

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia Instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Andri Sokka

**Hapniku elektroredutseerumine Fe ja Co sisaldavatel
elektrokedratud süsinikkiududel põhinevatel
katalüsaatormaterjalidel**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Keemia

Juhendajad: Kaido Tammeveski, PhD

Marek Mooste, PhD

Tartu 2020

INFOLEHT

Hapniku elektroredutseerumine Fe ja Co sisaldavatel elektrokedratud süsinikkiududel põhinevatel katalüsaatormaterjalidel

Käesolev bakalaureusetöö on jätk tööruhmas eelnevalt läbiviidud uurimistöodele, mille raames uuritakse hapniku elektrokatalüütilist redutseerumist erineva koostisega elektrokedratud materjalidel põhinevatel katalüsaatoritel. Selles töös viidi materjali koostisesse korruga kaks siirdemetalli (Fe ja Co), mis vastavalt kirjandusele võib tõsta hapniku redutseerumise aktiivust. Materjalidele teostati pürolüüs (800 - 1000 °C) lämmastiku atmosfääris. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi aluselises keskkonnas, 0,1 M KOH-i lahuses. Töös kasutame erinevaid elektrokeemilisi ja füüsikalisi karakteriseerimismeetodeid valmistatud materjalide uurimiseks. Kõige aktiivsemateks hapniku redutseerumise katalüsaatoriteks osutusid 800 °C juures pürolüüsitud materjalid, mille algsesse koostisesse oli lisaks siirdemetallidele lisatud ka ioonvedelik.

Märksõnad: elektrokatalüüs, hapniku redutseerumine, süsinikkiudmaterjal, mitte-väärismetallkatalüsaator

CERCS klassifikatsioon: P401 Elektrokeemia

Oxygen electroreduction on Fe and Co containing electrospun carbon nanofibre-based catalysts

Present thesis is the latest part of the oxygen reduction studies carried out in our workgroup with electrospun carbon nanofibre-based catalyst materials. In this work, oxygen reduction reaction was studied on Fe- and Co-containing pyrolysed polyacrylonitrile fibres with and without the ionic liquid additive. The catalyst materials were carbonised at 800-1000 °C in nitrogen atmosphere. The oxygen reduction studies were performed in 0.1 M KOH solution. Catalyst materials were characterised using different electrochemical and physical methods. The most active catalyst materials toward the oxygen reduction reaction had the ionic liquid in the initial fibre composition in addition to the transition metals. Corresponding materials were prepared via pyrolysis at 800 °C.

Keywords: electrocatalysis, oxygen reduction, carbon nanofiber, non-precious metal catalyst

CERCS classification: P401 Electrochemistry

SISUKORD

SISUKORD.....	3
KASUTATUD LÜHENDID	4
SISSEJUHATUS	5
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	6
1.1 Elektrokeemilise kui meetodi ajalooline ülevaade ja olemus	6
1.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine.....	7
1.3 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine elektrokeedratud materjalidel	9
2. MATERJALID JA METOODIKA	12
2.1 Katalüsaatormaterjalide valmistamine	12
2.2 Elektroodide ettevalmistamine	13
2.3 Füüsikaline karakteriseerimine	13
2.4 Elektrokeemiline karakteriseerimine	14
3. TULEMUSED JA ARUTELU	15
3.1 Pinnamorfoloogia ja materjali koostis ning füüsikalised omadused.....	15
3.2 Hapniku redutseerumise uuringud	22
KOKKUVÕTE.....	30
SUMMARY	31
TÄNUAVALDUS	35
LIHTLITSENTS.....	36
LISAD.....	37

KASUTATUD LÜHENDID

AEMFC – anioonvahetusmembraaniga kütuseelement

BET – Brunauer-Emmett-Teller meetod

[BMIm]OAc – 1-butüül-3-metüülimidasooliumatsetaat

CNF - süsiniknanokiud

CNT - süsiniknanotorud

Co(OAc)₂ – koobalt(II) atsetaat

CV – tsükliline voltamperomeetria

Fe(OAc)₂ – raud(II) atsetaat

GC – klaassüsinik

LSV – lineaarlaotusega voltamperomeetria

NPMC – mitte-väärismetallkatalüsaator

OER – hapniku eraldumisreaktsioon

ORR – hapniku redutseerumisreaktsioon

PAN – polüakrüülnitriil

PEMFC – prootonvahetusmembraaniga kütuseelement

RDE – pöörleva ketaselektroodi meetod

SCE – küllastatud kalomelelektrood

SEM – skaneeriv elektronmikroskoopia

XPS – röntgenfotoelektronspektroskoopia

XRD – röntgendifraktsioonanalüüs

SISSEJUHATUS

Fossiilkütuste asemele on otsitud pikalt alternatiivseid energiaallikaid. On teadvustatud, et fossiilkütuste kasutamisega kaasnevad lisaks elektrienergia saamisele ka mürgised kõrvalsaadused. Mõneti mõjutab see ka meie planeedi kliimamuutust. Üheks lahenduseks on kütuseelemendid, mis muudavad keemilise energia elektrienergiaks ning võivad potentsiaalselt olla ühed parimad lahendused energiatootmise probleemile [1].

Kütuseelemendid on perspektiivseks energiaallikaks seetõttu, et kasutavad kütusena vesinikku. Anioon- ja prootonvahetusmembraaniga kütuseelementide kõrvalsaadusteks on soojusenergia ja vesi. Seetõttu on elektrienergia saamine nende abil keskkonnasõbralikum võrreldes fossiilkütustest elektrienergia saamisega [2].

Enamasti on katalüsaatormaterjalid polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelementides plaatina (Pt) või teiste väärismetallide põhised. Pt ja teised väärismetallid kiirendavad katoodil toimuvat hapniku redutseerumisreaktsiooni. Paraku on väärismetallid kallid ja nende levimus on piiratud. Pt ja teiste väärismetallide nanoosakesed võivad kergesti saastuda, agregeeruda, katalüsaatorkihist eemalduda või sealt välja lahustuda [3].

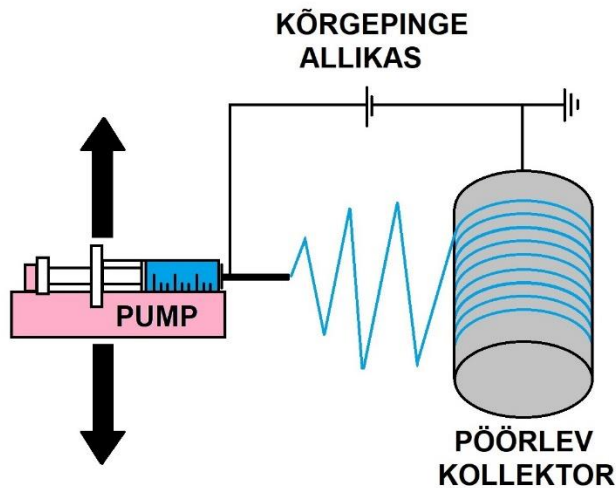
Väärismetallide kõrge hind, piiratud kättesaadavus ja ebastabiilsus kütuseelemendis teevad kütuseelemendi hinna kalliks. Selleks, et nende hinda alandada on viimastel aastatel palju tähelepanu pööratud mitteväärismetall katalüsaatormaterjalidele [3].

Antud bakalaureusetöö eesmärk oli valmistada uudsed mitteväärismetall katalüsaatormaterjalid, kasutades elektrokedratud süsinikkiude, mille koostisesse olid viidud siirdemetallid (Fe, Co) ja ioonvedelik (1-butüül-3-metüülimidiasooliumatsetaat, [BMIm]OAc). Valmistatud katalüsaatormaterjalide uurimiseks kanti need klaassüsinikelektroodidele. Elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks kasutati tsüklilise ja lineaarlaotusega voltamperomeetria ning pöörleva ketaselektroodi meetodeid. Katalüsaatormaterjali füüsikaliseks karakteriseerimiseks kasutati röntgenfotoelektron-spektroskoopiat, Ramani spektroskoopiat, röntgendifraktsioonanalüüsi, Brunauer-Emmett-Telleri meetodit, skaneerivat elektronmikroskoopiat ja mikrolaine plasma-aatomemissioon spektroskoopiat.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Elektroketruse kui meetodi ajalooline ülevaade ja olemus

Elektroketruse ajalugu ulatub rohkem kui sada aastat ajas tagasi. Antud meetodi alguseks võime lugeda aastat 1902, kui ameeriklane John Francis Cooley patenteeris ära esimese elektroketruse aparadi (ingl k „*Apparatus for electrically dispersing fluids*“). Ajavahemikus 1931 kuni 1944 omandas Anton Formhals vähemalt 22 patenti elektroketruse kohta k.a esimese patendi eksperimentaalkatsena valmistatud kiudmaterjalist aastal 1934 [4]. Terminid elektroketrus ja elektrostaatiline ketrus on hiljuti taas kasutusele tulnud, kuigi algandmeid saame vaadata tagasi ajalisel rohkem kui 60 aastat [5]. On näha, et elektroketruse meetod kogub tänapäeva teaduses aina rohkem populaarsust. Tuleb öelda, et üle 200 ülikooli ja teaduslabori üle maailma uurivad erinevaid aspekte elektroketruse protsessi ning kiudmaterjalide valmistamise kohta. Samuti on tõusnud märkimisväärselt elektroketrusega seotud patentide arv [5]. Sellest ajast saadik kui Renekeri teadusrühm avastas, et elektroketruse käigus orgaanilisi polümeere kasutades on võimalik sünteesida nanokiudu, on elektroketrus teinud kannapöörde ning muutunud väga populaarseks meetodiks. Tänapäeval on elektroketrus üks tähtsaimaid viise nanokiudmaterjalide valmistamiseks [6]. Ka Eestis tegutsetakse selles valdkonnas, ESFIL TEHNO AS omab rohkem kui 50 aastast kogemusi elektrokedratud polümeermaterjalide tootmises [7]. Elektroketruse tehnika on ainulaadne selle poolest, et kasutatakse elektrostaatilist jõudu, et valmistada peenkiudu polümeeri(de) lahusest. Sellisel viisil on kiudude läbimõõt väiksem (nano- ja mikromeetrite suurusjärgus) ja eripind suurem kui tavapärase ketruse protsessidel saadud kiudmaterjalidel [5,8]. Tavaline elektroketruse seade koosneb kolmest primaarsest komponendist (vt joonis 1): kõrgepinge toiteallikast (tavaliselt kV piirkonnas), metallist nõelaga süstlast ja kogujast (nt tahke substraat) [8]. Elektroketruse protsessis rakendatakse kõrgepinget lahuse juhtimiseks kogujale. Nõela otsas olev tilk muudab kuju kui elektrostaatiline jõud on suurem pindpinevusest. Seda kuju nimetatakse Taylori koonuseks. Seejärel on võimalik süstida niitjana süstlast välja polümeeri lahust. Tekib n-ö elektroketrus, mille käigus kogutakse polümeeri lahust niitjana kogujale (nt. pöörlev trummel-kollektor). Lahusti aurustub ning kogujale jääb kiudmaterjal [8].



Joonis 1. Pöörleva trummel-kollektoriga elektroketruse seadme skemaatiline esitus.

1.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

Hapniku elektroredutseerumine on üks tähtsamaid elektrokeemilisi reaktsioone, mis leiab aset lisaks kütuseelementidele ka metall-õhk patareides ja vesinikperoksiidi elektrokeemilisel tootmisel.

Hapniku redutseerumisreaktsioon (*oxygen reduction reaction*, ORR) kütuseelemendi katoodil on tihtipeale kütuseelemendi efektiivsust vähendavaks teguriks, kuna antud reaktsioonil on suur ülepinge ja aeglane kineetika. Seetõttu vajatakse kõrge aktiivsusega katalüsaatormaterjale ehk katalüsaatoreid, millel ORR leiaks aset võimalikult madalal ülepingel ning oleks võimalikult kiire kineetikaga [9,10].

Hapniku redutseerumisreaktsiooni saab läbi viia nii aluselises kui ka happelises keskkonnas. ORRi reaktsiooniteed on järgmised: otsene neljalektroniline ($4e^-$) redutseerumine, aluselises keskkonnas (1a) ja happelises keskkonnas (1b) või kaheelektroniline ($2e^-$) redutseerumine, aluselises keskkonnas (2a) ja happelises keskkonnas (2b) [2].



Reaktsioonile 2a võib järgneda vesinikperoksiidiooni redutseerumine (kokku $2 + 2 e^-$):



Reaktsioonile 2b võib järgneda vesinikperoksiidi redutseerumine (kokku $2 + 2 e^-$):



Et saavutada maksimaalne energia antud reaktsioonist, tuleks toetuda otsesele $4e^-$ reaktsiooniteele või $2 + 2e^-$ redutseerumisreaktsioonile, kus peroksiid redutseeritakse edasi veeks. Peroksiidi moodustumine vähendab kütuseelemendi töövõimet ja efektiivsust ning põhjustab kütuseelemendi degradeerumist, seetõttu ei ole peroksiidide teke soositud [11,12].

Viimastel aastatel on kasvanud huvi kasutada energia tootmiseks vesinikku, nii on võimalik salvestada energiat pikema aja jooksul ning pärast muundada keemiline energia elektriks kütuseelemendis sobival ajal. Kütuseelementide üks variant on prootonvahetusmembraaniga kütuseelement (*proton exchange membrane fuel cell*, PEMFC). PEMFC on juba laialt kasutuses, samuti on hakatud välja arendama anioonvahetusmembraaniga kütuseelemente (*anion exchange membrane fuel cell*, AEMFC) [11]. AEMFC peamine eelis on see, et mitteväärismetallkatalüsaatoreid (*non-precious metal catalyst*, NPMC) saab kasutada aktiivse ja stabiilse katoodekatalüsaatorina keskkonna kõrge pH tõttu. Peamine probleem AEMFC puhul on olnud pikka aega puudus töökindlast anioonvahetusionomeerist ja -membraanist võrreldes PEMFC-ga, mille puhul kasutatakse ionomeerina ja polümeerse elektrolüüdina Nafionit. Viimasel ajal on tehtud suuri edusamme ka anioonvahetusmembraanide väljatöötamisel [13,14]. PEMFC puhul on üheks peamiseks väljakutseks asjaolu, et nende koostises kasutatakse maksumuselt kallist Pt-sisaldavat (Pt/C) katalüsaatorit, mille stabiilsus happelises keskkonnas ei ole samuti ideaalne [11].

Pt kõrge hind ja madal kättesaadavus teevad kütuseelemendi kalliks. Teiseks suureks takistuseks on Pt/C katalüsaatorite madal pikaajaline vastupidavus kütuseelemendi tingimustes, mis on tingitud Pt nanoosakeste lahustumisest ja aglomeerumisest. Seetõttu on väga oluline leida alternatiivne madalahinnaline katalüsaatormaterjal ORRi jaoks, et asendada Pt. Kõige palju lubavamad tulemused on saavutatud heteroatomitega-kaasdopeeritud süsiniknanomaterjalidega ja metall-lämmastik-süsinik (*metal-nitrogen-carbon*, M-N-C) katalüsaatormaterjaliga. Erinevad NPMC materjalid on näidanud häid tulemusi ORRi elektrokatalüüsil aluselises keskkonnas. Tulemused on võrdsed või isegi paremad kui kommertsiaalsetel Pt/C katalüsaatoritel, samuti on neil parem stabiilsus [11]. Uuringud näitavad, et korrakahe siirdemetalli viimine katoodekatalüsaatormaterjali koostisesse võib tõsta AEMFC efektiivsust võrreldes ainult ühe siirdemetalli kasutamisega [15].

Samuti on tehtud uuringuid ja leitud, et ioonvedeliku viimine katoodkatalüsaatormaterjali koostisse muudab materjali ORRi elektrokatalüüsil aktiivsemaks ja stabiilsemaks. See on tingitud sellest, et ioonvedelikule (*ionic liquid*, IL) on iseloomulik moodustada materjalis rohkelt poore, avatud pooride arvelt suureneb materjali eripind (s.t pindala massi- või ruumalaühiku kohta). Kirjanduse põhjal on Wang jt [16] uurinud ORRi protsessi elektrokedratud süsinikkiudmaterjalil, mille koostisesse oli viidud ioonvedelik, kuid nende poolt kasutatud ioonvedelik sisaldas ka rauda (Fe). Ilma siirdemetallita ioonvedelikku ORRi katalüsaatormaterjali rakenduses uuriti esmakordselt meie töörühma äsja avaldatud töös, kus saadud tulemustest ilmnes vajadus ioonvedeliku võimalikku mõju veel edasi uurida [17].

