

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Füüsika instituut

Joel Indrek Martin Laanemäe

**Hapniku redutseerumine rehvipurust sünteesitud süsinik- ja
mitteväärismetall-katalüsaatormaterjalidel aluselises keskkonnas**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Juhendajad: Rutha Jäger, PhD
Patrick Teppor, MSc

Tartu 2021

Infoleht

Hapniku redutseerumine rehvipurust sünteesitud süsinik- ja mitteväärismetall-katalüsaatormaterjalidel aluselises keskkonnas

Töös uuriti rehvipurust valmistatud süsinikmaterjali C(rehv) ja selle põhjal märg- ja kuiv sünteesi meetodidel sünteesitud mitteväärismetalli (NPGM) sisaldavate katalüsaatormaterjalide hapniku redutseerumise reaktsiooni (ORR-i) aktiivsust aluselises vesilahuses (0,1 M KOH). Materjalide sünteesiks kasutati lähteainetena C(rehv), Fe või Co soola ja 2,2'-bipüridiini. Kõiki materjale karakteriseeriti HR-SEM, SEM-EDX, N₂ sorptsioonanalüüsi, tsüklilise voltamperomeetria ja pöörleva ketaselektroodi meetoditel. Sünteesitud materjalid olid ebahomogeense morfoloogiaga ja suhteliselt väikese poorsuse ning eripinnaga ($S_{\text{BET}} = 92$ kuni $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Kui C(rehv) oli ORR-i suhtes väheaktiivne, siis NPGM materjalid olid oluliselt parema aktiivsusega. Töö tulemusena leiti, et rehvipurust sünteesitud süsinikmaterjalist on võimalik sünteesida aktiivseid NPGM katalüsaatormaterjale.

Märksõnad: rehvipurust sünteesitud süsinikmaterjal, vanarehv, ORR, NPGM katalüsaatormaterjalid, märgsüntees, kuiv süntees

CERCS klassifikatsioon: P401, elektrokeemia

Oxygen reduction reaction on waste tire derived carbon material and synthesized non-platinum group metal catalysts in alkaline solution

A carbon material was made from waste tire granules, which was used to synthesize non-platinum group metal (NPGM) catalysts via dry ball-milling and wet synthesis methods with Fe or Co salts and 2,2'-bipyridine. These materials were characterized using HR-SEM, SEM-EDX and N₂ sorption analysis methods as well as with the rotating disk electrode method and cyclic voltammetry in alkaline solution (0,1 M KOH). All materials exhibited a heterogeneous morphology as well as low porosity and low specific surface area ($S_{\text{BET}} = 92$ to $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Although the carbon support itself did not show significant activity toward the oxygen reduction reaction (ORR), the modified NPGM materials had a considerably higher activity. It was shown that active NPGM catalysts could be synthesized from waste tire derived carbon materials.

Keywords: Waste tire derived carbon, end-of-life-tires, ORR, NPGM catalysts, wet synthesis, dry ball-milling

CERCS classification: P401, electrochemistry

Sisukord

Infoleht.....	2
Sissejuhatus.....	4
1. Kirjanduse ülevaade	6
1.1. Pöörleva ketaselektroodi meetod	6
1.2. Tsükliline voltamperomeetria	9
1.3. Mitteväärismetall-katalüsaatorid	10
1.4. ORR süsinikmaterjalidel ja NPGM katalüsaatormaterjalidel aluselises lahuses 13	
2. Eksperimentaalne osa	15
2.1. Süsinikmaterjali süntees	15
2.2. Mitteväärismetall-katalüsaatorite süntees	15
2.3. Katalüsaatori suspensiooni valmistamine ja eksperimendi ettevalmistus.....	17
2.4. Mõõtmiste metoodika.....	18
2.5. Füüsilised uurimismeetodid.....	18
2.5.1. HR-SEM ja SEM-EDX.....	18
2.5.2. N ₂ sorptsioonanalüüs	19
3. Tulemused ja arutelu	20
3.1. HR-SEM ja SEM-EDX	20
3.2. N ₂ sorptsioonanalüüs.....	23
3.3. Hapniku redutseerumine rehvipurust sünteesitud süsinikmaterjalil ja NPGM katalüsaatormaterjalidel.....	25
Kokkuvõte.....	33
Summary.....	34
Tänuavaldused	35
Kasutatud kirjandus	36

