiivsuse tõusu. Mitmete uurimuste järgi on selleks just püridiinne vorm, mis vastab ka antud töös leitud tulemustele [3, 10].

Tabel 1. XPS andmete põhjal saadud katalüsaatorite pindkihi koostis.

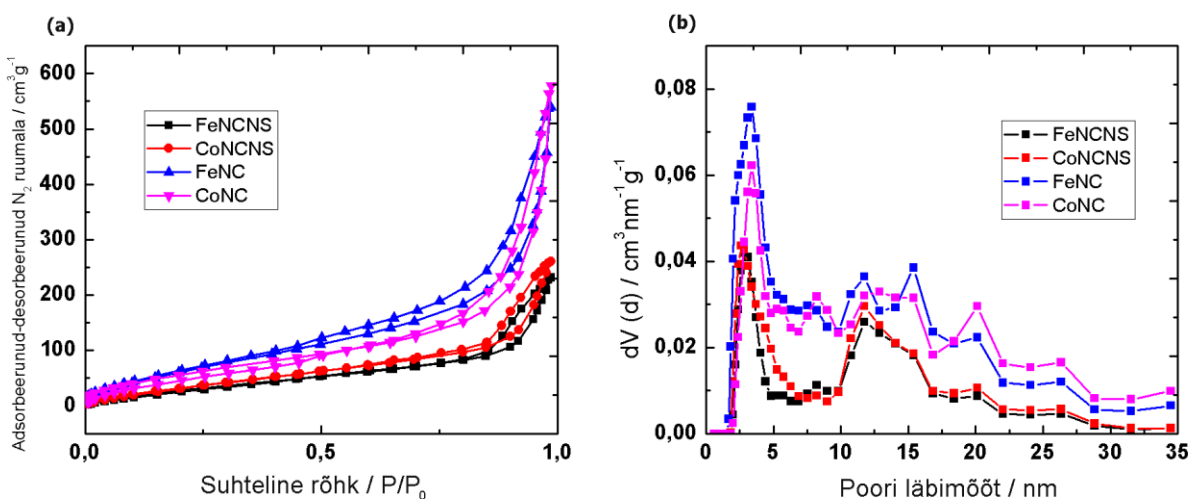
Materjal	Pinna elementkoostis (aatom%)				Lämmastiku vormide suhteline sisaldus (%)				
	C	Fe/Co	N	O	M-N _x	grafiitne	püridiinne	pürroolne	kvaternaarne
NC	83,7	0	11,9	4,4	0	0,9	49,1	50	0
NCNS	83,1	0	7,7	9,2	0	6,2	42,3	51,5	0
CoNCNS	92,1	1,9	2,4	3,6	12,6	12,1	43,6	26	5,7
FeNCNS	92,6	0,8	2,4	4,1	20,8	9,4	42,5	21,6	5,7
CoNC	85,3	1,6	8,7	4,3	12,6	8,4	41,8	31,8	5,5
FeNC	86,8	1	8,2	4	14,3	7,6	43	30,3	4,6



Joonis 3. XPS meetodil mõõdetud N1s kõrglahutus-spektrid.

Lämmastiku füüsikalist adsorptsiooni uuriti selleks, et saaks kirjeldada katalüsaatorite poorsust. Saadud isothermid (joonis 4a) põhjal arvutati katalüsaatorite eripind (S_{BET}) ja summaarne poori ruumala (V_p). Üldiselt olid ebakorrapärase struktuuriga materjalid võrreldes nanosfäärilistega nii suurema eripinna kui ka summaarse poori ruumalaga. Materjalil FeNC oli suurim S_{BET} $237 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sellele järgnes CoNC eripinnaga $214 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Nanosfääridest koosnevate materjalide CoNCNS ja FeNCNS S_{BET} oli umbes kaks korda väiksem, vastavalt 132 ja $112 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. V_p oli FeNC ja CoNC korral sama, $0,60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. CoNCNSil oli summaarne poori ruumala $0,34 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ja FeNCNS puhul

0,30 cm³ g⁻¹. Poori suuruse jaotus (joonis 4b) näitab nendel materjalidel kahte maksimumi, üks neist asub umbes 3 nm juures ja teine 12 nm juures. Arvatavasti vastab esimene neist väikestele pooridele nanosfääri struktuuris ja viimane osakestevahelistele tühimikele. FeNC ja CoNC on iseloomulikud väikesed mesopoorid umbes 4 nm suurused ning erineva suurusega suuremad mesopoorid.



Joonis 4. (a) N₂ adsorptsiooni/desorptsiooni isoterimid süsinikmaterjalidel; (b) Pooride suuruste jaotus süsinikmaterjalides.