1.3 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine elektrokedratud materjalidel

Üks paremini töötavaid materjale ORRi elektrokatalüüsiks NPMC materjalidest on pürolüüsitud M-N-C katalüsaatorid. Seda oma odava hinna tõttu, hea elektrokatalüüsi aktiivsuse, piisavalt hea elektrokeemilise stabiilsuse ja sobivusega kütuseelemendi koostisesse. Samuti on leitud, et nanostruktuurne süsinikkanokiud (*carbon nanofiber*, CNF) on paljutöötav materjal, et sünteesida suure eripinnaga katalüsaatormaterjale. Seda saab teha elektroketruse meetodil ning siinjuures ei pea kasutama nanostruktuurse katalüsaatormaterjali jaoks ühtegi teist sünteesi toetavat koostisosa. Samuti on avastatud, et polüakrüülnitriilil (*polyacrylonitrile*, PAN) põhinevatest nanokiududest saab sobivatel temperatuuridel pürolüüsides valmistada CNF katalüsaatormaterjali. Uuringud näitavad, et siirdemetallid aitavad saavutada katalüsaatormaterjalidel kõrgemat stabiilsust ja aktiivsust, kuid neid on vaja eelnevalt kuumtöödelda kõrgematel temperatuuridel (400-1000 °C) inertses atmosfääris. Fe ja Co on ühed kõige aktiivsemad ORRi katalüüsivad metalliioonide tsentrid vastavate Fe-N-C ja Co-N-C katalüsaatormaterjalide kasutamisel [18]. Uhm jt [19] kasutasid mitteväärismetalle (Fe ja Co) lisades need kaks korruga CNF katalüsaatormaterjali koostisesse (FeCo-CNF) hapniku redutseerumise uurimiseks. Katalüsaatormaterjal oli valmistatud elektroketrusega ja pärast sobivatel kõrgetel temperatuuridel pürolüüsitud. Võrreldes kommertsiaalse Pt/C katalüsaatormaterjalidega oli FeCo-CNF katalüsaatormaterjal täiesti võrreldav oma elektrokatalüütilise aktiivsuse poolest hapniku redutseerumisel [6]. Uhm jt [19] kasutasid oma teadustöös siirdemetallide sooladena raud(III)atsetüülatssetonaati (*iron(III)acetylacetonate*, Fe(Acc)₃) ja koobalt(III)atsetüülatssetonaati (*cobalt(III)acetylacetonate*, Co(Acc)₃). Käesolevas töös on siirdemetalli sooladena kasutuses raud(II)atsetaat (*iron(II) acetate*, Fe(OAc)₂) ja koobalt(II)atsetaat (*cobalt(II) acetate*, Co(OAc)₂). Uhmi jt töö näitas, et antud katalüsaatormaterjaliga oleks võimalik asendada aluselises etanooli kütuseelemendis kallis

kommertsiaalne Pt/C katalüsaator. Samuti olid katalüsaatormaterjalil head tulemused ORRi elektrokatalüüsil, mis näitasid kõrget aktiivsust ja selektiivsust [19]. Liu jt [20] uurisid oma teadustöös Zn ja Co siirdemetallidega kaasdopeeritud PAN põhise CNF materjali. Elektrokedratud katalüsaatormaterjal pürolüüsi sobivatel kõrgetel temperatuuridel (700-1000 °C), katsed teostati 0,1 M KOH lahuses. Kõige aktiivsem materjal pürolüüsi 900 °C juures [20]. Hapniku redutseerumisreaktsiooni ja hapniku eraldumisreaktsiooni (*oxygen evolution reaction*, OER) uuritakse tihti aluselises keskkonnas. Nii tegid ka Alegre jt [21] kui uurisid NiCo sisaldavaid CNF materjale, mis valmistati elektroketrusega. Hapniku redutseerumise kõverad registreeriti erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel potentsiaali vahemikus 1,2 kuni 0,3 V vs RHE. Lisaks teostati ka OER mõõtmised Ar-küllastatud 0,1 M KOH lahuses potentsiaalivahemikus 1,0 kuni 1,8 V vs RHE. NiCo sisaldusega CNF katalüsaatormaterjali võrreldi ka Pt/C katalüsaatoriga. Kuigi Pt/C puhul ORRi lainealguspotentsiaal oli positiivsem, siis jõudluse poolest oli hapniku redutseerumisel parem NiCo sisaldusega CNF katalüsaatormaterjal. Hapniku eraldumisel oli parem lainealguspotentsiaal NiCo sisaldusega CNF katalüsaatormaterjalil. Lisaks on ka elektrokedratud mitme siirdemetalliga kaasdopeeritud CNF materjale uuritud happelises keskkonnas. Täpsemalt aastal 2018, Liu jt [22] katsetasid kolme siirdemetalli (Fe, Co, Ni) mõju ORRi elektrokatalüütilisele aktiivsusele happelises keskkonnas. Eesmärk oli leida PEMFC süsteemile alternatiivne katalüsaatormaterjal, mis vahetaks välja Pt/C katalüsaatormaterjali. Tulemused näitasid, et nende poolt valmistatud katalüsaatormaterjalil FeCoNi-N/CNF (siirdemetallide Fe/Co/Ni masside suhe 4:2:1), olid süsinikkiudmaterjali struktuurid palju vastupidavamad võrreldes ilma siirdemetallideta süsinikkiudmaterjaliga. Samuti näitas FeCoNi-N/CNF head elektrokatalüütilist aktiivsust 0,5 M H₂SO₄ lahuses hapniku redutseerumisel. Lisaks oli katalüsaatormaterjali aktiivsus ja stabiilsus võrreldavad kommertsiaalsete 20% Pt/C katalüsaatormaterjalidega [22]. Aastal 2018, uurisid Zhongliang jt [23] NiCo dopeeritud C-N komposiitmaterjale katoodekatalüsaatori jaoks, eesmärgiga kasutada neid Zn-õhk patareides. Siirdemetallide katalüsaatormaterjali sisseviimiseks kasutati koobaltatsetaati ja nikkelatsetaati. ORRi uuringud teostati neutraalses lahuses, et leida alternatiivi aluselisele Zn-õhk patareile, mille peamine probleem on spontaanne tühjenemine. Samal eesmärgil uurisid Li jt [24] 2019. aastal Fe/Co-N-CNF katalüsaatormaterjali. Eesmärk oli leida kõrge jõudlusega bifunktsionaalne hapniku elektrokatalüsaator, mis annaks häid tulemusi ORRi ja OERi elektrokatalüüsil ning annaks samasuguseid tulemusi Zn-õhk patareides. Kiudmaterjalid valmistati kahest komponendist: polüvinüülpürrolidoonist (*polyvinylpyrrolidone*, PVP) ja polüakrüülnitriilist. Siirdemetallide kiudmaterjali sisseviimiseks kasutati raud(III)kloriidi ja koobalt(II)nitraati. Katsed ORRi

aktiivsuse uurimiseks teostati 0,1 M KOH lahuses, mis sisaldas ka 0,01 M KCN. Tsüaniidione kasutatakse, et blokeerida kas Fe-N või Co-N tsentrid, et näha kumb metallidest on aktiivsem. Ka eelmise peatüki lõpus väljatoodud Wang jt [16] töö (Fe sisaldava ioonvedelikuga CNF katalüsaatormaterjalide ORRi aktiivsusest) eesmärk oli materjali kohandamine Zn-õhk patareidesse. Täheledatai, et Zn-õhk patarei efektiivsust limiteerib aeglane kineetika hapniku redutseerumisel. Parim katalüsaatormaterjal saadi kui pürolüüsi 900 °C juures materjali, millel oli Fe-ioonvedeliku massisuhe PAN suhtes 0,75. Saadud katalüsaator näitas häid tulemusi ORRi elektrokatalüüsil, olles aktiivne, väga stabiilne ja võrreldav Pt/C katalüsaatoriga. Katalüsaatormaterjali ORRi suurele elektrokatalüütilisele aktiivsusele omas tõenäoliselt soodsat mõju ioonvedelikku koostises olev siirdemetall (Fe).

Meie labori töörühma hiljutine töö [17], kirjeldas ORRi elektrokatalüütilist aktiivsust Fe või Co siirdemetalliga dopeeritud PAN põhistel CNF materjalidel, mis olid valmistatud ioonvedeliku lisandiga ja ka ilma. Antud töös ioonvedeliku enda koostises siirdemetall puudus. Tulemused AEMFC puhul näitasid, et kõige aktiivsem materjal saadi ioonvedeliku ja Fe(OAc)₂ kasutamise korral pürolüüsid materjali 1000 °C juures. Samas kui ORRi uuringutel 0,1 M KOH lahuses näitas kõige kõrgemat elektrokatalüütilist aktiivsust materjal, mis oli valmistatud kuumtöötlusel 800 °C juures kasutades Fe(OAc)₂ ilma ioonvedelikuta. Käesolev bakalaureusetöö on jätk viimasele tööle. Uuendusena kasutatakse käesolevas töös CNF materjali koostises korraga mõlemat siirdemetalli (Co ja Fe) kuna ülaltoodud kirjanduse ülevaate põhjal on mitme siirdemetalliga kaasdopeeritud CNF materjalid näidanud kõrget aktiivsust ORRi elektrokatalüüsil nii aluselises kui ka happelises keskkonnas.

2. MATERJALID JA METOODIKA

2.1 Katalüsaatormaterjalide valmistamine

Elektroketrusega valmistati kaks materjali Tallinna Tehnikaülikoolis polümeeride ja tekstiilitehnoloogia laboris dr. Viktoria Vassiljeva poolt. Materjalide valmistamisel kasutati järgnevaid aineid: [BMIm]OAc (IoLiTec), Fe(OAc)₂ (95 %, Aldrich), Co(OAc)₂ (98+ %, Alfa Aesar™), PAN (M=150000, Sigma-Aldrich). Esimese materjali koostis oli Fe(OAc)₂:Co(OAc)₂:PAN (1:1:8 – masside suhe koostises, tähistus Fe/Co-CNF) ja teise materjali koostis oli [BMIm]OAc: PAN:Co(OAc)₂:Fe(OAc)₂ (1:7:1:1 – masside suhe koostises, tähistus Fe/Co/IL-CNF). Ketruse tingimused olid järgmised: materjali Fe/Co-CNF puhul oli vooltugevus 12 kV, kaugus pöörleva trummel-kollektorini 10-10,5 cm, nõela sisemine diameeter 0,1 mm, trumli pöörlemiskiirus 4400 p min⁻¹, trumli diameeter 7,5 cm ja materjali väljastuskiirus 1,5 ml/h. Materjali Fe/Co/IL-CNF puhul oli vooltugevus 12-14 kV, kaugus pöörleva trummel-kollektorini 12-14 cm, nõela sisemine diameeter 0,1 mm, trumli pöörlemiskiirus 4400 p min⁻¹, trumli diameeter 7,5 cm ja materjali väljastuskiirus 0,6-1,0 ml/h. Mõlemad lahused valmistati 40 °C juures mehaanilisel segamisel 72 h kasutades 10 % PAN kontsentratsiooni N,N-dimetüülformamiidi (*N,N*-dimethylformamide, DMF, 99,8 %, Sigma-Aldrich) lahuses. Siis lisati N₂ atmosfääris teised komponendid ja segati edasi 24-48 h mehaaniliselt. Edasine töö antud materjalidega pärast elektroketrust viidi läbi Tartu Ülikoolis käesoleva bakalaureusetöö autori poolt. Materjali kaaluti 150 mg ja pandi keraamilisse põletuspaati (*ceramic combustion boat*). Keraamiline põletuspaat viidi toruahju (MTF 12/38/400, Carbolite). Materjali pürolüüsi toruahjus lämmastiku atmosfääris püsival temperatuuril 2 tundi. Soovitud temperatuurini mindi kuumutuskiirusega 10 °C min⁻¹ ja pärast pürolüüsi jahutati ahi toatemperatuurini. Käesolevas töös kasutati kolme erinevat temperatuuri kiudmaterjali pürolüüsimiseks (800, 900 või 1000 °C) [10]. Pürolüüsitud materjali nimetus koosneb kasutatud materjali koostisosadest (Fe/Co-CNF või Fe/Co/IL-CNF) ja kasutatud temperatuurist. Pärast pürolüüsi happetöötlusesse valiti pürolüüsitud materjalid, mis omasid kõige kõrgemat ORRi aktiivust. Materjali happetöötlus toimus järgmiselt: materjalil viidi 30 ml 1 M happesegu lahusesse [0,5 M HNO₃ (65%, Sigma-Aldrich) + 0,5 M H₂SO₄ (96%, Sigma-Aldrich)] ning kuumutati elektripliidil 50 °C juures 9 h, magnetsegaja pöörles lahuses 700 p min⁻¹. Happetööteldud materjali nimetus koosneb kasutatud materjali koostisosadest (Fe/Co-CNF või Fe/Co/IL-CNF) ja temperatuurist, mille ette lisatakse A.

2.2 Elektroodide ettevalmistamine

Klaassüsinikelektrood (*glassy carbon*, GC) geomeetrilise pindalaga 0,196 cm² poleeriti 1,0 ja 0,3 µm alumiiniumoksiidi pulbriga (Buehler). Poleerimisel tekkinud jäägid eemaldati töödeldes GC elektroodi ultrahelivannis, Milli-Q vees (Millipore, Inc.) 5 min ja 2-propanoolis (99.8%, Honeywell Riedel-de Haën) 5 min. Elektrokeemilisteks katseteks aluselises keskkonnas valmistati katalüsaatormaterjalist suspensioon, milles oli 8 mg pürolüüsitud materjali, 2 mL 2-propanooli (99.8%, Honeywell Riedel-de Haën) ja 10 mikrolitrit ionomeeri Nafion® lahust (5%, Aldrich). Seejärel töödeldi suspensiooni ultrahelivannis vähemalt 1,5 tundi [10]. Katalüsaatormaterjali suspensioon (5×2 µl) pipeteeriti GC elektroodile. Pipeteerimine teostati toatemperatuuril ja suspensiooni solvent aurustades jättes elektroodile katalüsaatorikoguse 0,2 mg cm⁻². Enne elektrokeemilisi mõõtmisi loputati elektrood hoolikalt Milli-Q veega [10]. Valmistatud elektroodi nimetus vastab kasutatud katalüsaatormaterjalile.

2.3 Füüsikaline karakteriseerimine

Füüsikaliste mõõtmiste jaoks elektroodide ettevalmistamisel kasutati ilma ionomeerita valmistatud katalüsaatori suspensioone, mis olid kantud GC alustele. Skaneeriva elektronmikroskoopia (*scanning electron microscopy*, SEM) katsete jaoks kasutati kõrgresolutsiooniga skaneerivat elektronmikroskoopi (HR-SEM) Helios NanoLab 600 (FEI), mis oli varustatud energiat hajuva röntgenspektroskoopia (*Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) analüsaatoriga INCA Energy 350 (Oxford Instruments).

Röntgenfotoelektron-spektroskoopia (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) analüüsid teostati kasutades SCIENTA SES-100 spektromeetrit koos 300 W mittemonokromaatilise Mg K_a röntgenkiirguse allikaga. XPS spektrite kogumise ajal oli rõhk analüüsi kambris alla 10⁻⁹ torri. Mõõtmiste sammusuurus oli 0,5 eV ja 0,1 eV vastavalt ülevaate ja kõrglahutusspektrite registreerimisel. Mõlemal juhul oli primaarkiire energia 200 eV.

Katalüsaatormaterjalide eripinda ja pooride suurusjaotust uuriti Brunauer-Emmett-Telleri (BET) meetodil. Madalal temperatuuril viidi läbi N₂ füüsikaline adsorptsioon lämmastiku keemistemperatuuril (77K) ning selleks kasutati NOVAtouch LX2 instrumenti (Quantachrome Instruments). Katalüsaatormaterjalide eripind (S_{BET}) arvutati välja N₂ adsorptsioon-desorptsioon andmetest kasutades BETi teooriat P/P_0 vahemikus 0,02-0,2 ja pooride koguumala (V_{kogu}) arvutati välja P/P_0 väärtusel 0,97. P on gaasi rõhk ja P_0 on gaasi küllastusrõhk mõõtmistemperatuuril.

Ramani spektroskoopia mõõtmisteks kasutati Renishaw inVia spektromeetrit konfokaalse mikroskoobiga ja proove ergastati lainepikkusel 514,5 nm, kasutades Ar-ioon laserit. Laseri võimsust proovil hoiti alla 3 mW, et hoiduda kiiritusest tingitud ülekuumenemisest. Kõik proovid pipeteeriti antud uuringuteks Si plaatidele.

Katalüsaatormaterjalide kristallilisust ja faasilist koostist uuriti röntgendifraktsioonanalüüsi (*X-ray diffraction*, XRD) meetodil, kus kasutati Bruker D8 Advance difraktomeetrit Ni-filtreeritud Cu K α kiirgust. XRD kiirgust koguti sammuga 0.013°2 θ vahemikus 5 kuni 85°2 θ ja kogumisaeg oli 525 s.

Siirdemetallide sisalduse määramiseks katalüsaatormaterjalides kasutati mikrolaineplasma aatomemissioonspektroskoopiat (*microwave plasma atomic emission spectroscopy*, MP-AES). 10 mg proovi lahustati Anton Paar Multiwave PRO mikrolaineahjus, mis kasutas NXF100 rootorit. Lahustamisel kasutati happesegu, kus oli 4 ml HNO₃ ja 2 ml H₂O₂. Lahustumine toimus 230 °C juures ja rõhk oli vahemikus 45-50 bar. Peale lahustumist proovid lahjendati 2% HNO₃ lahusega, et hoida metalli kontsentratsioon 2,5 mg/L juures. Proovid analüüsiti kasutades Agilent 4210 MP-AES-i lainepikkustel Fe 371,993 nm ja Co 340,512 nm.

Füüsikalised mõõtmised käesoleva bakalaureusetöö jaoks teostasid järgmised teadlased: SEM-EDX analüüs – dr Jekaterina Kozlova, XPS analüüs – dr Arvo Kikas, BET eripinna mõõtmine – dr Maike Käärik, Ramani spektroskoopia mõõtmised – dr Aleksei Treštšalov, XRD analüüs – Jaan Aruväli. MP-AES analüüs – dr Päärn Paiste. Füüsikaliste mõõtmiste jaoks proovide ettevalmistamise ja hiljem saadud tulemuste kirjeldamise teostas bakalaureusetöö autor.