Sissejuhatus

Vesinik omab lähitulevikus olulist rolli energeetikasektoris. Kui pool sajandit tagasi nähti vesinikku energia salvestamise vahendina küll perspektiivika, ent kaugel tuleviku tehnoloogiana, siis täna on tegemist tõsiseltvõetava ja kiiresti areneva valdkonnaga. Kliimaneutraalsuse saavutamiseks on mitmed riigid, näiteks Jaapan [1], Saksamaa [2] ja Prantsusmaa [3], koostanud riiklikud ja rahvusvahelised kavad vesinikutehnoloogia rakendamiseks, millesse on Saksamaa ja Prantsusmaa plaaninud investeerida lähiaastatel sadu miljoneid eurosid. Euroopa Liit on välja töötanud Euroopa rohelepp, mille raames on liikmesriigid võtnud kohustuse saavutada kliimaneutraalsus aastaks 2050 [4]. Roheleppes on olulisel kohal taastuvenergiaga toodetud roheline vesinik, mistõttu koostati 2020. aasta suvel eraldiseisev Euroopa Liidu vesinikustrateegia [5].

Lisaks sellele, et Eesti on Euroopa Liidu liikmesriigina seadnud sihiks kliimaneutraalsuse saavutamise, on Eesti liitunud ka Pariisi kliimakokkuleppega [6]. Kokkulepetes seatud eesmärkideni jõudmiseks on Eesti riigi eelarvestrateegias 2022-2025 vesiniku tarneahela pilootprojektiks ette nähtud investeeringuid suurusjärgus 50 miljonit eurot [7]. Vesinikus näevad suurt potentsiaali ka mitmed Eesti ettevõtted nagu Elcogen, Operail, Alexela, Tallinna Sadam ja Auve Tech, kes on hakanud arendama ja rakendama vesinikul põhinevaid tehnoloogiaid [8].

Üheks tähtsamaks vesinikutehnoloogia kõrgefektiivseks seadmeks on madaltemperatuurised kütuseelemendid, mille hulka kuuluvad prooton- ja anioonvahetus-membraaniga kütuseelemendid. Kütuseelementidega saab toota vesinikust elektrienergiat ning selle protsessi kõrvalproduktideks on soojus ja puhas vesi. Madaltemperatuurseid kütuseelemente kasutatakse autotööstuses, kus kõige aktiivsemalt on vesinikautosid tootnud Toyota ja Hyundai ning lähiajal plaanivad prototüüpe esitleda BMW ja Volvo [9]. Kütuseelementidega autodel on suur potentsiaal lahendada suuremate linnade atmosfääri reostuse probleeme. Näiteks vähenes 2020. aasta märtsis COVID-19 meetmete tõttu autode hulk Madridi ja Barcelona tänavatel 75%, mis põhjustas NO₂ kontsentratsiooni hüppelise vähenemise nende linnade atmosfääris (üle 50%) [10]. Kasutades rohelist vesinikku ja kütuseelemente sise põlemismootorite asemel, saab oluliselt vähendada kasvuhoonegaaside teket.

Kuna kütuseelemendi katoodil toimuv hapniku redutseerumise reaktsioon (*oxygen reduction reaction* – ORR) on aeglane, siis vajab see efektiivset katalüsaatorit. Selleks on laialt levinud Pt-katalüsaatorid, kuid Pt on haruldane ja kallis metall, mistõttu uuritakse võimalusi Pt

koguse vähendamiseks katalüsaatormaterjalides või uut tüüpi alternatiivsete katalüsaatormaterjalide sünteesiks. Üheks võimaluseks on mitteväärismetalli (*non-platinum group metal* – NPGM) sisaldavate katalüsaatormaterjalide kasutamine kütuseelemendis. Sellist tüüpi katalüsaatormaterjali kasutamine vähendab oluliselt kütuseelemendi maksumust [11–19].