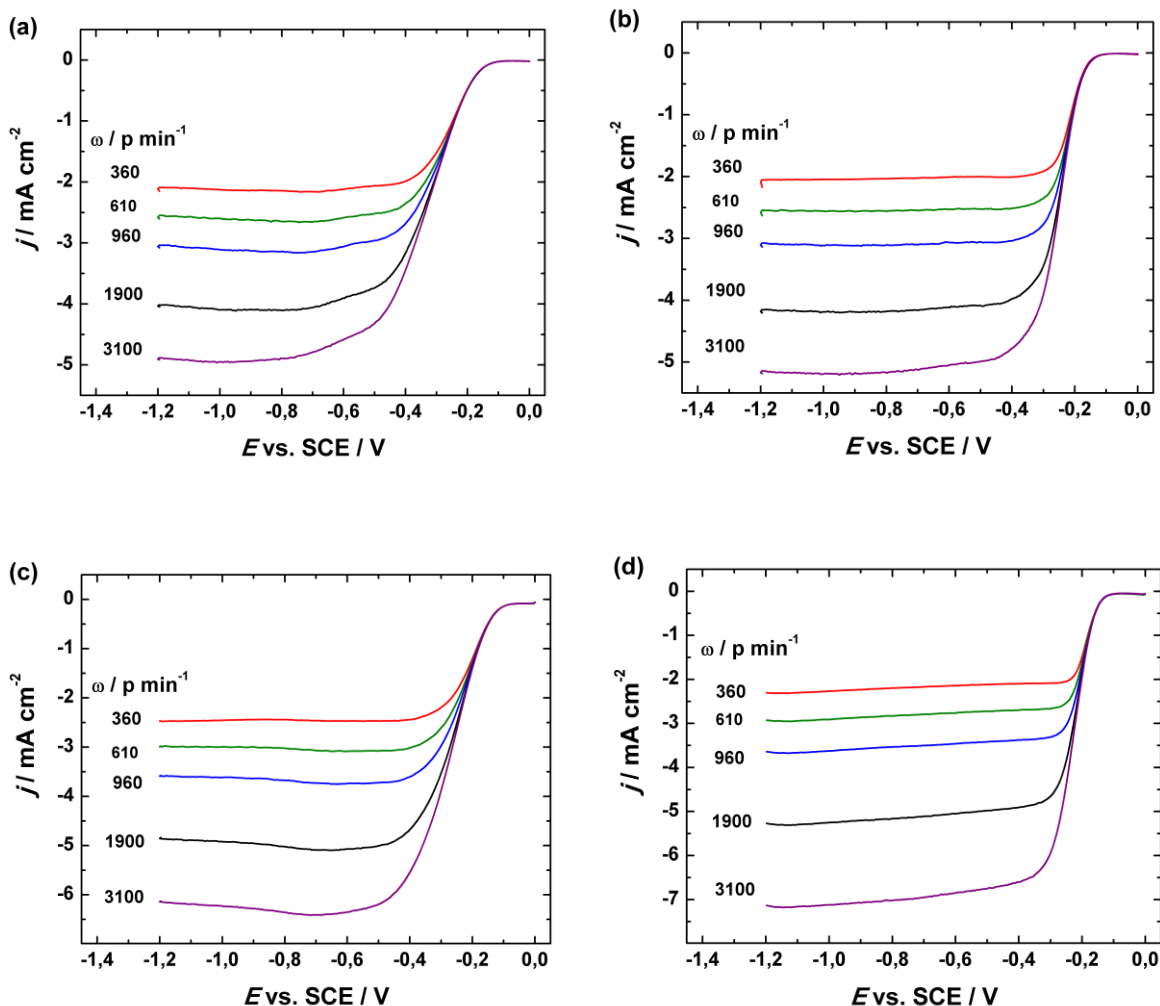
Nanoosakeste suuruse ligikaudseks hindamiseks kasutati Nanosight LM10 mikroskoopi. Tabelis 2 on toodud osakeste keskmised suurused. On näha, et osakeste suurus varieerub kõikidel materjalidel üsna laiades piirides. Puhta süsinikmaterjali osakeste suurus lämmastikuga dopeerides märkimisväärselt ei muutunud, küll aga tõusis keskmine suurus metalliga dopeerides. Pürolüüsi käigus osakeste suurus mõnevõrra vähenes. Uuritud materjalid ei olnud happes töödeldud, seega võis suurenenud keskmise põhjustada metallijääkide olemasolu. Võrreldes SEM mikrofotodelt leitud osakeste keskmise suuruse väärtusega saadi antud meetodil mõnevõrra suuremad osakeste suurused. Selle põhjuseks võib olla, et antud seade ei suuda tuvastada nanoosakesi, mille suurus on alla 50-60 nm, seega võib eeldada, et tegelik keskmine osakeste suurus oli mõnevõrra väiksem. Samuti võib leitud osakeste suuruse väärtust mõjutada aglomeraatide teke suspensioonis.

Tabel 2. Nanosight LM10 mikroskoobiga mõõdetud osakeste keskmised suurused nanomeetrites ja standardhälbed.

Materjal	Osakeste läbimõõt (nm)
5-MR/FA	177±37
CNS	165±50
NCNS	167±67
CoNCNS	213±72
FeNCNS	192±63

3.2 Hapniku redutseerumine

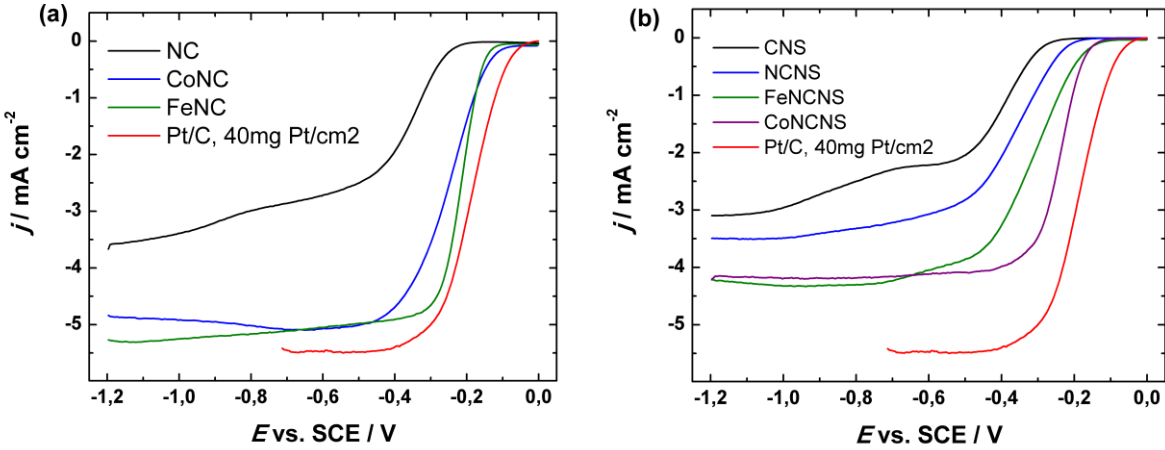
Selles töös uuriti erinevate 5-metüülresortsinoolil põhinevate süsiniknanomaterjalide elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi pöörleva ketaselektroodi meetodil. Hapniku redutseerumist uuriti hapnikuga küllastatud aluselises keskkonnas. Joonisel 5 on toodud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad 0,1 M KOH lahuses erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel. Pöörlemiskiiruste kasvamisega suurenes voolutihedus. Hapniku redutseerimislaine alguspotentsiaal (E_{onset}) oli nanosfääre sisaldavatel materjalidel (joonis 5a ja b) natukene negatiivsem, kui ebakorrapärase struktuuriga materjalidel (joonis 5c ja d). Sama kehtib ka poolaine potentsiaalide ($E_{1/2}$) korral. Kõikide katalüsaatorite korral moodustuvad ka kõrgematel pöörlemiskiirustel difusioonlimiteeritud vooluplatood. See näitab, et laenguülekanne protsessi kineetika on kiire ja tegu on suhteliselt aktiivsete materjalidega O_2 redutseerumisel. Üldiselt on näha, et koobaltiga dopeeritud materjalid (joonis 5b ja d) on natukene aktiivsemad võrreldes raua sisaldavate materjalidega. Nende E_{onset} on positiivsem võrreldes rauaga dopeeritud materjalidega. Hapniku redutseerumisvoolud on suuremad FeNC ja CoNC korral (joonis 5c ja d).