2.4 Elektrokeemiline karakteriseerimine

Elektrokeemilised katsed teostati O₂ (99,999%, Linde) või Ar (99,999%, Linde) küllastunud 0,1 M KOH lahuses. Kasutati tsüklilise voltamperomeetria (*cyclic voltammetry*, CV), lineaarlaotusega voltamperomeetria (*linear sweep voltammetry*, LSV) ja pöörleva ketaselektroodi (*rotating disc electrode*, RDE) meetodeid. Mõõtmised teostati kolmeelektroodses süsteemis, kus abielektroodina kasutati plaatina traati, võrdluselektroodina küllastatud kalomelektroodi (*saturated calomel electrode*, SCE) ning tööelektroodiks oli katalüsaatoriga kaetud GC elektrod. Kõikide katsete eel juhiti küllastamiseks gaasi läbi elektrokeemilises rakus oleva lahuse 30 minuti jooksul. Kõik elektrokeemilised eksperimendid viidi läbi temperatuuril 23 ± 1 °C. Potentsiostaadina kasutati Autolab PGSTAT128N (Metrohm Autolab) ja selle juhttarkvarana Nova 2.1. RDE mõõtmiseks oli kasutusel EDI101 rotaator ja CTV 101 kiirusemõõtja (Radiometer) [10].

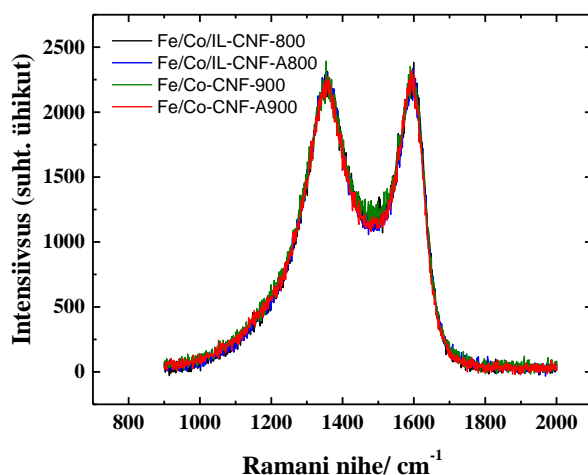
3. TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 Pinnamorfoloogia ja materjali koostis ning füüsikalised omadused

Materjalide kristallilisuse ja faasilise koostise uurimiseks kasutati XRD analüüsi. XRD analüüs annab informatsiooni ainult uuritava materjali kristallifaasis oleva koostise kohta ignoreerides amorfse faasi koostist (nt amorfne C). Lisade all joonisel L-1 on välja toodud ioonvedelikuga fiibrist valmistatud materjalide Fe/Co/IL-CNF-800 ja Fe/Co/IL-CNF-A800 faasilised koostised. Pildilt on näha, et 26° juures on grafiidipiik, mis kuulub grafiitsele süsinikule ja 45° juures on piik, mis kuulub raua-koobalti sulamile. Joonisel L-2 on toodud ilma ioonvedelikuta fiibrist valmistatud Fe/Co-CNF-900 ja Fe/Co-CNF-A900 faasilised koostised. Materjalil Fe/Co-CNF-900 on näha lisaks eelnevatele piikidele ka piiki 44° juures, mida saab seostada koobalti sulamiga ja materjalil Fe/Co-CNF-A900 on näha lisaks piiki 36° juures, mida saab seostada raua oksiidiga. Kõik proovid koosnesid süsinikust ja raua-koobalti sulamist. Sarnaseid XRD tulemusi näeb Xiangi jt [25] kui ka Kimi jt [26] avaldatud artiklites siirdemetalle sisaldavate elektrokedratud CNF materjalide kohta, kus grafiidipiik, mis viitab grafiitsele süsinikule on 26° juures ja metalli osakestega seostatav piik on igal metall-CNF materjalil 45° juures. Materjal Fe/Co/IL-CNF-800 sisaldas süsinikku 88,5 % ja Fe/Co sulamit 11,5 %, viimase kristalliidsuurus oli 10,7 nm. Pürolüüsil kõrgematel temperatuuridel kristalliidid liituvad, seejuures süsinikmaterjal muutub korrapärasemaks ja elektrijuhtivus suureneb [27]. Materjalis Fe/Co/IL-CNF-A800 oli süsiniku sisaldus 85,0 %, Fe/Co sulamit 15,0 % ja sulami kristalliidsuurus oli 13,1 nm. Materjalis Fe/Co-CNF-900 oli süsiniku sisaldus 73,9 %, Fe/Co sulamit 20,1 % ja kristalliidsuurus oli 11,4 nm. Materjalis Fe/Co-CNF-A900 oli süsiniku sisaldus 89 %, Fe/Co sulami sisaldus 8,5 % ja viimase kristalliidsuurus oli 14,9 nm. Happetötlus peaks metallide sisaldust katalüsaatormaterjalis vähendama. Seda saab väita XRD andmete põhjal ainult materjalide Fe/Co-CNF-900 ja Fe/Co-CNF-A900 kohta, milles pärast happetötlust vähenes metalli sisaldus rohkem kui 50%. Materjalide Fe/Co/IL-CNF-800 ja Fe/Co/IL-CNF-A800 puhul seda näha ei ole ja metallisisaldus oli happetötlusest hoolimata 10-15 %. Kuna XRD analüüs annab informatsiooni ainult uuritava materjali kristallilise faasi kohta, siis on tarvilik materjali koostise täpsemaks hindamiseks kasutada lisameetodeid, mis võtavad arvesse ka amorfse faasi alla kuuluvaid materjalis esinevaid aatomeid (nt EDX analüüs).

Katalüsaatormaterjalide iseloomustamiseks ja uurimiseks saab vaadata joonisel 2 Raman-hajumise spektreid. G-piik, mis vastab grafiitsele süsinikule, on vahemikus ~ 1600 cm⁻¹. D-piik, mis vastab defektidele grafiidi struktuuris, on vahemikus ~1370 cm⁻¹. D- ja G-piigi

intensiivsuse suhe I_D/I_G näitab defektide hulka süsiniku struktuuris. Kui defektide hulk süsiniku struktuuris tõuseb, siis tõuseb ka I_D/I_G väärtus. Mitmete uurimuste Ramani hajumise spektrid näitavad, et D-piik on $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ ja G-piik $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ juures, mis olid nii ka selles töös. Sarnased tulemused said Kim jt [26] ja Xiang jt [25] siirdemetalle sisaldavate elektrokedratud CNF materjalide kohta. Käesolevas töös uuritud katalüsaatormaterjalidel olid kõik Ramani spektrid väga sarnaste I_D/I_G väärtustega. Kõigi nelja materjali korral oli I_D/I_G väärtused vahemikus 2,5 kuni 2,7 ja näitasid seega rohket defektide olemasolu katalüsaatormaterjalides. Siinkohal oli sarnasusi Mooste jt [10] 2019. aastal avaldatud töö tulemustega, kus uuriti elektrokedratud PAN, stüreen-akrüülnitriil kopolümeeri (*styren-acrylonitrile copolymer*, SAN) ja süsiniknanotorude (*carbon nanotubes*, CNT) komposiitmaterjalidel põhinevaid katalüsaatoreid. Täpsemalt saadi nimetatud töös $900\text{ }^\circ\text{C}$ juures pürolüüsitud PAN, SAN ja CNT komposiitmaterjali korral I_D/I_G väärtuseks 2,56. Lisaks näitasid selle sama töö tulemused, et kõige kõrgema I_D/I_G väärtusega materjal oli kõige aktiivsem katalüsaator ORRi jaoks [10].



Joonis 2. Ramani-hajumise spektrid katalüsaatormaterjalidele Fe/Co/IL-CNF-800, Fe/Co/IL-CNF-A800, Fe/Co-CNF-900 ja Fe/Co-CNF-A900.

Tabelis 1 on esitatud materjalide Fe/Co/IL-CNF-800, Fe/Co/IL-CNF-A800, Fe/Co-CNF-900, Fe/Co-CNF-A900 eripind ja pooride koguruumala. Tulemustest on näha, et poorimoodustajast ioonvedeliku kasutamise puhul saadi suuremad S_{BET} väärtused kui ilma poorimoodustajata valmistatud materjalidega. Tulemused lähevad hästi kokku Wang jt [16] tööga, mis avaldati aastal 2019. Selles töös täheldati elektrokedratud CNF fiibritel, mis olid valmistatud $900\text{ }^\circ\text{C}$ juures, S_{BET} väärtuste suurenemist ($200, 361$ ja $478\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) vastavalt sellele, kuidas Fe sisaldava ioonvedeliku ja PAN omavaheline suhe kasvas. Selle järgi võiks tulevikus isegi suuremaid kui käesolevas töös kasutatud ioonvedeliku [BMIm]OAc: PAN koguseid testida. Selgub, et happetöötlus ioonvedelikul põhineva materjali puhul vähendas eripinda ja ioonvedelikuta

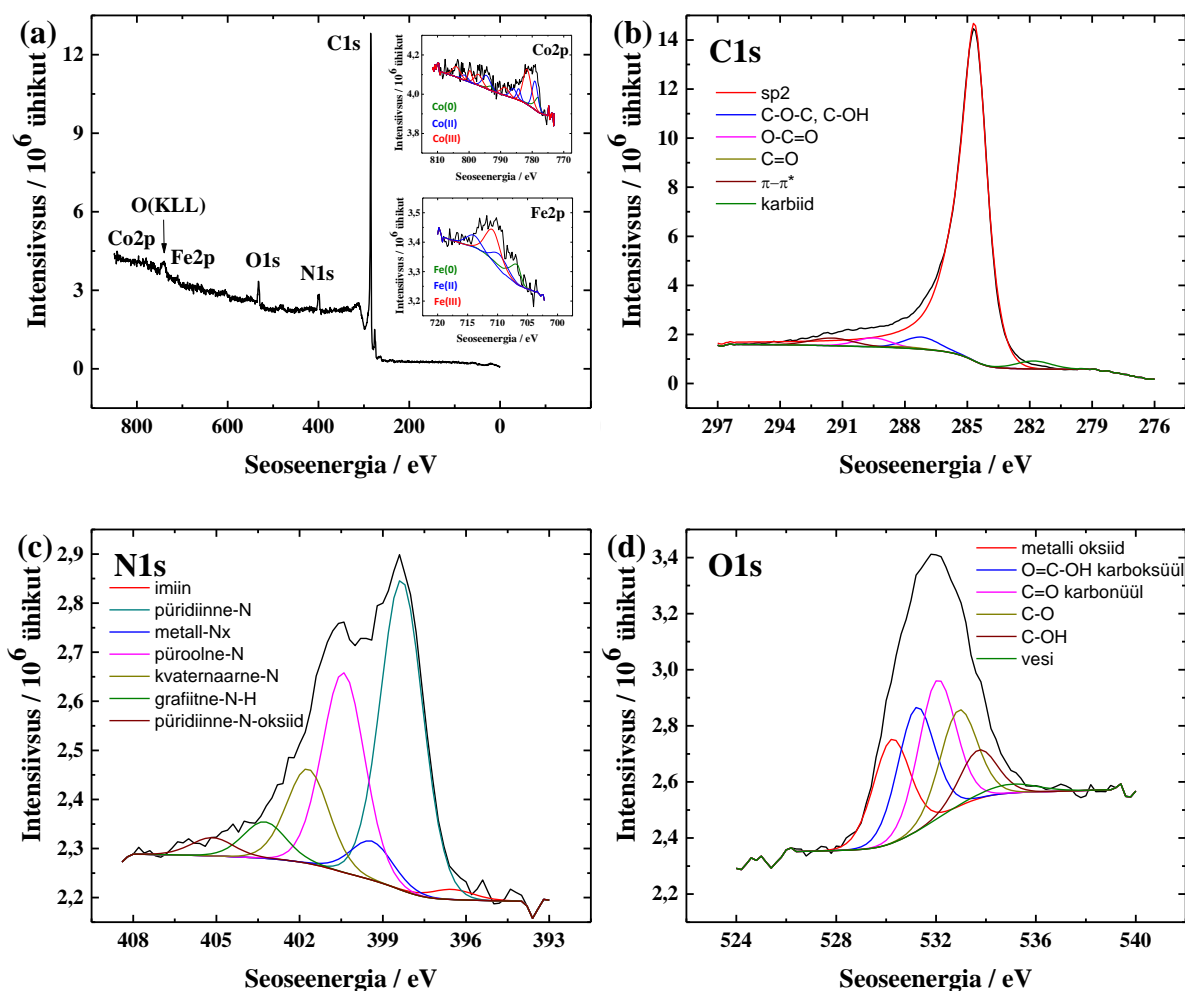
materjali puhul suurendas eripinda. See on huvitav erinevus, mille põhjuse teadasaamine vajaks rohkem tööd, kuid käesoleva bakalaureusetöös raames seda täpsemalt ei uuritud. Võrdluseks aastal 2017, Liu jt [20] valmistatud elektrokedratud CNF fiibritel (ZCP-CF), mis sisaldas siirdemetalle Zn ja Co, olid S_{BET} väärtused suuremad kui antud töös. Pürolüüsi temperatuuridega kõrgemaks minnes (700 °C, 800 °C, 900 °C ja 1000 °C) suurenes vastavalt ka S_{BET} väärtus (317, 426,5, 515,2 ja 529,7 m² g⁻¹). Samuti saadi suurem S_{BET} väärtus ka eelnevalt kirjanduse ülevaates kirjeldatud Uhmi jt [19] töös, kus materjali FeCo-CNF eripind oli 363 m² g⁻¹. Alegre jt [21] artiklis saadi S_{BET} väärtus 309 m² g⁻¹, mis on ligilähedal käesoleva töös kõige suurema S_{BET} väärtusega. Selline väärtus saadi elektrokedratud CNF fiibritega, mis sisaldasid siirdemetallidena Ni ja Co. Samas töös siirdemetallita fiibri S_{BET} väärtus oli ainult 80 m² g⁻¹, mis läheb omakorda hästi kokku varasemalt väljatoodud Mooste jt [10] tööga, kus uuriti ilma siirdemetallita SAN, PAN, CNT komposiite. Seega on siirdemetall PAN-põhises elektrokedratud fiibris tõenäoliselt tarvilik ka selleks, et saada suurem S_{BET} väärtust. Käesoleva töö suurimale S_{BET} väärtusele saadi väga sarnase tulemuse eelnevalt kirjanduse ülevaates väljatoodud Li jt [24] uurimusele, kus materjali FeCo@NC S_{BET} väärtus oli 263,5 m² g⁻¹.

Tabel 1. Materjalide BET eripind (S_{BET}) ja pooride koguruumala ($V_{\text{üld}}$).

Katalüsaatormaterjal	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	$V_{\text{üld}}$ (cm ³ g ⁻¹)
Fe/Co/IL-CNF-800	272	0,20
Fe/Co/IL-CNF-A800	222	0,20
Fe/Co-CNF-900	165	0,15
Fe/Co-CNF-A900	218	0,18

Elementide sisalduse uurimiseks katalüsaatormaterjalide pindmises kihis kasutati XPS meetodit. Kuna erinevate materjalide XPS spektrid on omavahel väga sarnased, siis on Fe/Co/IL-CNF-A800, Fe/Co-CNF-900 ja Fe/Co-CNF-A900 spektrid nähtavad joonistel L-3 kuni L-5. Joonisel 3 on esitatud materjali Fe/Co/IL-CNF-800 XPS tulemused. Kõik materjalid sisaldasid C, N, O, Fe ja Co aatomeid, vastavad ülevaatespektrid on välja toodud joonistel 3a ja L3-5a. Vastavate elementide sisaldused aatomprotsentides on toodud tabelis 2. Jooniste 3b ja L3-5b järgi koosneb kõigi materjalide pind 75-78% sp² süsinikust ning ülejäänud piigid C1s spektris vastavad erinevatele C ja O sidemetele. Lisaks oli näha ka karbiidi, mis viitab Co-C ja Fe-C sidemetele. Jooniste 3c ja L3-5c järgi koosneb kõikide materjalide N1s spekter erinevatest komponentidest, mille suhtelised sisaldused on toodud tabelis 2. Tabelist 2 tasub välja tuua püridiinne lämmastik, mida loetakse ORRi elektrokatalüüsi hea aktiivsuse saavutamiseks vajalikuks ühendiks katalüsaatormaterjalides [24]. Samas ei ole kirjanduse põhjal ühest

arusaama, milline lämmastiku vorm või vormid on konkreetset kõrge ORRi aktiivsuse taga [11]. Lisaks oli näha ka sellist lämmastikku, mis viitab metall-Nx tsentritele, mis on ka ORRi jaoks väga soodsad, kuna on samuti näidanud häid tulemusi ORRi elektrokatalüüsil [11]. Jooniste 3a ja L3-5a sisse paigutatud joonisetelt näeb, et kõigi materjalide pinnal leiti Fe ja Co sisaldus. Keskmiselt leiti metalli materjalides Fe 0,09-0,38 at% ja Co 0,29-0,67 at% ning metalli leiti nii 0, II ja III oksüdatsiooniastmes. Erinevates oksüdatsiooniastmetes siirdemetallidele viitab ka metallioksiidi piigi olemasolu O1s spektris, mis on välja toodud joonistel 3d ja L3-5d. Kõikide materjalide puhul oli näha C1s piiki 285 eV juures, N1s piiki ~400 eV juures ja O1s piiki 532 eV juures. Sarnaste väärtustega piigid C1s, N1s ja O1s said Uhm jt kirjanduse ülevaate all väljatoodud töös [19]. Lähedased tulemused käesoleva uurimusega said ka Li jt [24] ning Alegre jt [21] erinevate elektrokedratud CNF fiibriga läbiviidud XPS analüüsil.



Joonis 3. XPS meetodil mõõdetud katalüsaatormaterjali Fe/Co/IL-CNF-800 (a) ülevaatespekter ja kõrglahutuspektrid (a) Fe2p, Co2p, (b) C1s, (c) N1s ja (d) O1s piirkonnas.