NPGM katalüsaatormaterjalide sünteesimiseks on mitmeid variante, milleks üks on siirdemetalli (nt Fe või Co) soola, lämmastikuallika ja süsinikalusmaterjali pürolüüs kõrgel temperatuuril. Katalüsaatormaterjali omadused sõltuvad suuresti kasutatavast süsinikmaterjalist, mistõttu on tähelepanu pööratud erinevate süsinikuallikate uurimisele [20–22]. Siin töös kasutatakse süsinikalusmaterjali sünteesiks rehvipuru. Vanarehvid on maailmas suureks probleemiks, kuna neid tekib pidevalt juurde ja nende taaskasutamise võimalused on piiratud – enamik vanarehve põletatakse ära või kasutatakse dreanaaži- ja täitematerjalidena [23]. Igal aastal tekib ainuüksi Eestis ligikaudu 12 000 tonni vanarehve [24] ja näiteks Tartust Raadi lennuväljalt 2020. aasta lõpus likvideeritud vanarehvidest enamused müüdi Soome energia tootmiseks [25]. Kuigi varasemalt on uuritud vanade rehvide pürolüüsi erinevatel tingimustel ja saadud materjalide kasutamist erinevail otstarbeil [26–30], siis rehvipurust sünteesitud süsinikmaterjali rakendamist NPGM katalüsaatorite sünteesiks on vähe uuritud.

Töö eesmärk oli sünteesida rehvipurust süsinikmaterjal ning selle alusel NPGM katalüsaatormaterjalid, kasutades koobalti või raua soola ja lämmastikuallikana 2,2'-bipüridiini. Sünteesiti 4 erinevat NPGM katalüsaatormaterjali, kasutades kahte sünteesimeetodit. Saadud materjalide hapniku redutseerumisreaktsiooni kineetikat uuriti pöörleva ketaselektroodi ja tsüklilise voltamperomeetria meetoditel aluselises vesilahuses. Lisaks elektrokeemilisele karakteriseerimisele teostati ka materjalide füüsikaline karakteriseerimine (HR-SEM, SEM-EDX ja N₂-sorptsiooni meetodil). Töö laiemaks eesmärgiks oli uurida, kas vanarehve saab vääridada, sünteesides nendest mitteväärismetall-katalüsaatormaterjale.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1. Pöörleva ketaselektroodi meetod

Pöörleva ketaselektroodi meetodit (*Rotating Disk Electrode* – RDE) kasutades on võimalik uurida reaktsiooni mehhanismi ja kineetikat. Elektrolüüdi lahuses pannakse rotaatori abil pöörlema silindrikujuline klaassüsinikust, grafiidist, kullast või platinast elektrod, mille pinnale on kantud uuritav materjal ja mida ümbritseb külgedelt isolaatormaterjal (nt Teflon) [31].

Elektrolüüdi lahuses liiguvad aineosakesed kolmel viisil: difusiooni, konvektsiooni ja migratsiooni teel. Ioonide migratsioon toimub ainult laetud osakeste puhul elektriväljas, seega neutraalsele O₂ molekulile elektriväljad mõju ei avalda ning ionide migratsiooni võib jätta arvestamata. Elektroodi pöörlemise käigus hakkab elektrolüüt liikuma tsentrifugaaljõu toimel elektroodi keskpunktist eemale risti elektroodi pöörlemisteljega. Samal ajal toimub ka elektrolüüdi liikumine lahuse seest elektroodi poole piki elektroodi pöörlemistelge. Tekib lahuse liikumine (konvektsioon), mille kiirus sõltub elektroodi pöörlemiskiirusest. Elektroodi pinna lähedal liigub lahus aeglaselt ning mida kaugemal elektrodist, seda kiiremini liigub elektrolüüt. Mingist kaugusest alates on lahuse voolukiirus konstantne ning seda kihti, mis jääb konstantse kiirusega liikuva lahuse ja elektroodi vahele, nimetatakse difusioonikihtiks, mille paksus δ_0 sõltub elektroodi pöörlemiskiirusest. Mida kiiremini elektrod pöörleb, seda kiiremini liigub lahus ning seda õhem on difusioonikiht. Difusioonikihi paksust saab määrata valemiga [31]:

$$\delta_0 \approx D_0^{\frac{1}{3}} \vartheta^{\frac{1}{6}} y^{\frac{1}{2}} v_y^{-\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

kus D_0 (cm² s⁻¹) on hapniku difusioonikoefitsient lahuses, ϑ (cm² s⁻¹) on lahuse kinemaatilise viskoossus, y on kaugus elektroodi pinnast (cm) ning v_y on lahuse liikumise kiirus piki elektroodi pöörlemistelge (cm s⁻¹). Lähenedes elektroodi pinnale, suureneb difusiooni osakaal massiülekandes ja seega lahuses vaadeldavas punktis hapniku kontsentratsioon väheneb. Faraday elektrolüüsiseaduse ja difusioonikiiruse avaldise alusel saab avaldada difusioonivoolutiheduse [31]:

$$j = nFD_0 \frac{C_0^0 - C_0^s}{\delta_0}, \quad (2)$$

kus j on difusioonivoolutihedus (A m⁻²), n on reaktsioonis üleminevate elektronide arv, F on Faraday konstant (C mol⁻¹) ja C_0^0 ja C_0^s on vastavalt hapniku kontsentratsioon lahuses ja elektroodi pinnal (mol cm⁻³). Difusioonivoolutiheduse väärtus on maksimaalne, kui C_0^s läheneb nullile ja sel juhul võib reaktsioonivalemi (2) kirjutada [31]:

$$j_d = nFD_0 \frac{C_0^0}{\delta_0}, \quad (3)$$

kus j_d tähistab suurimat võimalikku difusioonivoolutihedust ehk piirilist difusioonivoolutihedust ($A \cdot m^{-2}$). Lahuse liikumise kiirust piki elektroodi pöörlemistelge v_x saab avaldada valemiga [31]:

$$v_x = -0,51\omega^{\frac{3}{2}}\vartheta^{-\frac{1}{2}}x^2, \quad (4)$$

kus ω on elektroodi pöörlemiskiirus ($rad \cdot s^{-1}$) ja x on kaugus elektroodist (cm). Hapniku kontsentratsiooni C_0 muutust ajas t (s) difusiooni tõttu saab avaldada Fick'i II seaduse kohaselt [22,31]:

$$\left(\frac{\partial C_0}{\partial t}\right)_{\text{difusioon}} = D_0 \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} \quad (5)$$

Hapniku kontsentratsiooni muutust ajas konvektsiooni tõttu saab avaldada [22,31]:

$$\left(\frac{\partial C_0}{\partial t}\right)_{\text{konvektsioon}} = v_x \frac{\partial C_0}{\partial x} \quad (6)$$

Kui elektrood on statsionaarses olekus, siis O_2 kontsentratsioon on elektroodi pinnal null ja elektroodi lähedal lahuses konstantne. Sellest tulenevalt on kontsentratsiooni muudud difusiooni ja konvektsiooni tõttu võrdsed [31]:

$$\left(\frac{\partial C_0}{\partial t}\right)_{\text{konvektsioon}} = \left(\frac{\partial C_0}{\partial t}\right)_{\text{difusioon}} \quad (7)$$

seega [31]

$$D_0 \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} = v_x \frac{\partial C_0}{\partial x} \quad (8)$$

Asendades saadud valemis (8) v_x valemiga (4), saadakse [31]:

$$\frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} = -\frac{0,51}{D_0\omega^{-\frac{3}{2}}\vartheta^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\partial C_0}{\partial x}\right) \quad (9)$$

Kui võrrandi (9) puhul võtta piirtingimus kaugusel $x = 0$, siis saadakse võrrand [31]:

$$\left(\frac{\partial C_0}{\partial x}\right)_{x=0} = 1,1193C_0^0 \left(\frac{3D_0\omega^{-\frac{3}{2}}\vartheta^{\frac{1}{2}}}{0,51}\right)^{-\frac{1}{3}} \quad (10)$$

Kui asendada võrrand (10) difusioonivoolutiheduse valemisse (2), on tulemuseks Levichi võrrand ehk piirilise difusioonivoolutiheduse võrrand [31]:

$$j_d = 0,62 n F D_0^{\frac{2}{3}} \omega^{\frac{1}{2}} \vartheta^{-\frac{1}{6}} C_0^0 \quad (11)$$

Levichi võrrand kehtib olukorras, kus reaktsiooni kiirust limiteerib massiülekanne. Sellisel juhul on sõltuvus difusioonivoolutiheduse j_d ja elektroodi pöörlemiskiiruse ruutjuure $\omega^{1/2}$ vahel

lineaarne. j_d , $\omega^{1/2}$ lineaarse sõltuvuse tõusu väärtusest saab arvutada teisi Levichi võrrandi parameetreid (nt n , D_0 , ϑ või C_0^0) [31]. Kui massiülekanne on kiire, siis limiteerib reaktsiooni kiirust laenguülekanne protsess ja summaarne voolutihedus, mida RDE meetodil mõõdetakse, on kirjeldatav Koutecký-Levichi võrrandiga [22]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (12)$$