Joonis 5. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevatel pöörlemiskiirustel 0,1 M KOH lahuses. (a) FeNCNS; (b) CoNCNS; (c) FeNC; (d) CoNC. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$

Jooniselt 6 on näha, et süsiniknanomaterjalide elektrokatalüütiline aktiivsust oleneb nii pinna morfoloogiast kui ka koostisest. Dopeerimata süsiniknanosfäärid on kõige madalama aktiivsusega, nende O_2 redutseerumise E_{onset} on $-0,24 \text{ V}$. See muutub positiivsemaks lämmastikuga dopeeritud mittemetall katalüsaatorite puhul, kus E_{onset} väärtused on NCNS ja NC korral vastavalt $-0,17 \text{ V}$ ja $-0,20 \text{ V}$. Metalle sisaldavates materjalides on O_2 redutseerumise aktiivsus märkimisväärselt kasvanud. Kõige aktiivsema, koobaltiga dopeeritud materjali E_{onset} on $-0,11 \text{ V}$ Samuti on näha, et ebakorrapärase struktuuriga materjal on elektrokatalüütiliselt aktiivsem võrreldes nanosfääre sisaldava katalüsaatoriga, kuna neil katalüsaatoritel on E_{onset} ja $E_{1/2}$ väärtused positiivsemad. CoNC poollainepotentsiaal on ainult 30 mV negatiivsem kui 20% Pt/C katalüsaatoril. FeNC ja CoNC

katalüsaatorite kõrgem O₂ redutseerumise aktiivsus võib tuleneda materjali suuremast eripinnast, mis tähendab, et materjalil on suurem arv aktiivtsentreid. Samuti on ebakorrapärastel materjalidel suurem lämmastikusisaldus võrreldes nanosfääre sisaldava materjaliga. Seega võib oletada, et materjalil on rohkem aktiivtsentreid, mis katalüüsivad O₂ redutseerumist.



Joonis 6. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevate materjalidega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ min}^{-1}$. (a) ebakorrapärase struktuuriga materjalid NC, FeNC, CoNC ja võrdluseks Pt/C, 40 mg Pt cm⁻²; (b) nanosfääridega materjalid CNS, NCNS, FeNCNS, CoNCNS ja võrdluseks Pt/C.

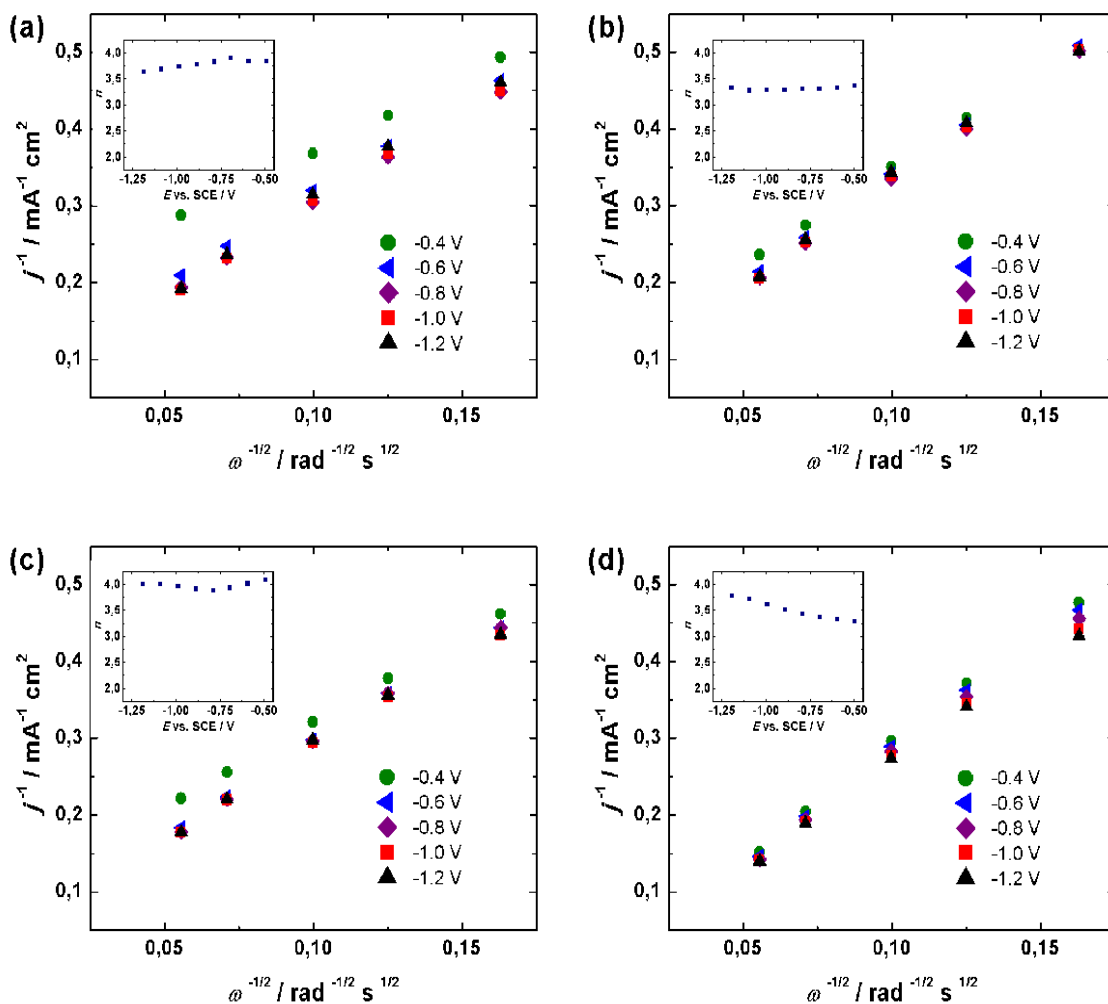
Selleks, et O₂ redutseerumise mehhanismi põhjalikumalt uurida, mõõdeti polarisatsioonikõverad erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel ja need analüüsiti Koutecky-Levichi (K-L) võrrandi abil [36].