Saadud XPS tulemuste järgi happetöötuse käigus ionvedelikku sisaldava materjali korral siirdemetallide sisaldus vähenes (vt tabel 2) nii nagu ka ainult Fe sisaldavate analoogsete fiibermaterjalide korral Mooste jt töös [17]. Ilma ionvedelikuta materjali korral seda siin uurimuses ei täheldatud ning sellest võib järeldada, et ilma ionvedelikuta kahte metalli (Fe ja Co) sisaldav süsinikkiudmaterjali happetöötuseks võiks edaspidi proovida karmimaid tingimusi, nt tõsta temperatuur 50 °C pealt 80 °C peale.

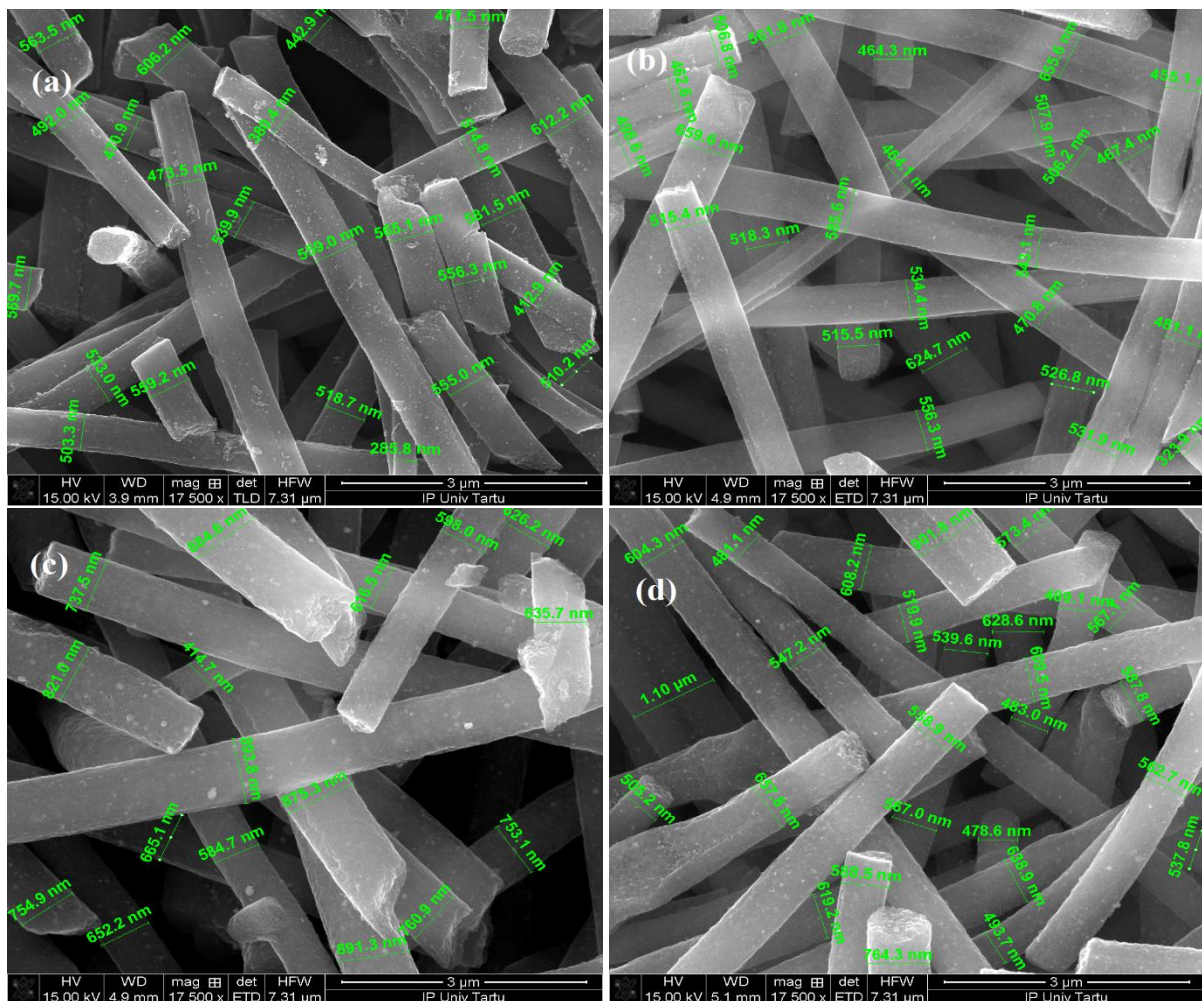
Tabel 2. XPS meetodiga määratud elementide sisaldus katalüsaatormaterjalide pindmises kihis (at%) ning lämmastiku rühmade suhteline sisaldus (%).

Katalüsaatormaterjal	Fe/Co/IL-CNF-800	Fe/Co/IL-CNF-A800	Co/Fe-CNF-900	Co/Fe-CNF-A900
C	87,6	87,6	90,3	90,1
O	5,4	9,4	7,6	6,5
N	6,0	2,5	1,7	2,8
Fe	0,4	0,1	0,1	0,2
Co	0,7	0,4	0,3	0,5
Imiin	1,5	7,3	8,2	3,2
Püridiinne-N	43,7	29,3	22,4	28,6
Metall-Nx	5,5	13,0	11,8	7,5
Püroolne-N	28,1	25,2	30,6	27,9
Kvaternaarne-N	13,4	16,7	17,1	23,2
Grafiitne N-H	5,1	4,9	6,5	5,0
Püridiinne-N-oksiid	2,6	3,7	3,5	4,6

Joonisel 4a-d on toodud välja SEM pildid skaalaribaga 3 µm ja fiibrite määratud paksused. Ioonvedelikuga fiibritel, mis pürolüüsi 800 °C juures olid fiibripaksused enamuses läbimõõduga 400 kuni 600 nanomeetrit (joonised 4a-b). Ioonvedelikuta fiibrite korral, mis pürolüüsi 900 °C juures, oli fiibrite diameeter suurem ning fiibrite läbimõõt on enamasti vahemikus 500 kuni 800 nanomeetrit. Viimane väärtuste vahemik on väga sarnane fiibrite diameetrile (600 – 700 nm), mis sisaldasid kahe siirdemetalli asemel ainult Co meie tööruhma eelmises töös [17]. Veel on sarnane viimase uurimusega asjaolu, et happetöötus ei oma silmnähtavat mõju kiuläbimõõdule SEM piltide alusel.

Jooniselt 5a-d on näha suurema suurendusega SEM piltidelt (skaalariba 300 nm), et ioonvedelikuga valmistatud materjalidel on pinnal punnikeste laadsed moodustised (joonised

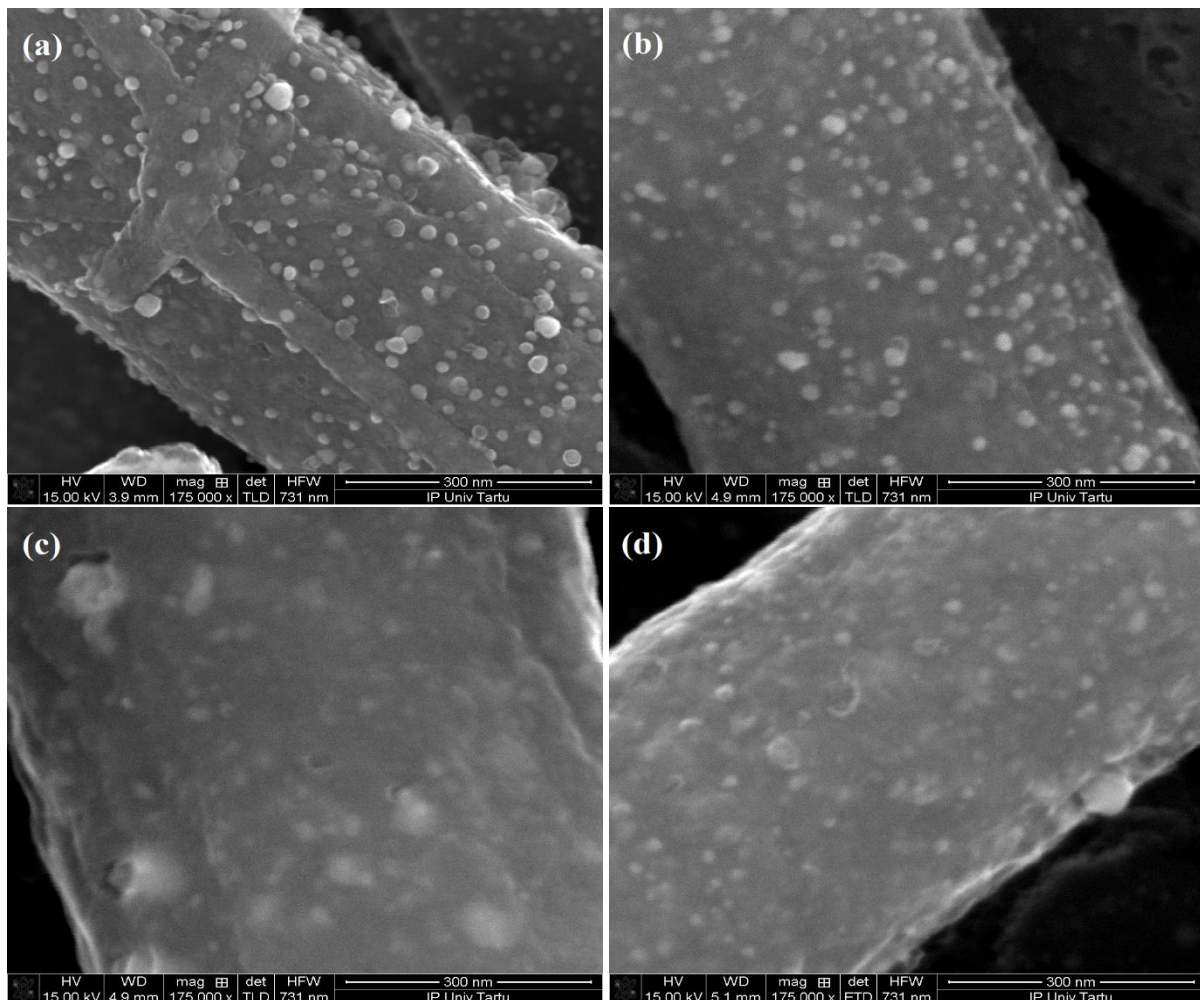
5a-b), võrreldes ioonvedelikuta valmistatud materjalidega (joonised 5c-d). Vastavad moodustised on suure tõenäosusega seotud ioonvedeliku sisaldusega nendes katalüsaatormaterjalides kuna teine võimalus metalliosakeste näol on ebatõenäoline. Metallinanosakeste kogus pinnal happetöötlusel peaks vähenema XPS andmetel (vt Fe/Co/IL-CNF-800 ja Fe/Co/IL-CNF-A800 siirdemetallide sisaldus tabelis 2), aga punnikesed on näha ka pärast töötlust (joonis 5b). Lisaks metallide element-kaardistamine ei näita moodustiste juures suuremat metalli sisaldust enne ega pärast happetöötlust. Joonisel 6 on toodud materjalide Fe/Co/IL-CNF-800 ja Fe/Co/IL-CNF-A800 elementkaardistamine enne ja pärast happetöötlust.



Joonis 4. SEM pildid ja fiibrite määratud paksused katalüsaatormaterjalidest (a) Fe/Co/IL-CNF-800, (b) Fe/Co/IL-CNF-A800, (c) Fe/Co-CNF-900 ja (d) Fe/Co-CNF-A900.

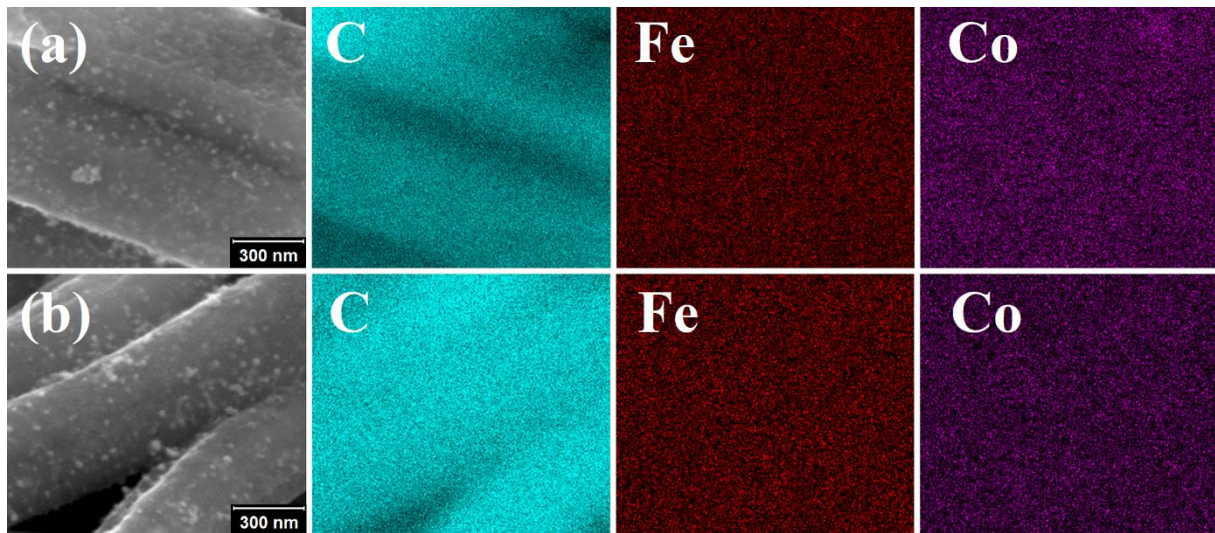
EDX analüüsi järgi (tabel 3) esinevad kogu materjali koostises samad elemendid, mis XPS meetodi järgi materjali pinnal (tabel 2) nagu võiks ka eeldada. Lisaks on kogu materjali koostis EDX järgi sarnane XRD meetodil määratud kristalse faasi koostisega. Võrreldes Mooste jt 2020 aasta tööga [17] on märgata kahe metalli fiibermaterjalis koos kasutamisel silmatorkavat erisust. Kõigepealt elmses töös happetöötluse korral vähenes metallisisaldus kolmel materjalil

ning ainult Co/IL-PAN-800 puhul jäi Co sisaldus enne ja pärast happetöötlust samaväärseks. Käesolevas töös, aga metallide sisaldused justkui natukene suureneksid pärast happetöötlust, EDX analüüsi andmete järgi. Selle kontrollimiseks viidi läbi ka MP-AES analüüs kõikidele materjalidele. Kui EDX kaardistamise puhul analüüsitakse ainult teatud pindala ja sügavuse ulatuses proovi osa, siis MP-AES korral lahustatakse ja analüüsitakse kogu materjali proov (ca. 10 mg). MP-AES tulemused kinnitasid EDX analüüsi tulemusi ning ka saadud määramatused kinnitavad, et happes töödeldud materjalidel oleks justkui metallisisaldus suurem. Antud tulemusi saaks seletada asjaoluga, et elektrokedratud süsinikfiibri koostis ei ole 100% ühtlane ning esineb vähesel määral koostisosade kontsentratsioonide kõikumist. Sellele võib vihjata ka fiibrите teatud piirides varieeruv paksus ühe ja sama elektrokedratud materjali korral (vt joonis 4) ning väiksem siirdemetallide kogus XPS järgi Co/Fe-CNF-900 materjalis võrreldes sama materjaliga pärast happetöötlust (vt tabel 2).



Joonis 5. SEM pildid 300 nm skaalaribaga katalüsaatormaterjalidele (a) Fe/Co/IL-CNF-800, (b) Fe/Co/IL-CNF-A800, (c) Fe/Co-CNF-900 ja (d) Fe/Co-CNF-A900.

Kiudmaterjali pindkihis, mida happetöötlus mõjutab (nt Fe/Co/IL-CNF-800 puhul Fe ja Co sisalduse vähenemine, vt tabel 2) olevate aatomite hulk on aga EDX ja MP-AES analüüsi puhul materjali sisemusest kaasatavate aatomite hulgaga võrrelduna niivõrd väikene, et ei pruugi elementilist koostist märkimisväärselt mõjutada. Kuna ORR toimub materjali pinnal, siis tuleks fiibrite elektrokatalüütilise aktiivsuse seletamisel lähtuda ennekõike XPS andmetest võrreldes EDX ja MP-AES analüüsil saadutega.



Joonis 6. Elementide esinemistiheduse kaardistamine EDX analüüsi põhjal: (a) Fe/Co/IL-CNF-800, (b) Fe/Co/IL-CNF-A800 materjalide puhul.