kus j on summaarne voolutihedus, j_k on kineetiline voolutihedus (laenguülekanne protsessist). Valemis toodud koefitsent B võimaldab lihtsustada nii Levichi kui ka Koutecký-Levichi valemit ning on defineeritud järgnevalt:

$$B = n F D_0^{2/3} \vartheta^{-1/6} C_0^0 \quad (13)$$

Kineetiline voolutihedus j_k on kirjeldatav võrrandiga (14):

$$j_k = n F k C_0^0 \quad (14)$$

kus k on heterogeense laenguülekanne protsessi kiiruskonstant (cm s^{-1}) [22]. Katoodsuunalise protsessi korral on j_k võimalik avaldada Butler-Volmeri võrrandiga [22]:

$$j_k = j_0 e^{-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \quad (15)$$

kus j_0 tähistab vahetusvoolutihedust (reaktsiooni tasakaaluolekus), α on ülekandekoefitsient ja η on reaktsiooni ülepinge. Reaktsiooni ülepinge η ehk potentsiaali nihe tasakaaluolekust avaldub [22]:

$$\eta = E - E_t \quad (16)$$

kus E on elektroodi potentsiaal ja E_t on elektroodi tasakaalupotentsiaal.

Koutecký-Levichi võrrandist tuleneva j^{-1} , $\omega^{-1/2}$ lineaarse sõltuvuse vabaliikmest saab arvutada j_k väärtuse ja sõltuvuse tõusust saab arvutada erinevate elektrookeemiliste parameetrite väärtusi (n , D_0 , ν või C_0^0). Teostades mõõtmisi erinevatel elektroodi potentsiaalidel E ja leides iga E korral j_k väärtuse, saab koostada E , $\ln j_k$ sõltuvuse. Juhul kui E , $\ln j_k$ sõltuvus on lineaarne, on selle sõltuvuse tõusust võimalik arvutada üleminevate elektronide arvu n või ülekandekoefitsiendi α väärtust ning vabaliikmest j_0 väärtuse. [31]

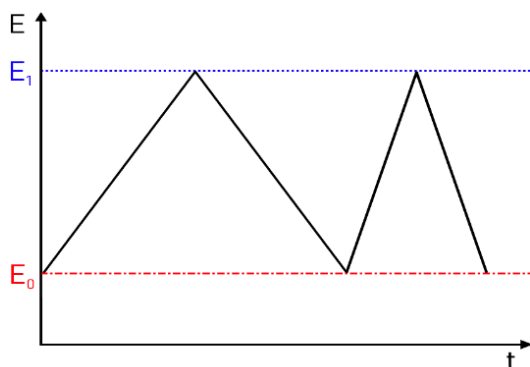
Ülepinge η ja voolutiheduse j vahelist seost kirjeldab empiiriline nn Tafeli võrrand:

$$\eta = a + b \log j \quad (17)$$

kus a ja b on katseliselt leitud konstandid [32]. Mida suurem on Tafeli võrrandi tõus, seda kiiremini suureneb ülepinge voolutiheduse suurenedes. Tafeli tõusu ühik on mV dec^{-1} ehk vajalik ülepinge, et suurendada reaktsiooni kiirust kümme korda. ORR-i korral saadakse tavaliselt kaks tõusu väärtust: -60 mV dec^{-1} ja -120 mV dec^{-1} . Esimese puhul adsorbeerub hapnik elektroodi pinnale Temkini isotermi järgi, teise puhul Langmuiri isotermi järgi. [22]

1.2. Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria (inglise keeles *cyclic voltammetry* – CV) on meetod, millega saab uurida elektrokeemiliste reaktsioonide redoksomadusi. Kolmeelektroodses süsteemis tekitatakse töö- ja abielektroodi vahel pinge ning mõõdetakse nende vahelist voolutugevust. Töö- ja võrdluselektroodi vahel mõõdetakse elektroodi potentsiaali väärtuseid. CV käigus muudetakse tööelektroodi potentsiaali lineaarselt algpotentsiaalilt E_0 kuni potentsiaalini E_1 , mis võib olla suurem või väiksem kui E_0 , ning siis tagasi algpotentsiaalile. Potentsiaali muutmine algväärtuselt lõppväärtuseni ning seejärel tagasi algväärtuseni on üks mõõtmistsükkel. Joonisel 1 on toodud näide kahest tsüklis erinevatel elektroodi potentsiaali laotuskiirustel. Laotuskiirus on potentsiaali muutumise kiirus ajas. [22]



Joonis 1. Tööelektroodi potentsiaali muutmine ajas algpotentsiaalilt E_0 lõppvõrdlusele E_1 ja tagasi. Kujutatud on kaks järjestikust tsüklit kahel erineval laotuskiirusel.