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} - \frac{1}{0.62nFD_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}C_{O_2}^b\omega^{1/2}}$$

kus j on eksperimentaalne voolutihedus, j_k on kineetiline voolutihedus, j_d on difusioon-limiteeritud voolutihedus, n on üleminevate elektronide arv iga hapniku molekuli kohta, F on Faraday konstant (96485 C mol^{-1}), D_{O_2} on hapniku difusiooni koefitsent 0,1 M KOH lahuses ($1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), ν on kinemaatiline viskoosus ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), $C_{O_2}^b$ on hapniku kontsentratsioon lahuses ($1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) ja ω on elektroodi pöörlemiskiirus (rad s^{-1}) [27, 28].

Joonis 7 näitab Koutecky-Levichi sõltuvusi. Nende tõusude väärtustest arvatati üleminevate elektronide arv erinevatel potentsiaalidel (joonis 7 sissepaigutatud joonistel). Koobaltiga

dopeeritud materjali puhul on madalamatel ülepingetel n väärtus 3,2 ja see tõuseb kuni 3,6 potentsiaalil -1,2 V. Kuna üleminevate elektronide arv on alla nelja, siis toimub O₂ redutseerumine vähemalt osaliselt läbi kaheelektronilise protsessi. Sarnased väärtused leiti ka teiste metalli sisaldavate materjalide puhul. Rauaga dopeeritud katalüsaatorid olid reeglina natuke kõrgema n väärtusega, võrreldes koobaltit sisaldavate materjalidega. Eriti kõrge n väärtusega oli materjal FeNC (joonis 7c), kus ka juba positiivsetel potentsiaalidel oli üleminevate elektronide arv nelja lähedal, seega toimub O₂ redutseerumine peaaegu täielikult läbi neljalelektronilise protsessi. Mittemetallkatalüsaatorite jaoks oli üleminevate elektronide arv märkimisväärselt madalam, kahe ja kolme vahel (tabel 3). See tähendab, et domineerib kaheelektroniline protsess.



Joonis 7. Koutecky-Levichi sõltuvused süsinikmaterjalidel (a) FeNCNS; (b) CoNCNS; (c) FeNC; (d) CoNC. Sisemistel joonistel on toodud üleminevate elektronide arv n sõltuvus potentsiaalist.

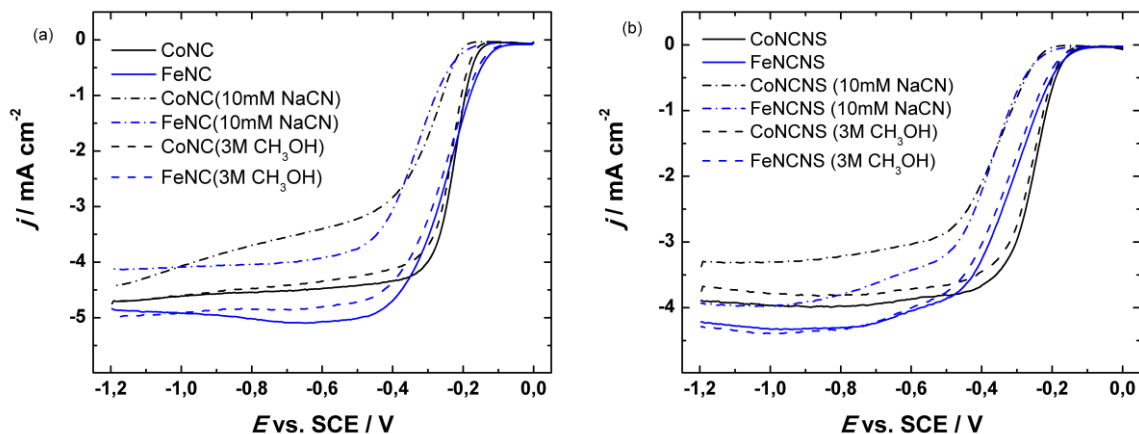
Massaktiivsus (MA) arvutati kõigile katalüsaatoritele potentsiaalil -0,2 V (tabel 3). Arvutamiseks kasutati valemit $MA = \frac{I_k}{m}$, kus I_k on kineetiline vool ja m katalüsaatori mass elektroodil. Võrreldes katalüsaatorite poollainepotentsiaali ja massaktiivsuse väärtusi võib väita, et koobaltit sisaldavad katalüsaatorid on natuke aktiivsemad kui raua dopeeritud materjalid. Kirjanduse kohaselt on sama ka leitud melamiini baasil valmistatud aerogeelide puhul [37]. Samuti on melamiini baasil sünteesitud katalüsaatorite MA väärtused sarnased antud töös saadutega ning ka O₂ redutseerumise polarisatsioonikõverad on sarnaste kujudega [37].