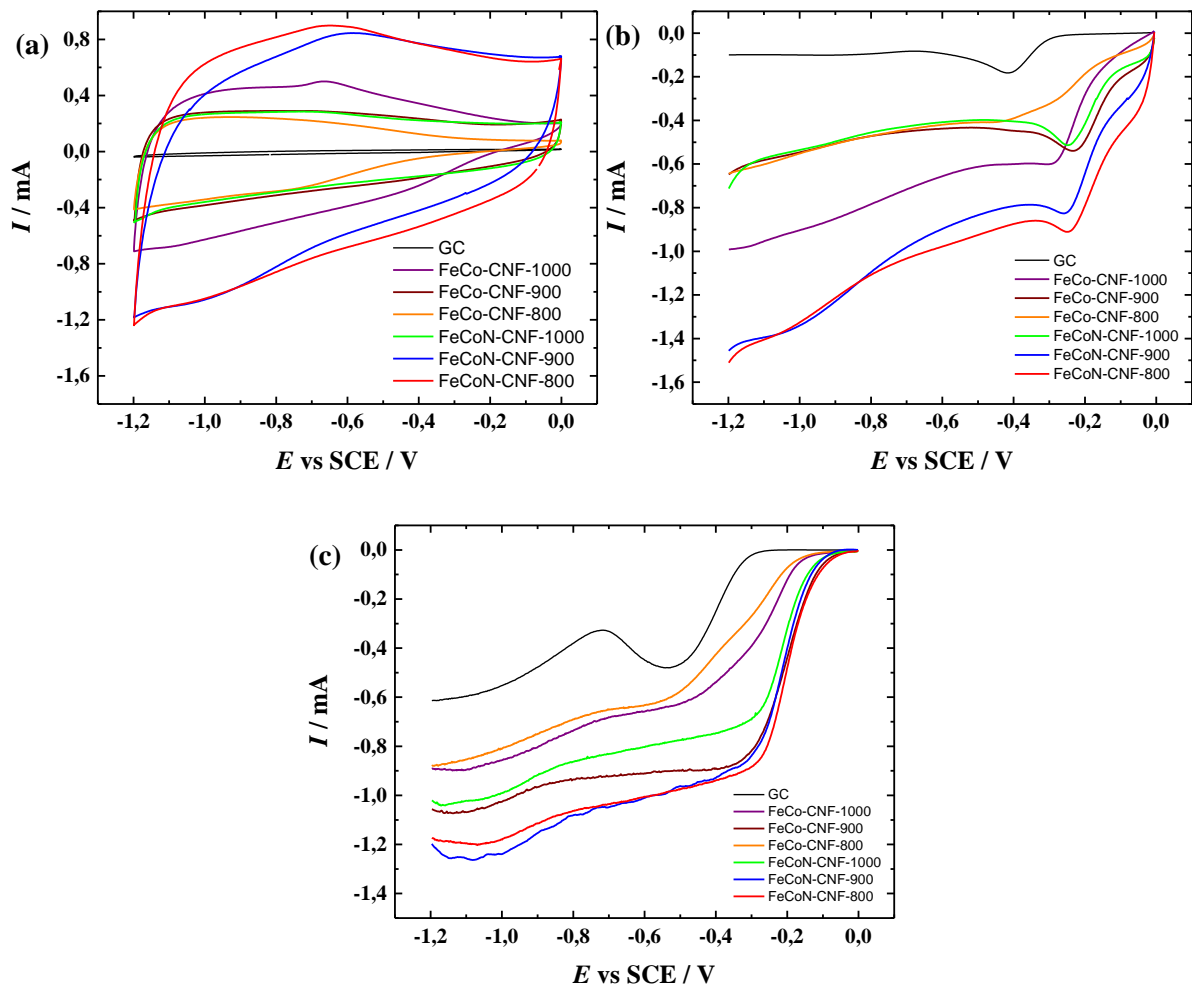
Tabel 3. EDX analüüsi tabel elementide sisalduse kohta (wt%), sulgudesse on pandud MP-AES analüüsitulemused metallide sisaldusele ja vastavate väärtuste määramatused (wt%).

Katalüsaatormaterjal	C	N	O	Fe	Co
Fe/Co/IL-CNF-800	72,80	5,34	3,87	8,25 (6,817 +/- 0,049)	9,74 (8,133 +/- 0,038)
Fe/Co/IL-CNF-A800	72,31	4,47	5,29	8,65 (8,326 +/- 0,073)	9,17 (9,431 +/- 0,082)
Fe/Co-CNF-900	74,92	3,38	4,04	7,81 (7,578 +/- 0,157)	9,86 (9,357 +/- 0,140)
Fe/Co-CNF-A900	72,88	5,19	3,51	8,2 (8,746 +/- 0,046)	10,22 (10,270 +/- 0,103)

3.2 Hapniku redutseerumise uuringud

Esmalt pürolüüsi materjale kolmel erineval temperatuuril inertses atmosfääris 800 °C, 900 °C või 1000 °C juures. Valiti need temperatuurid, kuna meie tööühma eelmises töös [17] sarnase koostisega materjalid, mis sisaldasid siirdemetalli allikana kas ainult Fe(OAc)₂ või ainult Co(OAc)₂ osutusid optimaalseteks pürolüüsitemperatuurideks 800 °C ja 1000 °C vastavalt ORRi mõõtmistele 0,1 M KOH lahuses.

Tulemus CV eksperimentide kohta Ar-küllastatud 0,1 M KOH lahuses joonisel 7a näitab, et kõrge elektroaktiivne pindala on sõltuvuses ORRi katalüüsi aktiivsusega joonisel 7b, kus on toodud vastavate elektrodide hapniku redutseerumise LSV kõverad. Samas tuleb arvestada asjaolu, et LSV kõveratele annab panuse ka CV puhul registreeritud elektroaktiivne pindala ise, sest foonivoolu pole nende puhul maha lahutatud. Joonisel 7c on toodud RDE meetodil registreeritud O₂ redutseerumise polarisatsioonikõverad 1900 p min⁻¹ juures ning nende puhul on Ar-küllastatud lahuses mõõdetud foonivool ka maha lahutatud. Üllatuslikult on analoogne suhe CV elektroaktiivse pindala ja ORRi aktiivsuse vahel märgatav ka RDE polarisatsioonikõverate puhul, mis on erinev Mooste jt 2019 aasta [10] tööst, kus sarnast sõltuvust ei esinenud PAN, SAN ja CNT komposiitmaterjalil põhinevate katalüsaatorite puhul.



Joonis 7. Fe/Co-CNF ja Fe/Co/IL-CNF materjalidel põhinevate katalüsaatoritega kaetud GC elektrodidel registreeritud (a) tsüklilised voltamperogrammid, (b) lineaarlaotusega voltamperogrammid ja (c) hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad pöörleva ketaselektroodi meetodil (a) Ar-küllastatud või (b, c) O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses, (a, b) $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, (c) $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ja $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

Jooniste 7a-c ja tabeli 4 põhjal näeme, et ioonvedelikuga on kõige aktiivsem materjal valmistatud 800 °C juures ja ilma ioonvedelikuta on kõige aktiivsem materjal valmistatud 900 °C juures. Seetõttu tehti happetöötlus just nende materjalidega ning saadud tulemused on toodud välja joonisel 8a-c. Joonisel 8a on näha materjali Fe/Co-CNF-900 elektroaktiivse pindala suurenemist peale happetöötlust. Ioonvedelikku sisaldavas materjalis Fe/Co/IL-CNF-800 oli vastupidi, peale happetöötlust materjali elektroaktiivne pindala vähenes. Samuti pole enam sarnast elektroaktiivse pindala suhet ORRi katalüüsi aktiivsusega joonisel 8b, kus on toodud vastavate elektrodide hapniku redutseerumise LSV kõverad, nii nagu esines sõltuvus joonistel 7a-b. Siiski esineb sõltuvus CV elektroaktiivse pindala ja ORRi aktiivsuse vahel RDE polarisatsioonikõverate puhul joonistel 8a ja 8c.

Tabelist 4 on näha, et materjalide Fe/Co-CNF-900 ja Fe/Co/IL-CNF-800 hapniku redutseerumislaine alguspotsiaalid (E_{onset}) jäid samaks peale happetöötlust. E_{onset} vastab käesolevas töös potentsiaalile kui ORRi vooluväärtus saavutab 0,02 mA. Poollainepotsiaal ($E_{1/2}$) muutus mõlemal materjalil natukene positiivsemaks, mis võiks tähendada kõrgemat elektrokatalüütilist aktiivsust. Võrreldes varasema Mooste jt 2019 aasta [10] tööga on käesoleva töö materjalid, eesotsas happetöödeldud Fe/Co/-CNF-A900 ja Fe/Co/IL-CNF-A800, positiivsemate E_{onset} ja $E_{1/2}$ väärtustega, mille põhjuseks võib olla metallisisaldus (sh metall-Nx tsentrite esinemine, joonised 3c ja L3-5c). Võrreldes hiljutise Mooste jt tööga [17], kus katalüsaatormaterjalides siirdemetallina oli ainult Fe või Co, on käesoleva uurimuse tulemused oluliselt sarnasemad. Nimetatud artiklis LSV kõverate O₂ redutseerumise piigi potentsiaali väärtus (E_p) jäi vahemikku -0,19 kuni -0,25 V, E_{onset} jäi vahemikku -0,03 kuni -0,09 V ja $E_{1/2}$ jäi vahemikku -0,18 kuni -0,26 V. Lisaks oli kõige positiivsem E_{onset} materjalil, mis sisaldas Fe ja oli pürolüüsitud 800 °C juures ning kõige positiivsem $E_{1/2}$ oli materjalil, mis sisaldas Co ja oli pürolüüsitud 1000 °C juures. Käesoleva töö parimate kahe siirdemetalliga materjalide E_{onset} ja $E_{1/2}$ jäid vastavatele väärtustele natuke alla. Väga head tulemused said eelnevalt kirjanduse ülevaates väljatoodud Wang jt 2019 aastal [16] katalüsaatormaterjaliga IL-Fe-PAN-900-0.75, mis andis väga positiivsed E_{onset} (0,00 V) ja $E_{1/2}$ (-0,15 V) väärtused. Käesolevas töös (vt tabel 4) oli katalüsaatormaterjalidel Fe/Co-CNF-A900 ja Fe/Co/IL-CNF-A800 E_{onset} mõlemal -0,06 V ja $E_{1/2}$ vastavalt -0,20 ja -0,19 V. Võrdluseks kommertsiaalse Pt/C katalüsaatori puhul saadud andmetega Mooste jt [17] 2020 aasta avaldatud artiklis, kus saadi Pt/C katalüsaatori korral vastavad tulemused E_{onset} -0,03 V ja $E_{1/2}$ -0,16 V, siis sellele jääb käesoleva töö parim $E_{1/2}$ väärtus (-0,19 V, Fe/Co/IL-CNF-A800) natukene alla. Kõige lähedasem E_{onset} väärtus Pt/C omale saadi käesolevas töös happetöötlusteta katalüsaatoriga (-0,05 V, Fe/Co/IL-CNF-800).

Tabel 4. LSV kõverate O₂ redutseerumise piigi potentsiaali väärtused (E_p), mis on määratud joonistelt 7b ja 8b. RDE meetodil saadud ORRi lainealguspotentsiaal (E_{onset}), poollainepotentsiaal ($E_{1/2}$) ja O₂ redutseerumise vool -1,2 V juures (I) erinevatele katalüsaatoritele O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses, mis on määratud joonistelt 7c ja 8c.

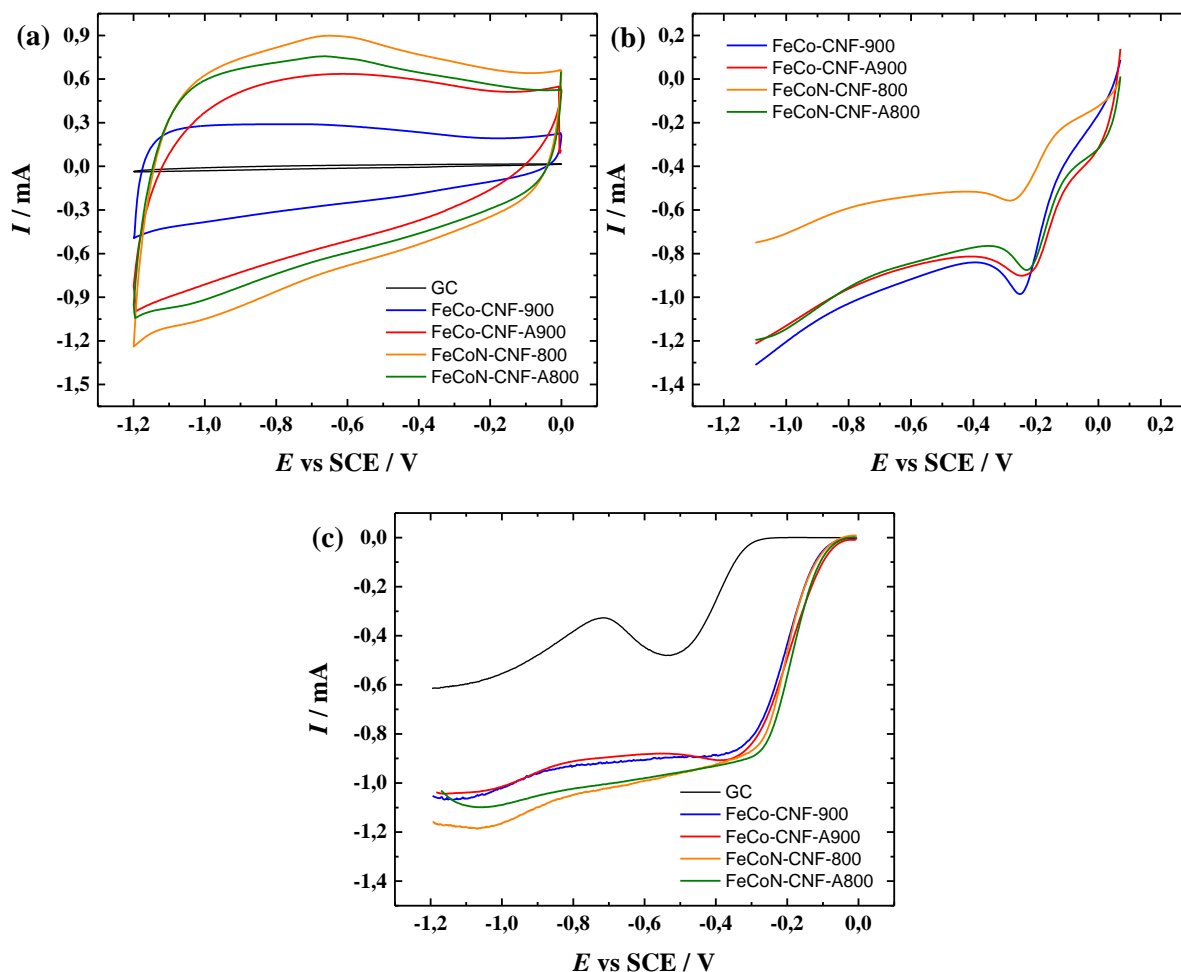
Katalüsaatormaterjal	E_p (V)	E_{onset} (V)	$E_{1/2}$ (V)	I (mA)
GC	-0,42	-0,30	-	-0,61
Fe/Co-CNF-800	-0,46	-0,13	-0,41	-0,88
Fe/Co-CNF-900	-0,23	-0,06	-0,22	-1,05
Fe/Co-CNF-1000	-0,31	-0,12	-0,33	-0,89
Fe/Co/IL-CNF-800	-0,25	-0,05	-0,22	-1,17
Fe/Co/IL-CNF-900	-0,26	-0,09	-0,23	-1,19
Fe/Co/IL-CNF-1000	-0,25	-0,08	-0,23	-1,01
Fe/Co-CNF-A900	-0,23	-0,06	-0,20	-1,03
Fe/Co/IL-CNF-A800	-0,25	-0,06	-0,19	-1,09

Joonistel 9a-d ja 10a-d on esitatud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevatel pöörlemiskiirustel 0,1 M KOH lahuses ja nende alusel koostatud Koutecky-Levichi (K-L) sõltuvused, mille seestmistel joonistel on esitatud üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalst. Üleminevate elektronide arvu väljaarvutamiseks kasutati K-L võrrandit [10]:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_{dl}} = -\frac{1}{nFAkc_{O_2}^b} - \frac{1}{0,62nFAD_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} c_{O_2}^b \omega^{1/2}} \quad (3)$$

Kasutatud suurused K-L võrrandis on järgnevad: I – mõõdetud vool, I_k – kineetiliselt limiteeritud vool, I_{dl} – difusioonlimiteeritud vool, n – üleminevate elektronide arv ühe O₂-molekuli kohta, $c_{O_2}^b$ – hapniku kontsentratsioon lahuses ($1,2 \times 10^{-6}$ mol cm⁻³), D_{O_2} – hapniku difusioonikoefitsient ($1,9 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹), F – Faraday konstant (96485 C mol⁻¹), k – hapniku elektrokeemilise redutseerumise kiiruskonstant (cm s⁻¹), ν – lahuse kinemaatiline viskoossus (0,01 cm² s⁻¹), ω – elektroodi pöörlemiskiirus (rad s⁻¹) ja A – GC elektroodi pindala (cm²).