Mõõdetud elektroodi potentsiaali ja voolutugevuse sõltuvust kujutatakse graafiliselt voltamperogrammna. Potentsiaali rakendamisel tööelektroodile võimaldab elektroodi pinnal elektrokeemilistel reaktsioonidel kulgeda, millest sõltub mõõdetav voolutugevus töö- ja abielektroodi vahel. Potentsiaali muutmisel reaktsioon algul kiireneb, mida on näha voltamperogrammil voolutugevuse tõusuna. Teatud hetkel võib potentsiaali muutmisel tekkida olukord, kus elektronvahetus toimub kiiremini kui hapnikku jõuab elektroodi pinnale difundeeruda. Sellisel juhul elektroodi pinnal hapniku kontsentratsioon langeb, reaktsioon aeglustub ja voltamperogrammil on näha voolutugevuse langust. Sellised voolutugevuse tõusud ja langused moodustavad voltamperogrammile iseloomulikud piigid, mille abil saab kirjeldada redoksreaktsiooni.

Pöörduva reaktsiooni korral saab piigile vastavat voolutihedust arvutada Randles-Ševčik'i valemi abil [22,33]:

$$j_p = 2,69 * (10^5) n^{\frac{3}{2}} D_0^{\frac{1}{2}} C_0^s v^{\frac{1}{2}}, \quad (18)$$

kus j_p on voolutihedus piigi potentsiaalil ja v on elektroodi potentsiaali laotuskiirus ($V s^{-1}$). Kui j_p , $v^{\frac{1}{2}}$ sõltuvus on lineaarne, siis on protsess difusioonilimeeritud [22,33].

1.3. Mitteväärismetall-katalüsaatorid

Kütuseelementides on katoodil toimuv ORR aeglane, mistõttu reaktsiooni kiirendamiseks kasutatakse enamasti Pt sisaldavat katalüsaatorit (Pt sisaldus materjalis 40...60%). Kuna Pt on kallis ja maailmas leidub seda väheses koguses, siis on uuritud võimalusi, kuidas plaatina sisaldavaid katalüsaatormaterjale asendada odavamate, ent aktiivsete materjalidega. Üheks võimaluseks on kasutada NPGM katalüsaatoreid, millest kõige paremaid tulemusi on andnud siirdemetalli (nt Fe ja Co) ja lämmastikuga modifitseeritud süsinikmaterjalid. [11–19,34,35]

NPGM katalüsaatormaterjale on uuritud rohkem kui pool sajandit. 1960. aastatel leiti, et Co-ftalotsüaniin töötab ORR-i katalüsaatorina [36]. Pärast seda avastust kasutati veel kümnekond aastat NPGM katalüsaatoritena Me-N₄ (nt Co-N₄ ja Fe-N₄) makrotsüklilisi kelaate nii süsinikalusel kui ka süsinikaluseta, kuid need ei osutunud siiski piisavalt aktiivseteks [37]. 1970. aastatel tehti oluline avastus, et NPGM materjalide stabiilsust ja ORR-i aktiivsust suurendab süsinikalusmaterjali ja Me-N₄ pürolüüs inertgaasis 800...900 °C juures [38]. Avastus ajendas põhjalikke arutelusid ning prooviti leida seletust, miks Me-N₄ kelaatide ja süsinikalusmaterjali segu pürolüüs suurendas materjalide ORR-i aktiivsust. Tänapäevaks on erinevates koolkondades toetust leidnud van Veeni, Yeageri ja Wiesneri mudelid [37]:

- 1) van Veen pakkus välja, et pürolüüsi käigus makrotsüklid ei hävine. Lämmastikuühend modifitseerub, jättes alles **Me-N₄** sidemed, mis toimivad ORR-is aktiivtsentrina. [39]
- 2) Yeager jt arvasid, et Me-N₄ hävineb juba 400 °C juures ja metalliioonid adsorbeeruvad pürolüüsi käigus tekkinud N aatomitele, moodustades **C-N_x-Me** aktiivtsentreid. [40]
- 3) Wiesner arvas, et metalliioon ORR-is ei osale, vaid aitab süsinikmaterjalile adsorbeerunud Me-N₄ kelaadil kõrgel temperatuuril laguneda ja moodustada aktiivtsentritena N aatomeid sisaldavaid süsinikühendeid **C-N_x**. [41]

Kokkuvõtvalt saab eristada kahte koolkonda – kas metalliioon osaleb ORR-is (van Veen ja Yeager) või mitte (Wiesner).