Tabel 3. O₂ redutseerumise kineetilised parameetrid süsinikmaterjalidel.

Materjal	E_{onset} (V)	$E_{1/2}$ (V)	MA (A g ⁻¹)	n
CNS	-0,235	-0,428		2,2 - 2,8
NCNS	-0,171	-0,372	0,4	2,5
NC	-0,200	-0,385	0,2	2,1 - 3,0
CoNCNS	-0,111	-0,240	5,6	3,2 - 3,3
FeNCNS	-0,114	-0,318	2,7	3,6 - 3,8
CoNC	-0,110	-0,218	14,4	3,2 - 3,6
FeNC	-0,084	-0,250	9,6	3,8 - 4,0
Pt/C	-0,025	-0,188	37	3,9 - 4,0

Neid tulemusi vaadates on ilmselge, et siirdemetallidel on suur mõju katalüsaatorite omaduste parandamisel. Metallide sisaldavatel materjalidel on suurem massaktiivsus ja üleminevate elektronide arv. Kirjanduse kohaselt on lämmastikuga koordineeritud metalli tsentritel suur mõju materjali O₂ redutseerumise aktiivsusele, samas on ka välja pakutud, et metallidel on roll ainult sünteesi käigus, kus nad aitavad kaasa aktiivtsentrite tekkele [19, 25]. Selleks, et püüda selgitada raua ja koobalti rolli katalüsaatormaterjalides tehti RDE mõõtmised NaCN sisaldavas lahuses. CN⁻ ioonidel on omadus seonduda tugevalt metalli tsentridega, need seeläbi blokeerides. Vähenenud aktiivtsentrite arv inhibeerib tugevalt hapniku redutseerumisreaktsiooni [3, 10]. Jooniselt 8 on selgelt näha, et O₂ redutseerumise aktiivsus metallide sisaldavatel materjalidel väheneb märkimisväärselt CN⁻ ioonide olemasolul lahuses. Nii ebakorrapärase struktuuriga materjalide (joonis 8a) kui ka nanosfääridega materjalide (joonis 8b) O₂ redutseerumise lainealguspotentsiaal muutus palju negatiivsemaks CN⁻ ioonide juuresolekul. Samamoodi vähenes märkimisväärselt ka hapniku redutseerumisvool.

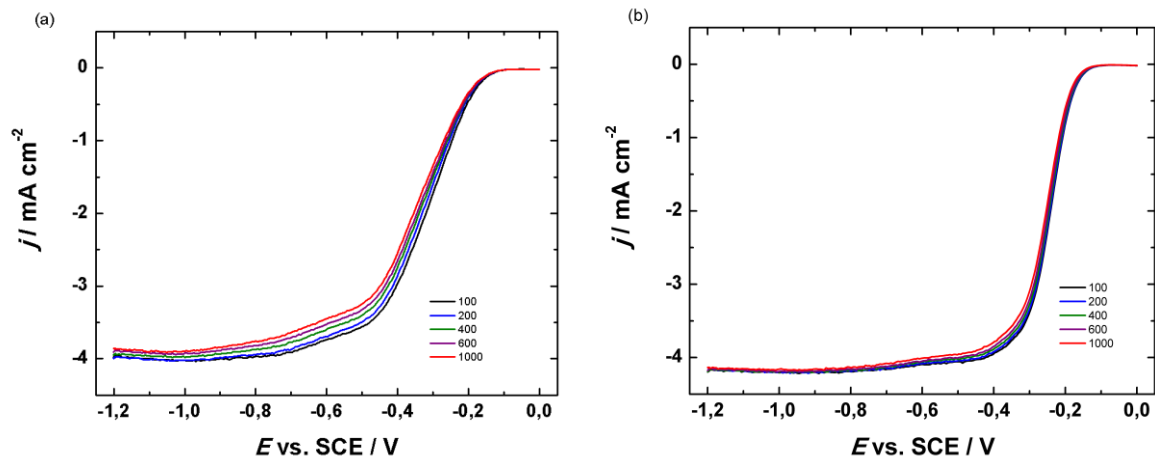
Otsemetanool-kütuseelementides kasutatavad katalüsaatorid peavad olema resistentsed metanoolile, st. materjalidel peab olema kõrge selektiivsus hapniku redutseerimisreaktsioonile, toimuda ei tohiks metanooli oksüdeerimine. Metanool võib difundeeruda läbi membraani anoodiruumist katoodiruumi ja seeläbi negatiivselt mõjutada kütuselemendis toimuvaid protsesse. Lämmastikuga ja siirdemetallidega dopeeritud materjalide eeliseks on parem vastupidavus metanoolile võrreldes platinapõhiste katalüsaatoritega [3]. Selle testimiseks viidi läbi RDE mõõtmised kõrge metanooli kontsentratsiooniga elektrolüüdi lahuses. Jooniselt 8 on näha, et metanoolil ei olnud suurt mõju materjalide aktiivsusele ja põhjustas ainult väikese difusioonilimeeritud voolu platoo languse. Kineetilise voolu osa polarisatsioonikõveratel jäi peaaegu muutumatuks. Sellest võib järeldada, et need katalüsaatorid on metanoolile hästi vastupidavad ja neid oleks võimalik kasutada otsemetanool-kütuseelementides.