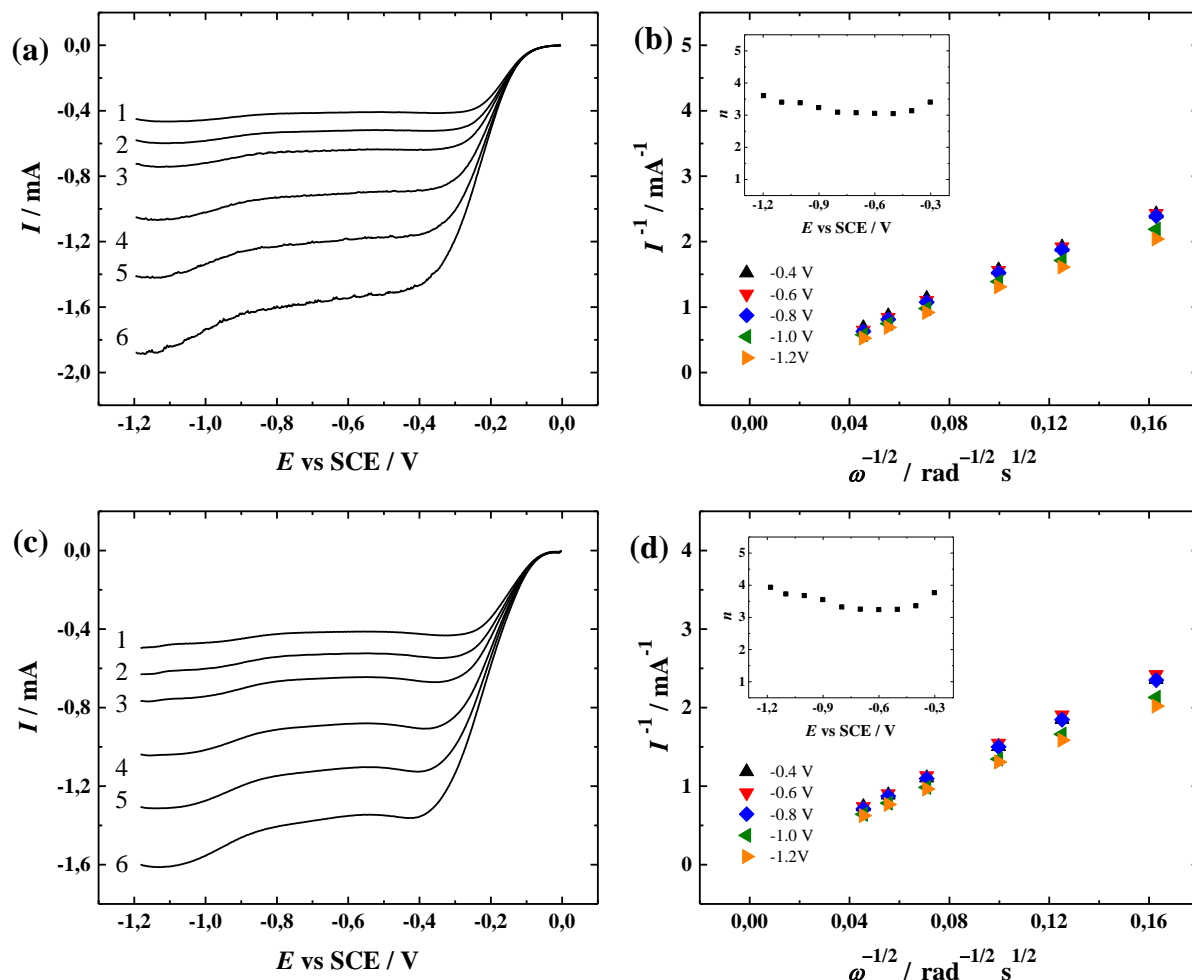
K-L sõltuvuste ekstrapoleerimisel näeme, et kõrgematel potentsiaalidel ($E > -1,0$ V) toimub hapniku redutseerumine segakineetika režiimis. Madalamatel potentsiaalidel -1,0 V ja -1,2 V on redutseerumisprotsess difusioonlimiteeritud, sest nagu joonistelt 9b ja d ning 10b ja d näha, toimub madalamatel potentsiaalidel (-1,2 kuni -1,0 V) ekstrapoleeritud K-L sõltuvuste lõikumine teljega nullpunktis ja seega nendel väärtustel kineetilise voolu komponent puudub.



Joonis 8. Fe/Co-CNF-900, Fe/Co-CNF-A900, Fe/Co/IL-CNF-800, Fe/Co/IL-CNF-A800 materjalidega kaetud GC elektroodidel registreeritud (a) tsüklilised voltamperogrammid, (b) lineaarlaotusega voltamperogrammid ja (c) hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad pöörleva ketaselektroodi meetodil (a) Ar-küllastatud või (b, c) O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses, (a, b) $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, (c) $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ja $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

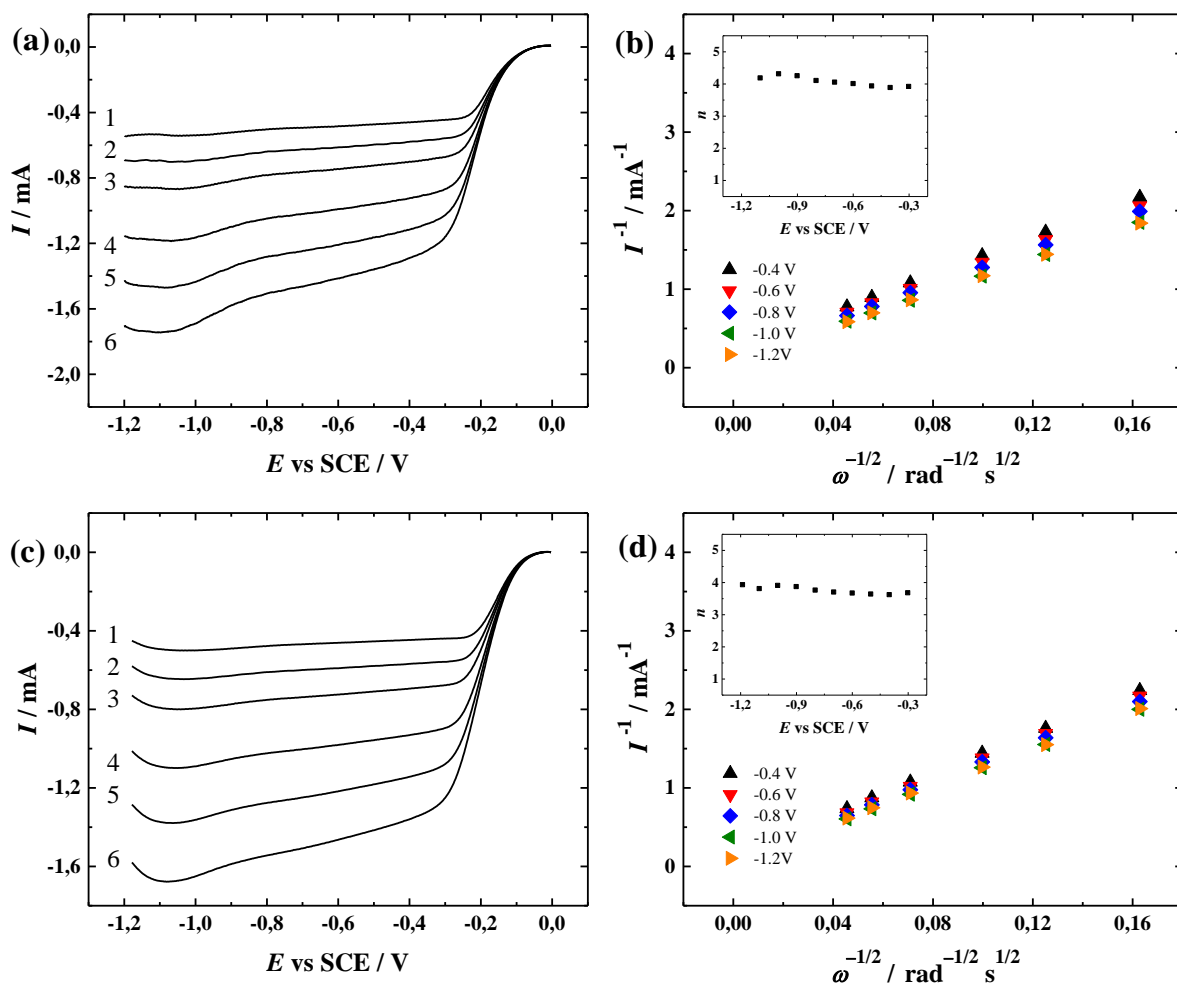
Kui üleminevate elektronide arv oleks kogu uuritud potentsiaalivahemikus $n = 4$, siis tekib saaduseks hapniku redutseerumisel vesi ja tegemist on $4 e^-$ redutseerumisega (1a). Kui n on 3 ja 4 vahel, siis tekib saaduseks hapniku redutseerumisel algselt vesinikperoksiid ja siis redutseerub osa peroksiidi edasi veeks ning siis on tegemist $2 + 2 e^-$ redutseerumisega (2a + 3a). Jooniste 9b ja 9d sisse paigutatud jooniseid vaadates näeme, et happetöötlus materjalile Fe/Co-CNF-900 on üleminevate elektronide arvu muutnud $4e^-$ lähemale, siiski mõlemal materjalil toimub $2 + 2 e^-$ redutseerumine. Jooniste 10b ja 10d sisemisi jooniseid vaadates näeme, et nii enne kui ka pärast Fe/Co/IL-CNF-800 materjali happetöötlust on vastavate elektroodide üleminevate elektronide arv omavahel sarnaselt $4e^-$ juures. Saadud tulemustest võib järeldada, et ionvedelikku sisaldav materjal ei pruugi anda vaheetapina vesinikperoksiidi

ja kulgeda otsese $4e^-$ teed (1a). Samas võib n väärtuse järgi ORR kulgeda ka $2 + 2e^-$ teel (2a + 3a) nii, et peaaegu kogu peroksiid redutseeritakse veeks.



Joonis 9. (a, c) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad materjalidel (a) Fe/Co-CNF-900, (c) Fe/Co-CNF-A900 mõõdetuna RDE meetodil O_2 -küllastatud 0,1 M KOH lahuses, $\omega = (1) 360$, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100, (6) 4600 p min $^{-1}$. (b, d) Polarisatsioonikõveratest saadud K-L sõltuvused materjalidel (b) Fe/Co-CNF-900, (d) Fe/Co-CNF-A900. (b, d) Sisemistel joonistel on välja toodud üleminevate elektronide arvu (n) sõltuvus potentsiaalst.

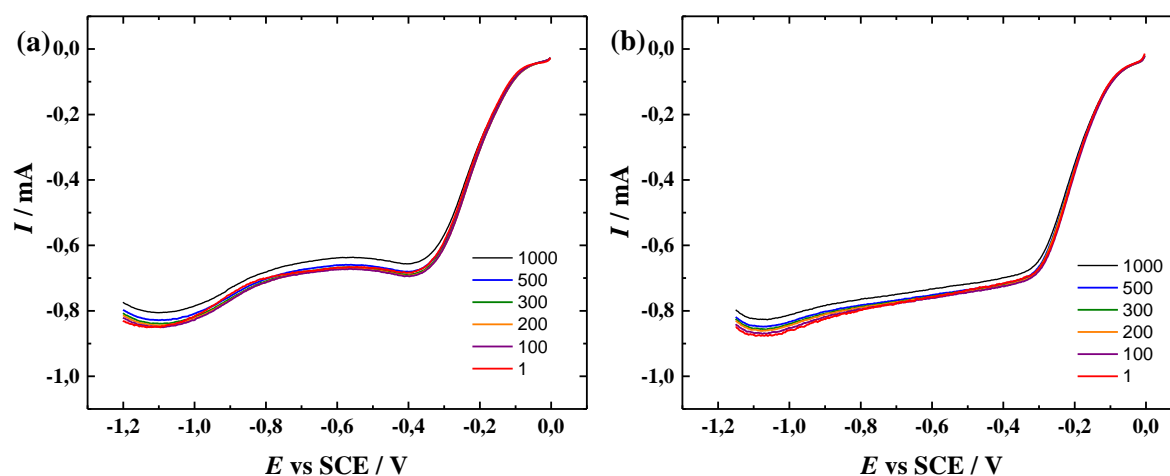
Stabiilsustest teostati $E_{1/2}$ väärtuse järgi kõige aktiivsematele ionvedelikuta (Fe/Co-CNF-A900, joonis 11a) ja ionvedelikuga (Fe/Co/IL-CNF-A800, joonis 11b) materjalidele, et näha katalüsaatormaterjalide pikaajalist stabiilsust ORRi elektrokatalüüsil. Stabiilsustest teostati O_2 -küllastatud 0,1 M KOH lahuses, sarnaselt Mooste jt [28] publikatsioonile. RDE polarisatsioonikõverad registreeritud pöörlemiskiirusel 960 p min $^{-1}$ iga 100 CV tsükli järel kokku 1000 tsükli jooksul. Jooniseid 11a ja b vaadates on näha, et mõlemal materjalil on lainealuspotsentsiaal muutumatu ka peale 1000 tsükli. Mõlemal materjalil olid küllaltki sarnased stabiilsused ning näitavad suhteliselt head elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumiseks 0,1 M KOH lahuses ka peale stabiilsustesti.



Joonis 10. (a, c) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad materjalidel (a) Fe/Co/IL-CNF-800, (c) Fe/Co/IL-CNF-A800 mõõdetuna RDE meetodil O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses, $\omega = (1) 360$, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100, (6) 4600 p min⁻¹. (b, d) Polarisatsioonikõveratest saadud K-L sõltuvused materjalidel (b) Fe/Co/IL-CNF-800, (d) Fe/Co/IL-CNF-A800. (b, d) Sisemistel joonistel on välja toodud üleminevate elektronide arvu (n) sõltuvus potentsiaalst.

Elektrokatalüütiliselt aktiivse ORRi katalüsaatormaterjali ei iseloomustata ainult ühe omaduse karakteriseerimisega. See on tingitud sellest, et katalüsaatormaterjali elektrokatalüütilised omadused sõltuvad erinevatest ORRi aktiivsusele mõju avaldavatest teguritest. Näiteks ei saa üheselt järeldada, et katalüsaatormaterjali aktiivsus sõltub ainult CV meetodil mõõdetud elektrokeemilise pindala väärtustest. Lisaks võivad olulist rolli mängida materjali aktiivsete omaduste juures S_{BET} väärtus, I_D/I_G suhe, siirdemetalli sisaldus XPS järgi, pinnamorfoloogia, pooride suurusjaotus, metall-Nx tsentrid ja püridiinse lämmastiku sisaldus [10,17,29]. Aluselises keskkonnas osutus happes töödeldud ionvedelikku sisaldav katalüsaatormaterjal Fe/Co/IL-CNF-A800 kõige aktiivsemaks $E_{1/2}$ väärtuse järgi. Elektrokatalüütiline ORRi aktiivsus võib võrreldes teiste uuritud materjalidega peamiselt tuleneda katalüsaatori koostises

olevatest metall-Nx tseentritest. Tabelist 2 XPS mõõtmise tulemusi analüüsidest näeb, et katalüsaatormaterjalil Fe/Co/IL-CNF-A800 olid metall-Nx tseentrid kõige kõrgema suhtelise sisaldusega (13,0 %). Oluline tegur võib olla ka püridiinse lämmastiku suhteline sisaldus [11]. Samas tabelist 2 näeme, et katalüsaatoril Fe/Co/IL-CNF-800 oli lämmastiku kogu hulk ja püridiinse lämmastiku suhteline kogus suurem kui tema happetöödeldud versioonil Fe/Co/IL-CNF-A800. Tabelit 4 vaadates saab siiski järeldada, et $E_{1/2}$ on positiivsem katalüsaatoril Fe/Co/IL-CNF-A800, mis tähendab et happetöötuse abil on katalüsaator muutunud aktiivsemaks $E_{1/2}$ väärtuse järgi. Seega võib käesolevast järeldada XPS andmete põhjal, et metall-Nx tseentritesse kuuluv lämmastik võib olla märkimisväärselt olulisem ORRi elektrokatalüüsi $E_{1/2}$ väärtuse suhtes võrreldes püridiinse lämmastikuga. Lisaks on kirjanduse põhjal teada, et lämmastiku koguhulk XPS järgi ei ole otseses sõltuvuses ORRi aktiivsusega kuna kõrget aktiivsust on näidanud ka süsiniknanomaterjalid, mille koostises on ainult 0,5 at.% lämmastikku [30]. Samas saadi käesolevas töös Fe/Co/IL-CNF-800 katalüsaatori puhul kõige positiivsem E_{onset} (-0,05 V), mis võib olla seotud nii suurima püridiinse lämmastiku suhtelise sisalduse kui ka kõrgeima S_{BET} ($272 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) väärtusega.



Joonis 11. Stabiilsustest katalüsaatormaterjalidega (a) Fe/Co-CNF-A900 ja (b) Fe/Co/IL-CNF-A800 O_2 -küllastatud 0,1 M KOH lahuses. RDE polarisatsioonikõverad pöörlemiskiirusel 960 p min^{-1} on registreeritud pärast 1, 100, 200, 300, 500 ja 1000 tsüklit.

Lisaks tuleks välja tuua asjaolu, et kõige positiivsemate E_{onset} ja $E_{1/2}$ väärtustega materjalide korral (Fe/Co/IL-CNF-800 ja Fe/Co/IL-CNF-A800) oli süsinikkiu koostisesse lisatud ka ionivedelik, mis võib soodustada ORRi elektrokatalüüsi aktiivsust vastavalt Mooste jt 2020 töös saadud AEMFC tulemustele [17]. Seega tasuks käesolevas töös valmistatud materjale võrdluse eesmärgil samuti testida AEMFC katoodekatalüsaatorina.

KOKKUVÕTE

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti hapniku elektroredutseerumist Fe ja Co sisaldavatel elektrokedratud süsinikkiududel põhinevatel katalüsaatormaterjalidel aluselises keskkonnas. Elektrokedratud PAN polümeeril põhinevasse ühte materjali olid sisse viidud siirdemetallid Co ja Fe ning teise materjali lisaks veel ka poorimoodustajana ionvedelik. Materjalid pürolüüsi 800, 900 ja 1000 °C juures inertgaasi keskkonnas. Saadud katalüsaatoritel uuriti hapniku redutseerumist 0,1 M KOH lahuses. Kõige aktiivsem ionvedelikuta materjal pürolüüsi 900 °C juures (Fe/Co-CNF-900) ja ionvedelikuga katalüsaator oli pürolüüsitud 800 °C juures (Fe/Co/IL-CNF-800). Ionvedelikuga valmistatud materjalil oli võrreldes ionvedelikuta katalüsaatoriga näha positiivset efekti, st hapniku redutseerumisel üleminevate elektronide arv oli lähemal neljale, mis tagab soositud reaktsioonitee kütuseelemendi katoodil. Mõlemat materjali töödeldi lisaks ka HNO₃ ja H₂SO₄ vesilahuses ning seejärel pürolüüsi teist korda. Happes töödeldud ja töötlemata materjalidel hapniku redutseerumise andmete võrdlusel selgus, et katalüsaatorid olid muutunud aktiivsemaks ennekõike $E_{1/2}$ väärtuste järgi. Kõige aktiivsemaks materjaliks aluselises keskkonnas $E_{1/2}$ järgi (-0,19 V) osutus happes töödeldud ionvedelikku sisaldav katalüsaatormaterjal Fe/Co/IL-CNF-A800. Samas saadi kõige positiivsem E_{onset} (-0,05 V) vastaval happes töötlemata materjalil (Fe/Co/IL-CNF-800). Lisaks testiti ka $E_{1/2}$ järgi kõige aktiivsema ionvedelikuga ja ionvedelikuta katalüsaatorite (Fe/Co/IL-CNF-A800 ja Fe/Co-CNF-A900) stabiilsust 1000 potentsiaalitsükli vältel 0,1 M KOH lahuses ning mõlemad materjalid näitasid head vastupidavust. Kõrge hapniku redutseerumise aktiivsuse selgitamiseks uuriti materjalide pinnamorfoloogiat, koostist ja struktuuri erinevate füüsikaliste meetoditega. Kõige olulisemateks põhjusteks Fe/Co/IL-CNF-800 ja Fe/Co/IL-CNF-A800 materjalide kõrgele elektrokatalüütilisele aktiivsusele leiti olevat metall-Nx tsentritesse kuuluva ja püridiinse lämmastiku sisaldus XPS andmete järgi ning ionvedeliku lisamine kiudmaterjali koostisesse, mis omakorda tagas ionvedelikuga katalüsaatoritel kõrgemad S_{BET} väärtused.