Aja jooksul on loobutud Me-N₄ kelaatide kasutamisest ja selle asemel on hakatud kasutama metallisoolasid ja teisi lämmastikuallikaid, mis on odavamad ja annavad rohkem võimalusi lähteainete valikul [42]. Sellega oli pandud alus üldisele “retseptile”, mida tänapäeval palju kasutatakse: lähteaineteks on metallisool, lämmastikuallikas ja süsinikalusmaterjal, mille segu pürolüüsitakse, et moodustuksid aktiivtsentrid [37]. Lisaks nn märgsünteesile [12,14,19] on hakatud eelistama nn kuivsünteesi ehk lähteainete kuiva töötlust kuulveskis, millele järgneb pürolüüs [12,43,44]. Kuivsüntees kuulveskis on tunduvalt lihtsam protsess, mis hõlmab vähem etappe. Saadud materjalide aktiivsus ORR-i suhtes sõltub jahvatamise tingimustest [12,44].

Nii lähteainete valik kui ka nende kontsentratsioon mõjutavad NPGM katalüsaatorite aktiivsust. Mitteväärismetallidest kasutatakse enim Fe ja Co, kuna on leitud, et need metallid omavad sobivaid elektrokeemilisi omadusi [11–19,26,34,44–46]. On leitud, et katalüsaatori aktiivsus suureneb Fe sisalduse suurenemisel kuni kindla massiprotsendini sõltuvalt kasutatavast lämmastikuallikast [47]. Kõrgematel kontsentratsioonidel moodustuvad Fe_3C ja metalliline Fe, mis ei ole aktiivsed ORR-i suhtes, ning edasine raua sisalduse suurendamine katalüsaatori ORR-i aktiivsust ei tõsta [48,49]. Tsükliliste lämmastikuühendite puhul oleneb optimaalne metalli hulk kasutatavast lämmastikuallikast. On leitud, et 1,10-fenantroliini jaoks 2% Fe massi järgi annab kõige aktiivsema materjali ORR-i suhtes [50], kuid kasutades lämmastikuallikana 2,4,6-tris(2-püridüül)-1,3,5-triasiini on parima tulemuse andnud katalüsaator, milles Fe osakaal on 5% [51]. Kuigi NPGM materjalidest on suurimat aktiivsust ORR-i suhtes näidanud just Fe sisaldavad katalüsaatorid, siis Co sisaldusega NPGM katalüsaatormaterjalid on stabiilsemad [18].

NPGM materjalide puhul on leitud, et lämmastiku kontsentratsiooni kasvades katalüsaatormaterjalis suureneb materjali ORR-i aktiivsus, mistõttu mängib lämmastikuallika hulk ja valik olulist rolli [45]. Enimlevinud lämmastikuallikad NPGM katalüsaatormaterjalide sünteesis on makrotsüklilised kompleksid (nt ftalotsüaniin või TMPP), orgaanilised ühendid (nt etüleendiamiin), lämmastikusisaldusega polümeerid (nt poliüakrülonitriil) ja gaasilised lähteained (nt NH_3 , CH_3CN) [45]. Kasutatavatest orgaanilistest ühenditest on omakorda levinud tsüklilised lämmastikuühendid. On leitud, et kuuetsükliliste lämmastikuühenditega sünteesitud materjalid on aktiivsemad ORR-i suhtes kui viietsüklilised lämmastikuühendid [11]. Väga head katalüütilist aktiivsust ORR-i suhtes on andnud süntees, milles on lämmastikuühendina kasutatud näiteks 2,2'-bipüridiini või 1,10-fenantroliini [12,14]. 2,2'-bipüridiin moodustab kergesti metalliioonidega komplekse ja on redoksreaktsioonides stabiilne [52]. Ka selles töös otsustati kasutada lämmastikuühendina 2,2'-bipüridiini, sest varasemad uuringud on tõestanud, et sel viisil on võimalik sünteesida ORR-i suhtes aktiivseid NPGM materjale [12,14].