Joonis 8. O₂ redutseerumise polarisatsioonikõverad süsinikmaterjalidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses, 3 M metanooli ja 10 mM NaCN juuresolekul. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$. (a) Polariseerimisvõrk ebakorrapärase struktuuriga materjalidel; (b) polariseerimisvõrk süsiniknanosfääridel põhinevatel materjalidel.

Materjalide stabiilsuse kontrolliks viidi läbi lühiajaline stabiilsustest. Jooniselt 9 on näha, et eriti stabiilne oli koobaltit sisaldav materjal, poollainepotentsiaal muutus pärast 1000 tsükli vaid 6 mV võrra. Rauaga dopeeritud materjal oli veidi vähem stabiilne, $E_{1/2}$ oli pärast tsüklerimist umbes 16 mV võrra madalam. Hapniku redutseerimisvool väheneb mõlema materjali korral minimaalselt,

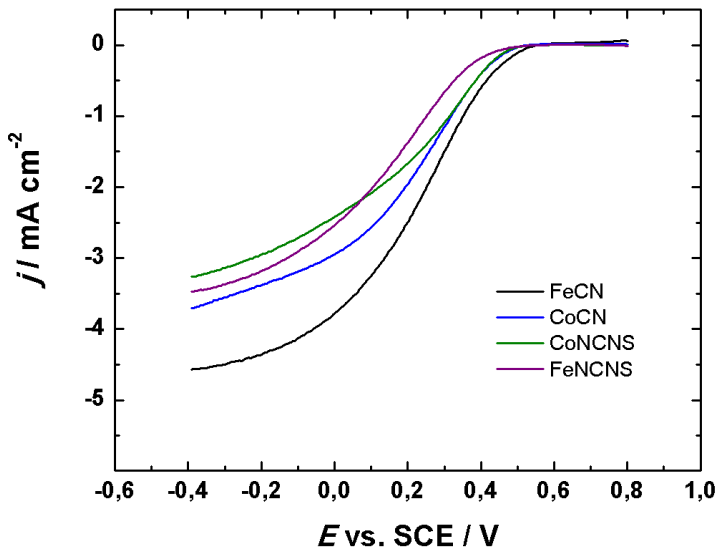
millest võib järeldada, et materjalid on küllaltki stabiilsed. Tulemus vastab ka kirjandusele, mille kohaselt on lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide stabiilsus parem võrreldes plaatina põhiste katalüsaatoritega [15, 26].



Joonis 9. (a) FeNCNS materjaliga modifitseeritud klaassüsinikelektroodi polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses pärast 100, 200, 400, 600 ja 1000 tsüklit laotuskiirusega 100 mV s^{-1} . (b) CoNCNS materjaliga modifitseeritud klaassüsinikelektroodi polarisatsioonikõverad. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

Kirjanduse kohaselt on suhteliselt head aktiivsust happelises keskkonnas näidanud mitmed siirdemetallidega dopeeritud süsinikkanomaterjalid [19]. Selleks, et testida siirdemetallidega dopeeritud materjalide aktiivsust happelises keskkonnas, viidi läbi RDE mõõtmised 0,5 M H_2SO_4 lahuses. Jooniselt 10 on näha, et tegu ei ole happelises keskkonnas just eriti aktiivsete katalüsaatoritega. Positiivsem $E_{onset} = 0,55 \text{ V}$ on katalüsaatoril FeCN. CoCN korral on lainelaguspotentsiaal 0,52 V ja CoNCNS korral on see veidi negatiivsem, 0,51 V. Kõige negatiivsem $E_{onset} = 0,50$ on materjalil FeNCNS. Võib järeldada, et raua ja koobaltiga dopeeritud materjalide aktiivsus on üsna sarnane ning ebakorrapärase struktuuriga materjalid on natuke aktiivsemad kui nanosfääridega materjalid. Koutecky-Levichi võrrandi abil leiti üleminevate elektronide arv O_2 molekuli kohta, kasutades konstantide väärtusi $C_{\text{O}_2}^b = 1,13 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ja $D_{\text{O}_2} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [38]. n väärtus oli kõikide materjalide korral positiivsematel potentsiaalidel ligikaudu kaks. See tähendab, et O_2 redutseerumine toimub peaaegu täielikult läbi kaheelektronilise protsessi ja lõppsaaduseks on H_2O_2 . Negatiivsematel potentsiaalidel tõusis n

väärtus kuni kolmeni. Seega ei ole saadud süsinikmaterjalid sobivad O₂ katalüsaatorid kasutamiseks kütuseelemendis happelises keskkonnas.



Joonis 10. O₂ redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,5 M H₂SO₄ lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

KOKKUVÕTE

Antud töö eesmärgiks oli valmistada 5-metüülresortsinool-formaldehüüdvaigul põhinevad lämmastikku ja siirdemetalle sisaldavad süsinikmaterjalid ja uurida nende elektrokatalüütilisi omadusi hapniku redutseerumisel. 5-metüülresortsinooli polümerisatsioonil formaldehüüdiga sünteesiti nanosfäärid, mille pürolüüsil 800 °C juures saadi süsiniknanosfäärid. Elektrokatalüütiliste omaduste parandamiseks dopeeriti neid katalüsaatoreid järgmises etapis lämmastiku ja siirdemetallidega. Teise meetodi puhul toimus algmaterjali karboniseerimine ja lämmastikuga dopeerimine samaaegselt. Tekkinud materjal oli ebakorrapärase struktuuriga ja nanosfääre ei sisaldanud. Lämmastikuallikana kasutati ditsüaandiamiidi ja siirdemetallide allikateks olid raua ja koobalti soolad.