Vastavalt käesoleva töös saadud tulemustele pakuvad elektrokatalüütiliselt aktiivseimad materjalid Fe/Co-CNF-A900, Fe/Co/IL-CNF-800 ja Fe/Co-CNF-A800 huvi edasi testimiseks katoodkatalüsaatorina AEMFC seadmes.

SUMMARY

Oxygen electroreduction on Fe and Co containing electrospun carbon nanofibre-based catalysts

Andri Sokka

In this work, the electrochemical oxygen reduction reaction (ORR) was studied on Fe- and Co-containing carbonised PAN fibre-based materials with and without an ionic liquid additive in 0.1 M KOH solution. Catalysts were prepared via pyrolysis at 800, 900 and 1000 °C in N₂ atmosphere. The most active catalyst without ionic liquid was pyrolysed at 900 °C (Fe/Co-CNF-900) and catalyst with ionic liquid was pyrolysed at 800 °C (Fe/Co/IL-CNF-800). Catalyst material with ionic liquid (Fe/Co/IL-CNF-800) catalysed the ORR process proceeding *via* desired 4e⁻ pathway. Both catalyst materials (Fe/Co-CNF-900 and Fe/Co/IL-CNF-800) were additionally treated in an acid solution and pyrolysed for the second time. Both catalysts had more positive $E_{1/2}$ values after the treatment in an acid solution. The most active catalyst material in present work according to the $E_{1/2}$ value (-0.19 V) was the Fe/Co/IL-CNF-A800. While, the most positive E_{onset} (-0.05 V) was observed for untreated Fe/Co/IL-CNF-800. Both acid-treated catalysts (Fe/Co/IL-CNF-A800 ja Fe/Co-CNF-A900) were chosen to carry out stability tests for 1000 potential cycles in 0.1 M KOH. The stability test showed that the catalyst materials had good long-term durability. To explain the high activity of the materials toward the electrochemical oxygen reduction reaction, a thorough physical characterisation of the catalysts surface morphology, structure and elemental composition was carried out. It was found that the higher ORR activity of Fe/Co/IL-CNF-800 and Fe/Co/IL-CNF-A800 catalysts could originate from nitrogen in metal-N_x species and in pyridinic form. Remarkably, the addition of ionic liquid as porogen was proposed to be one of the reasons behind the good ORR performance as higher S_{BET} values were observed for the catalysts with the ionic liquid additive. The most active catalysts materials, Fe/Co-CNF-A900, Fe/Co-CNF-800 and Fe/Co/IL-CNF-A800, studied in this work are interesting for testing as cathode catalysts in anion-exchange membrane fuel cell (AEMFC).

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] B. C. H. Steele, *Material Science and Engineering: The Enabling Technology for the Commercialisation of Fuel Cell Systems*, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1053.
- [2] Z. Liang, H. Zheng, R. Cao, *Importance of Electrocatalyst Morphology for the Oxygen Reduction Reaction*, *ChemElectroChem* 6 (2019) 2600.
- [3] P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, W. I. F. David, N. P. Brandon, *Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future*, *Energy Policy* 36 (2008) 4356.
- [4] A. Barhoum, K. Pal, H. Rahier, H. Uludag, I. S. Kim, M. Bechelany, *Nanofibers as new-generation materials: From spinning and nano-spinning fabrication techniques to emerging applications*, *Appl. Mater. Today* 17 (2019) 1.
- [5] N. Bhardwaj and S. C. Kundu, *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique*, *Biotechnol. Adv.* 28 (2010) 325.
- [6] Q. Liu, J. Zhu, L. Zhang, Y. Qiu, *Recent advances in energy materials by electrospinning*, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 1825.
- [7] D. Pisignano (Ed.), *Polymer Nanofibers*, The Royal Society of Chemistry, 2013, pp. 1-427.
- [8] X. Shi, W. Zhou, D. Ma, Q. Ma, D. Bridges, *Electrospinning of Nanofibers and Their Applications for Energy Devices*, *J. Nanomater.* (2015) 140716.
- [9] L. Osmieri, *Transition Metal–Nitrogen–Carbon (M–N–C) Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. Insights on Synthesis and Performance in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, *ChemEngineering* 3 (2019) 16.
- [10] M. Mooste, E. Kibena-Põldsepp, V. Vassiljeva, M. Merisalu, M. Kook, A. Treshchalov, V. Kisand, M. Uibu, A. Krumme, V. Sammelselg, K. Tammeveski, *Electrocatalysts for oxygen reduction reaction based on electrospun polyacrylonitrile, styrene–acrylonitrile copolymer and carbon nanotube composite fibres*, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 11618.
- [11] A. Sarapuu, E. Kibena-Põldsepp, M. Borghei, K. Tammeveski, *Electrocatalysis of oxygen reduction on heteroatom-doped nanocarbons and transition metal-nitrogen-carbon catalysts for alkaline membrane fuel cells*, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 776.
- [12] Y. M. Zhao, G. Q. Yu, F. F. Wang, P. J. Wei, J. G. Liu, *Bioinspired Transition-Metal*

- Complexes as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *Chem. - A Eur. J.* 25 (2019) 3726.
- [13] X. Peng, T. J. Omasta, E. Magliocca, L. Wang, J. R. Varcoe, W. E. Mustain, Nitrogen-doped Carbon – CoO_x Nanohybrids : A Precious Metal Free Cathode that Exceeds 1.0 W cm⁻² Peak Power and 100 h Life in Anion- Exchange Membrane Fuel Cells, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58 (2019) 1046.
- [14] W. E. Mustain, Understanding how high-performance anion exchange membrane fuel cells were achieved: Component, interfacial, and cell-level factors, *Curr. Opin. Electrochem.* 12 (2018) 233.
- [15] Y. Yang, H. Q. Peng, Y. Xiong, Q. H. Li, J. T. Lu, L. Xiao, F. J. DiSalvo, L. Zhuang, H. D. Abruna, High-Loading Composition-Tolerant Co-Mn Spinel Oxides with Performance beyond 1 W/cm² in Alkaline Polymer Electrolyte Fuel Cells, *ACS Energy Lett.* 4 (2019) 1251.
- [16] C. Wang, Q. Li, J. Guo, Y. Ren, J. Zhang, F. Yan, Metal-containing Ionic Liquid/Polyacrylonitrile-derived Carbon Nanofibers for Oxygen Reduction Reaction and Flexible Zn–Air Battery, *Chem. - An Asian J.* 14 (2019) 2008.
- [17] M. Mooste, E. Kibena-Pöldsepp, V. Vassiljeva, A. Kikas, M. Käärrik, J. Kozlova, V. Kisand, M. Külaviir, S. Cavaliere, J. Leis, A. Krumme, V. Sammelseg, S. Holdcroft, K. Tammeveski, Electrospun Polyacrylonitrile-Derived Co or Fe Containing Nanofibre Catalysts for Oxygen Reduction Reaction at the Alkaline Membrane Fuel Cell Cathode, *ChemCatChem*, In press, online from 20.06.2020, <https://doi.org/10.1002/cctc.202000658>
- [18] M. Rauf, J. W. Wang, P. Zhang, W. Iqbal, J. Qu, Y. Li, Non-precious nanostructured materials by electrospinning and their applications for oxygen reduction in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* 408 (2018) 1.
- [19] S. Uhm, B. Jeong, J. Lee, A facile route for preparation of non-noble CNF cathode catalysts in alkaline ethanol fuel cells, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 9186.
- [20] C. Liu, J. Wang, J. Li, J. Liu, C. Wang, X. Sun, J. Shen, W. Han, L. Wang, Electrospun ZIF-based hierarchical carbon fiber as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 1211.
- [21] C. Alegre, E. Modica, A. Di Blasi, O. Di Blasi, C. Busacca, M. Ferraro, A.S. Arico, V.

- Antonucci, V. Baglio, NiCo-loaded carbon nanofibers obtained by electrospinning: Bifunctional behavior as air electrodes, *Renew. Energy* 125 (2018) 250.
- [22] Q. Liu, S. Cao, Y. Fu, Y. Guo, Y. Qiu, Trimetallic FeCoNi–N/C nanofibers with high electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction in sulfuric acid solution, *J. Electroanal. Chem.* 813 (2018) 52.
- [23] Z. Deng, Q. Yi, G. Li, Y. Chen, X. Yang, H. Nie, NiCo-doped C-N nano-composites for cathodic catalysts of Zn-air batteries in neutral media, *Electrochim. Acta* 279 (2018) 1.
- [24] C. Li, M. Wu, R. Liu, High-performance bifunctional oxygen electrocatalysts for zinc-air batteries over mesoporous Fe/Co-N-C nanofibers with embedding FeCo alloy nanoparticles, *Appl. Catal. B Environ.* 244 (2019) 150.
- [25] J. Xiang, J. Li, X. Zhang, Q. Ye, X. Shen, Magnetic carbon nanofibers containing uniformly dispersed Fe/Co/Ni nanoparticles as stable and high-performance electromagnetic wave absorbers, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014)16905.
- [26] M. Kim, D-H. Nam, H-Y. Park, C. Kwon, K. Eom, S. Yoo, J. Jang, H-J. Kim, E. Cho, H. Kwon, Cobalt-carbon nanofibers as an efficient support-free catalyst for oxygen reduction reaction with a systematic study of active site formation, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 14284.
- [27] S. Thomas, R. Thomas, A. Zachariah (Eds.), *Micro and Nano Technologies*, Elsevier, 2017, pp. 313–337.
- [28] M. Mooste, E. Kibena-Põldsepp, L. Matisen, M. Merisalu, M. Kook, V. Kisand, V. Vassiljeva, A. Krumme, V. Sammelseg, K. Tammeveski, Oxygen Reduction on Catalysts Prepared by Pyrolysis of Electrospun Styrene–Acrylonitrile Copolymer and Multi-walled Carbon Nanotube Composite Fibres, *Catal. Lett.* 148 (2018) 1815.
- [29] T. Canuto de Almeida e Silva, M. Mooste, E. Kibena-Põldsepp, L. Matisen, M. Merisalu, M. Kook, V. Sammelseg, K. Tammeveski, M. Wilhelm, K. Rezwan, Polymer-derived Co/Ni-SiOC(N) ceramic electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 854.
- [30] M. Borghei, P. Kanninen, M. Lundahl, T. Susi, J. Sainio, I. Anoshkin, A. Nasibulin, T. Kallio, K. Tammeveski, E. Kauppinen, V. Ruiz, High oxygen reduction activity of few-walled carbon nanotubes with low nitrogen content, *Appl. Catal. B Environ.* 158–159 (2014) 233.

TÄNUAVALDUS

Sooviks tänada oma juhendajaid Marek Moostet ja Kaido Tammeveskit lõputöö professionaalse juhendamise eest. Lisaks tänan veel Jekaterina Kozlovat SEM-EDX analüüsi teostamise eest, Arvo Kikast XPS analüüsi teostamise eest, Maike Käärikut BET eripinna mõõtmise eest, Aleksei Treštšalovit Ramani spektroskoopia mõõtmise eest, Jaan Aruvälja XRD analüüsi eest ja Päärn Paiste MP-AES analüüsi eest. Tänan kõiki laborikaaslast abivalmiduse ja meeldiva töökeskkonna loomise eest.

LIHTLITSENTS

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Andri Sokka,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Hapniku elektroredutseerumine Fe ja Co sisaldavatel elektrokedratud süsinikkiududel põhinevatel katalüsaatormaterjalidel“,

mille juhendajad on Marek Mooste ja Kaido Tammeveski,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

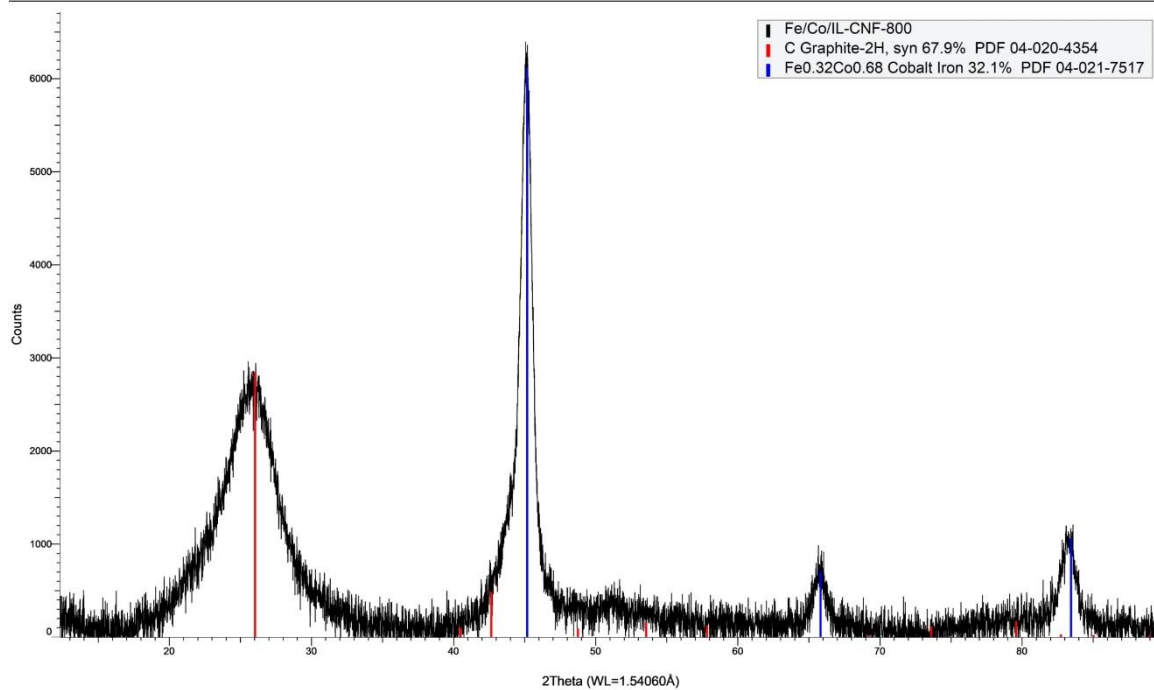
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Andri Sokka