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi kasutades pöörleva ketaselektroodi meetodit aluselises keskkonnas 0,1 M KOH lahuses ja happelises keskkonnas 0,5 M H₂SO₄ lahuses. Üldiselt olid ebakorrapärase struktuuriga materjalid elektrokatalüütiliselt aktiivsemad kui nanosfääre sisaldavad katalüsaatorid. Lämmastikuga dopeerimine tõstis katalüsaatorite aktiivsust, mis tõusis veelgi siirdemetalliga dopeerimisel. Aluselisel keskkonnas kõige aktiivsemaks materjaliks osutus lämmastiku ja koobaltiga dopeeritud ebakorrapärase struktuuriga materjal. Üleminevate elektronide arv oli aktiivsemates materjalides kogu uuritud potentsiaalivahemikus nelja lähedal. Happelises keskkonnas olid kõik materjalid üsna väheaktiivsed. Materjalide vastupidavust potentsiaali tsükleerimisele testiti lühiajalistes stabiilsustestides. Metanoolitaluvuse uurimiseks kasutati 3 M metanooli kontsentratsiooniga elektrolüüdi lahust. CN⁻ ionide toime uurimiseks kasutati 10 mM NaCN sisaldusega lahust. Materjalid olid väga hea stabiilsuse ja metanoolitaluvusega. CN⁻ ionid vähendasid märkimisväärselt metalli sisaldavate materjalide elektrokatalüütilist aktiivsust, mis annab tunnistust metall-lämmastik tsentrite olulisest rollist O₂ redutseerumisel uuritud materjalides.

Nanomaterjalide pinnamorfoloogia uurimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopiat ja N₂ adsorptsiooni mõõtmisi, pinna koostise uurimiseks kasutati röntgenfotoelektron-spektroskoopiat. Ebakorrapärase struktuuriga materjalidel oli suurem eripind ja summaarne poori ruumala, samuti suurem lämmastikusisaldus pindkihis.

SUMMARY

The purpose of this work was to synthesise N-doped carbon nanomaterials containing transition metals and determine the electrocatalytic properties for the oxygen reduction reaction. The nanospheres of 5-methylresorcinol-formaldehyde resin were synthesised and further pyrolysed at 800 °C to obtain carbon nanospheres. The electrocatalytic properties of the nanospheres were improved by doping with nitrogen and transition metals. Porous nanomaterials with irregular structure were obtained by the pyrolysis of the 5-methylresorcinol-formaldehyde precursor in the presence of nitrogen and transition metal sources. Dicyandiamide was used as the nitrogen source and iron or cobalt salts were used as the transition metal source.

Rotating disc electrode method was employed to study the oxygen reduction reaction in both acidic (0,5 M H₂SO₄) and alkaline (0,1 M KOH) media. In general, the materials with irregular structure were electrocatalytically more active than the materials based on the nanospheres. The activity was increased by N-doping and increased even further with the addition of transition metals. The stability of the materials towards potential cycling was evaluated in short-time stability tests. In order to test the methanol tolerance of the materials, a solution containing 3 M methanol was used. To test the inhibition of the oxygen reduction reaction by cyanide ions, a solution containing 10 mM NaCN was used. The materials were with excellent stability and methanol tolerance. The CN⁻ ions decreased the electrocatalytic activity of metal doped materials considerably, indicating the existence of N-coordinated metal centres in the materials

The scanning electron microscopy and N₂ adsorption studies were used to characterise the morphology of the materials and X-ray photoelectron spectroscopy was used describe their surface composition. The materials with irregular structure had higher specific surface area and total pore volume, as well as higher surface nitrogen content as compared to the materials based on the nanospheres.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] A.A. Gewirth, M.S. Thorum, Electroreduction of Dioxygen for Fuel-Cell Applications: Materials and Challenges, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 3557.
- [2] B. Sljukic, C.E. Banks, R.G. Compton, An overview of the electrochemical reduction of oxygen at carbon-based modified electrodes, *J. Iran Chem. Soc.* 2 (2005) 1.
- [3] 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.
- [4] X.M. Ge, A. Sumboja, D. Wu, T. An, B. Li, F.W.T. Goh, T.S.A. Hor, Y. Zong, Z.L. Liu, Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts, *ACS Catal.* 5 (2015) 4643.
- [5] Y.G. Li, W. Zhou, H.L. Wang, L.M. Xie, Y.Y. Liang, F. Wei, J.C. Idrobo, S.J. Pennycook, H.J. Dai, An oxygen reduction electrocatalyst based on carbon nanotube-graphene complexes, *Nat. Nanotechnol.* 7 (2012) 394.
- [6] E.P. Randviir, C.E. Banks, The Oxygen Reduction Reaction at Graphene Modified Electrodes, *Electroanalysis* 26 (2014) 76.
- [7] M. Tarasevich, A. Sadkowsky, E. Yeager, in: B. Conway, J. Bockris, E. Yeager, S. Khan, R. White, (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 7, Plenum Press, New York, 1983.
- [8] Z. Yang, H.G. Nie, X. Chen, X.H. Chen, S.M. Huang, Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction, *J. Power Sources* 236 (2013) 238.
- [9] L.M. Dai, Y.H. Xue, L.T. Qu, H.J. Choi, J.B. Baek, Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.* 115 (2015) 4823.
- [10] M. Zhou, H.L. Wang, S.J. Guo, Towards high-efficiency nanoelectrocatalysts for oxygen reduction through engineering advanced carbon nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 1273.
- [11] K.N. Wood, R. O'Hayre, S. Pylypenko, Recent progress on nitrogen/carbon structures designed for use in energy and sustainability applications, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1212.
- [12] P.F. Zhang, Z.A. Qiao, S. Dai, Recent advances in carbon nanospheres: synthetic routes and applications, *Chem. Commun.* 51 (2015) 9246.
- [13] J. Liu, N.P. Wickramaratne, S.Z. Qiao, M. Jaroniec, Molecular-based design and emerging applications of nanoporous carbon spheres, *Nat. Mater.* 14 (2015) 763.