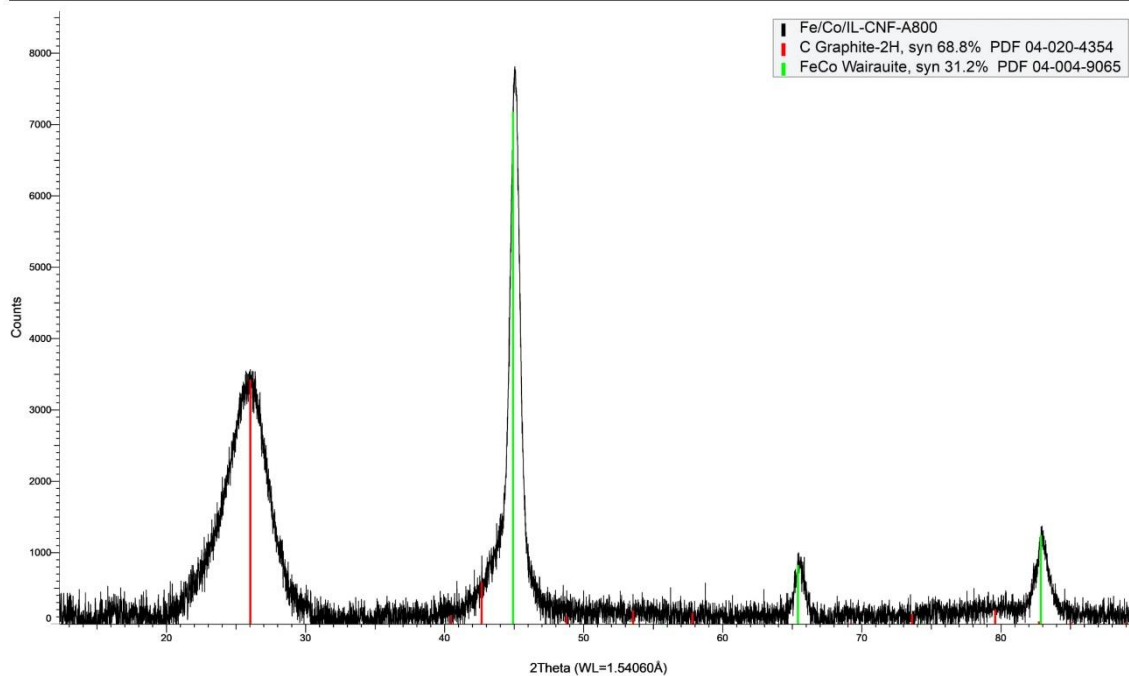
17.08.2020

LISAD

Fe/Co/IL-CNF-800

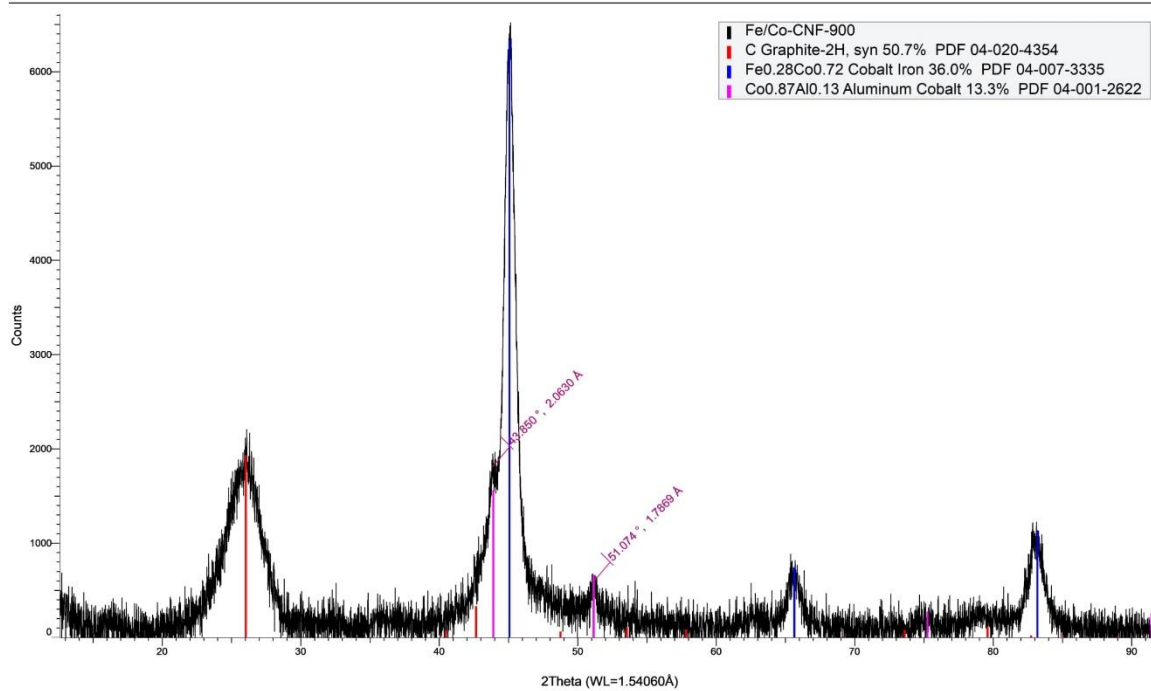


Fe/Co/IL-CNF-A800

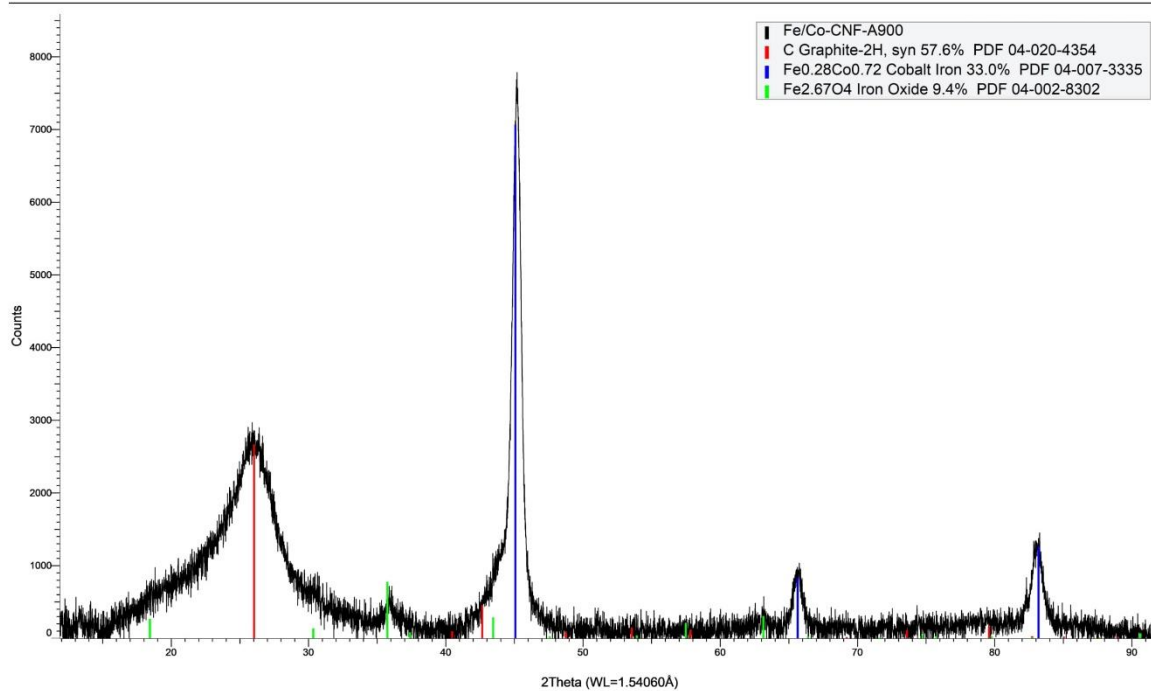


Joonis L-1: Materjalide difraktsioonipildid: Fe/Co/IL-CNF-800 ja Fe/Co/IL-CNF-A800.

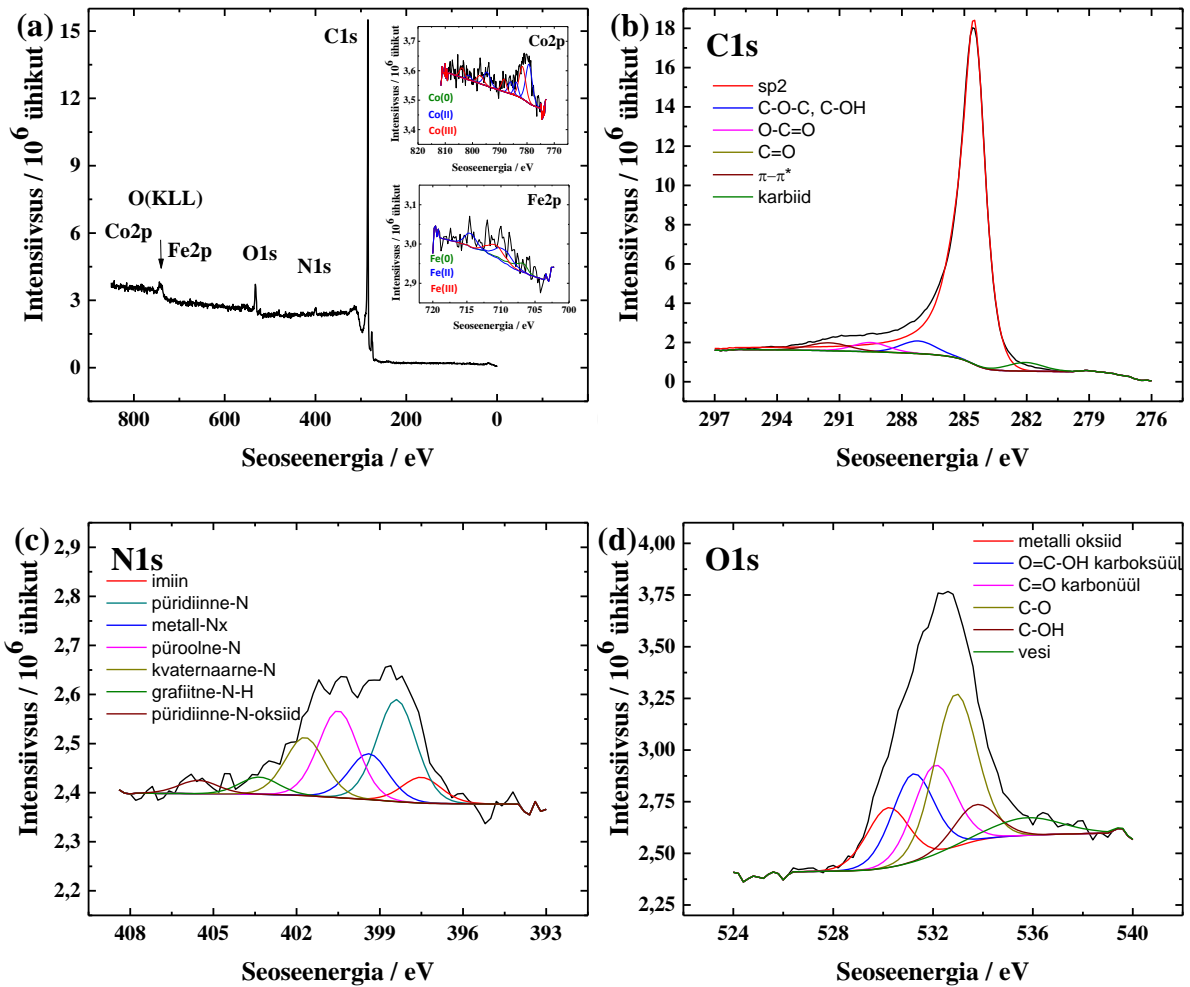
Fe/Co-CNF-900



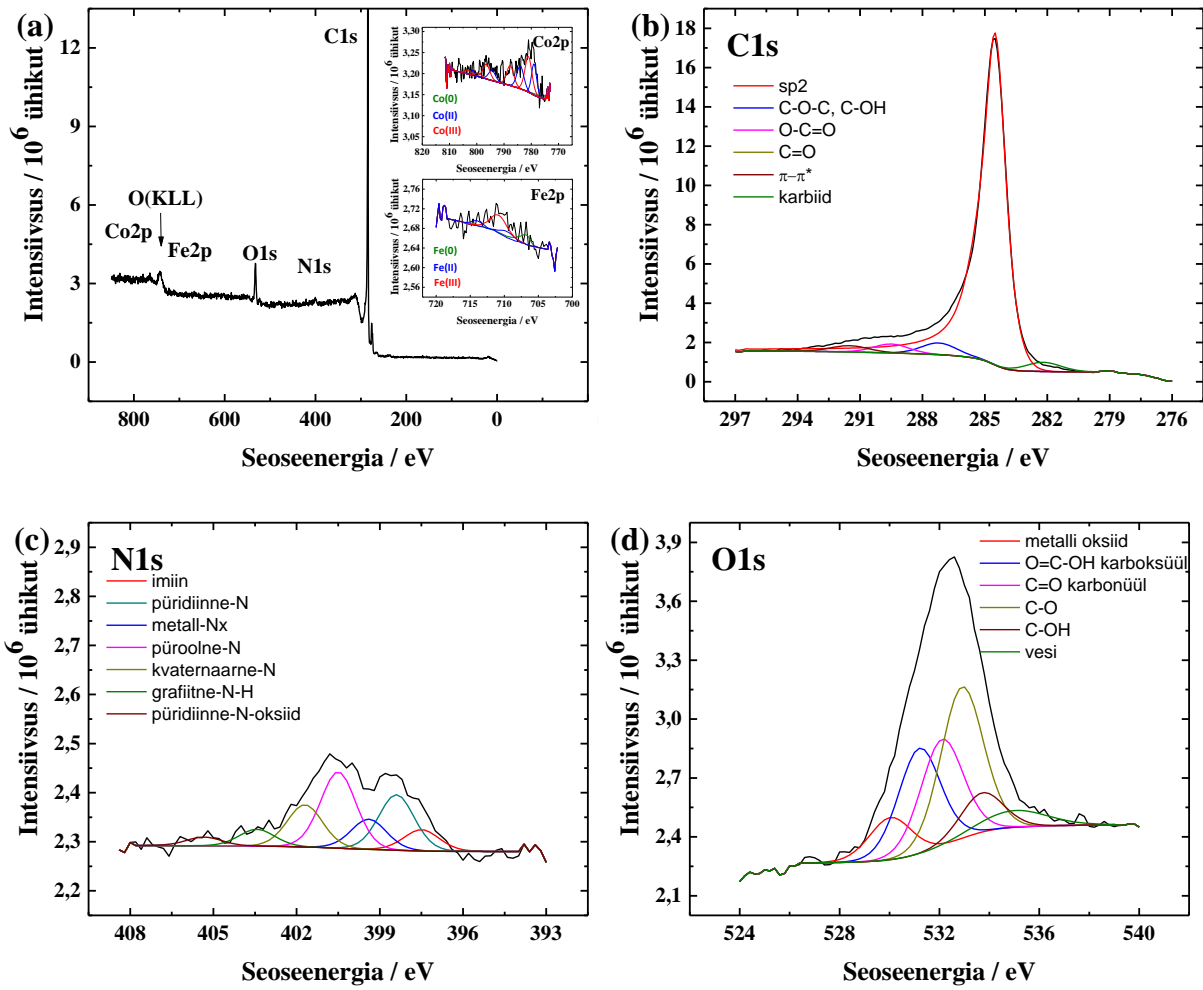
Fe/Co-CNF-A900



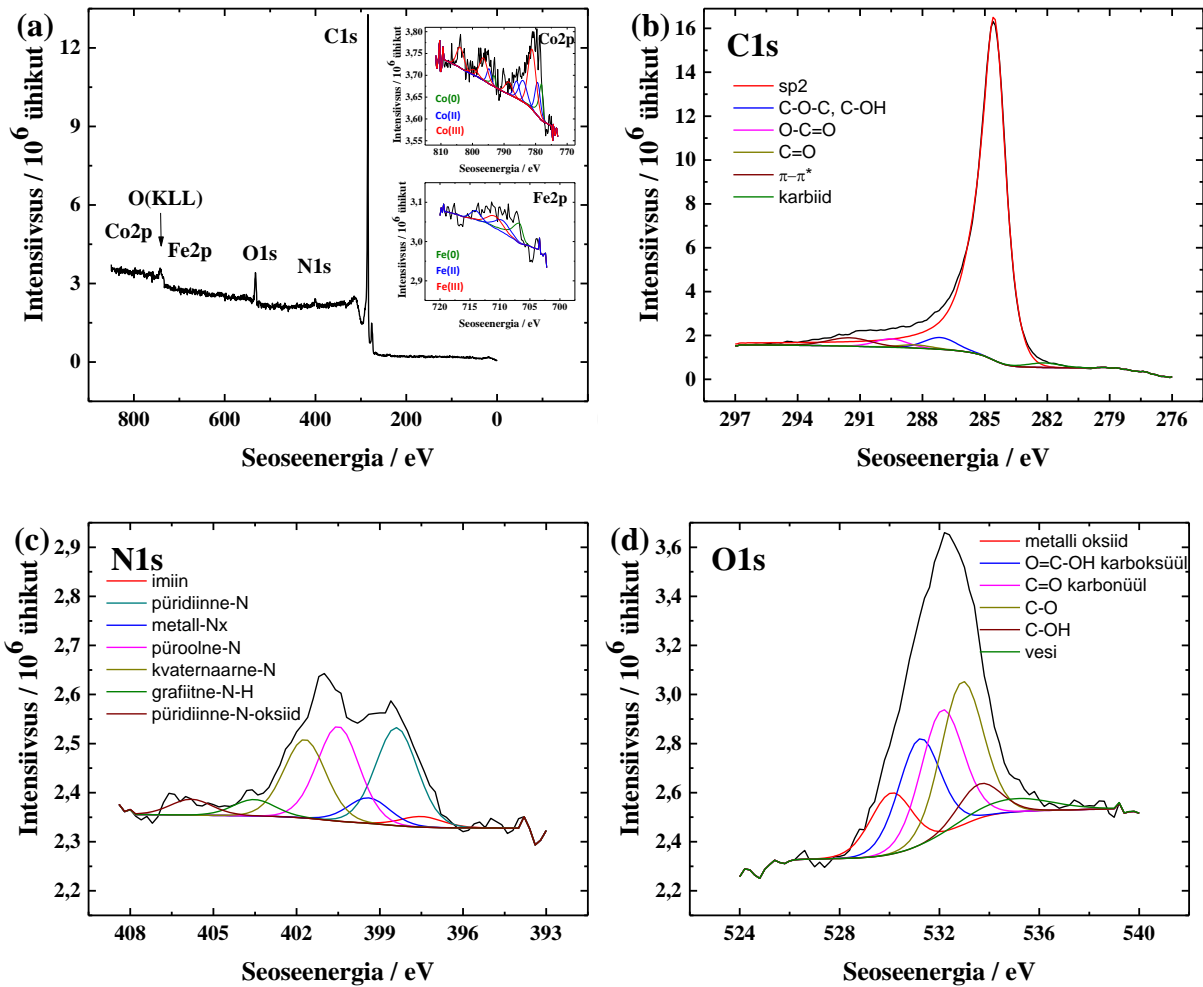
Joonis L-2: Materjalide difraktsioonipildid: Fe/Co-CNF-900 ja Fe/Co-CNF-A900.



Joonis L-3. XPS meetodil mõõdetud katalüsaatormaterjali Fe/Co/IL-CNF-A800 (a) ülevaatespekter ja kõrglahutuspektrid (a) Fe2p, Co2p, (b) C1s, (c) N1s ja (d) O1s piirkonnas.



Joonis L-4. XPS meetodil mõõdetud katalüsaatormaterjali Fe/Co-CNF-900 (a) ülevaatespekter ja kõrglahutuspektrid (a) Fe2p, Co2p, (b) C1s, (c) N1s ja (d) O1s piirkonnas.



Joonis L-5. XPS meetodil mõõdetud katalüsaatormaterjali Fe/Co-CNF-A900 (a) ülevaatespekter ja kõrglahutusspektrid (a) Fe2p, Co2p, (b) C1s, (c) N1s ja (d) O1s piirkonnas.