- [14] K.L. Ai, Y.L. Liu, C.P. Ruan, L.H. Lu, G.Q. Lu, Sp² C-Dominant N-Doped Carbon Sub-micrometer Spheres with a Tunable Size: A Versatile Platform for Highly Efficient Oxygen-Reduction Catalysts, *Adv. Mater.* 25 (2013) 998.
- [15] H.M. Zhang, J.Y. Chen, Y.B. Li, P.R. Liu, Y. Wang, T.C. An, H.J. Zhao, Nitrogen-Doped Carbon Nanodots@Nanospheres as An Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction, *Electrochim. Acta* 165 (2015) 7.
- [16] D.X. Ye, R. Zhang, Y.M. Fu, J. Bu, Y. Wang, B.H. Liu, J.L. Kong, Co-calcination-derived Pd budded in N-Doped Ordered Mesoporous Graphitic Carbon Nanospheres for Advanced Methanol-tolerant Oxygen Reduction, *Electrochim. Acta* 160 (2015) 306.
- [17] J.M. Ang, Y.H. Du, B.Y. Tay, C.Y. Zhao, J.H. Kong, L.P. Stubbs, X.H. Lu, One-Pot Synthesis of Fe(III)-Polydopamine Complex Nanospheres: Morphological Evolution, Mechanism, and Application of the Carbonized Hybrid Nanospheres in Catalysis and Zn-Air Battery, *Langmuir* 32 (2016) 9265.
- [18] G. Wang, Y.H. Sun, D.B. Li, H.W. Liang, R.H. Dong, X.L. Feng, K. Mullen, Controlled Synthesis of N-Doped Carbon Nanospheres with Tailored Mesopores through Self-Assembly of Colloidal Silica, *Angew. Chem.-Int. Edit.* 54 (2015) 15191.
- [19] G. Wu, A. Santandreu, W. Kellogg, S. Gupta, O. Ogoke, H.G. Zhang, H.L. Wang, L.M. Dai, Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition, *Nano Energy* 29 (2016) 83.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] H. Shi, Y.F. Shen, F. He, Y. Li, A.R. Liu, S.Q. Liu, Y.J. Zhang, Recent advances of doped carbon as non-precious catalysts for oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 15704.

- [24] S. Kabir, K. Artyushkova, A. Serov, B. Kiefer, P. Atanassov, Binding energy shifts for nitrogen-containing graphene-based electrocatalysts - experiments and DFT calculations, *Surf. Interface Anal.* 48 (2016) 293.
- [25] G. Wu, P. Zelenay, Nanostructured Nonprecious Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Accounts Chem. Res.* 46 (2013) 1878.
- [26] C.Z. Zhu, S.J. Dong, Recent progress in graphene-based nanomaterials as advanced electrocatalysts towards oxygen reduction reaction, *Nanoscale* 5 (2013) 1753.
- [27] A.Q. 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 (2013) 24283.
- [28] Z.Y. Lin, G. Waller, Y. Liu, M.L. Liu, C.P. Wong, Facile Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Pyrolysis of Graphene Oxide and Urea, and its Electrocatalytic Activity toward the Oxygen-Reduction Reaction, *Adv. Energy. Mater.* 2 (2012) 884.
- [29] Y.Q. Sun, C. Li, G.Q. Shi, Nanoporous nitrogen doped carbon modified graphene as electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 12810.
- [30] K.P. Gong, F. Du, Z.H. Xia, M. Durstock, L.M. Dai, Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction, *Science* 323 (2009) 760.
- [31] J. Masa, W. Xia, M. Muhler, W. Schuhmann, On the Role of Metals in Nitrogen-Doped Carbon Electrocatalysts for Oxygen Reduction, *Angew. Chem.-Int. Edit.* 54 (2015) 10102.
- [32] J.K. Dombrovskis, A.E.C. Palmqvist, Recent Progress in Synthesis, Characterization and Evaluation of Non-Precious Metal Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *Fuel Cells* 16 (2016) 4.
- [33] D.C. Higgins, Z.W. Chen, Recent progress in non-precious metal catalysts for PEM fuel cell applications, *Can. J. Chem. Eng.* 91 (2013) 1881.
- [34] V. Filipe, A. Hawe, W. Jiskoot, Critical Evaluation of Nanoparticle Tracking Analysis (NTA) by NanoSight for the Measurement of Nanoparticles and Protein Aggregates, *Pharm. Res-Dordr.* 27 (2010) 796.
- [35] M. Gao, W.H. Wu, Y.H. Wang, Y.X. Wang, H. Wang, Phenolic foam modified with dicyandiamide as toughening agent, *J. Therm. Anal. Calorim.* 124 (2016) 189.
- [36] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.

[37] 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.

[38] S. Gottesfeld, I.D. Raistrick, S. Srinivasan, Oxygen Reduction Kinetics on a Platinum RDE Coated with a Recast Nafion1 Film, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1455.

TÄNUAVALDUS

Täna oma juhendajaid Ave Sarapuud ja Kaido Tammeveskit. Täna ka Helina Seemenit SEM mõõtmiste eest, Leonard Matiseni ja Mati Kooki XPS mõõtmiste ja analüüsi eest ning Maike Käärikut N₂ adsorptsiooni mõõtmiste teostamise eest.

Lihlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kaarel Kisand

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

„Hapniku elektroreduktseerumine 5-metüülresortsinoolist valmistatud lämmastikuga dopeeritud süsiniknanomaterjalidel“,

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 lihlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **24.05.17**