Enimlevinud NPGM materjalid on sünteesitud nanopoorsetele süsinikalusmaterjalidele [45], kuna need võimaldavad dispergeerida aktiivtsentreid suurele pinnale, on hea juhtivusega ning tagavad hea lähteainete ja saaduste massitranspordi. Samuti on poorsed süsinikmaterjalid suhteliselt stabiilsed nii aluselistes kui happelistes keskkondades, mis võimaldab materjale uurida ja rakendada erinevates tingimustes [20]. Süsinikmaterjali omadused (sh morfoloogia, poorsus, eripind ja keemiline koostis) mõjutavad oluliselt sünteesitava NPGM katalüsaatormaterjali aktiivsust ORR-i suhtes ja hapniku massitranspordi kiirust [21]. Kuni 1990. aastateni kasutati madaltemperatuursete kütuseelementide süsinikalusmaterjalideks

peaaegu eranditult tahmasid (ingl k *carbon black*), nt Vulcan, ning aktiveeritud süsinikmaterjale [20,21]. Selleks, et saavutada veelgi parem stabiilsus ja elektrokeemiline aktiivsus, on kasutatud ka teisi süsinikmaterjale, nt erinevate nanostruktuuridega süsinikmaterjale (nt nanotorudega [53]), mesopoorseid süsinikmaterjale või süsinikaerogeele [21]. Nende süsinikmaterjalide eelis tahmade ees on kõrge eripind, suurepärane juhtivus ja keemiline stabiilsus ning võimaldavad paremat massitransporti ja seega suuremat katalüütilist aktiivsust [21,46]. Tartu Ülikooli keemia instituudi töögruppides on uuritud karbiididest (nt SiC, Mo₂C, TiC, WC jt) sünteesitud süsinikmaterjale, mille poorsust ja grafiitsete struktuuride osakaalu saab vastavalt vajadusele sünteesimeetodi ja lähteainete valikuga reguleerida ning mille eripind võib olla väga kõrge (2000 m² g⁻¹). [12–14,19,43,44,46]

Viimastel aastatel on hakatud tähelepanu pöörama vanarehvidele kui potentsiaalsele süsinikmaterjali allikale. Vanarehve tekib iga-aastaselt suurtes kogustes juurde, millest ligi 36% põletatakse energia saamise eesmärgil ära [54]. Vanarehvides leidub lisaks kummile (~70%) ka terast (5 kuni 30%) ja fiibreid (kuni 15%) [23]. Gnanaraj jt on uurinud võimalust kasutada rehvidest sünteesitud süsinikmaterjali liitiumioonakude anoodide materjalina [28]. Kang jt sünteesisid rehvipurust N-C tüüpi katalüsaatoreid ja uurisid nende ORR-i aktiivsust [30]. Passaponti jt on avaldanud artiklid, kus on uuritud rehivist pürolüüsitud süsinikalusmaterjalide füüsikalisi omadusi [27] ja sadestuse meetodil sünteesitud Co ja Cu katalüsaatormaterjalide ORR-i aktiivsust aluselises lahuses [26]. Lisaks on Pantea jt uurinud vanarehvide pürolüüsi tingimuste mõju süsinikmaterjali füüsikalistele omadustele (rehvide teraskomponent eemaldati pärast pürolüüsi) [29]. Kui varasemalt on uuritud töötlemata vanarehvidest sünteesitud süsinikmaterjale [26,28–30,55], siis siin töös kasutatakse süsinikalusmaterjali sünteesiks rehvipuru, millest on eemaldatud tase- ja fiibrijäägid. Samuti ei ole varem uuritud rehvipurust sünteesitud ja lämmastiku ning raua või koobaltiga modifitseeritud süsinikmaterjale.

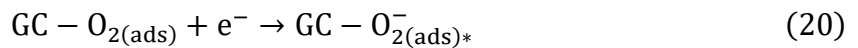
NPGM katalüsaatorite aktiivsust ORR-i suhtes mõjutab lisaks reagentide valikule ka pürolüüsi tingimused. Üldjuhul viiakse NPGM materjalide sünteesil läbi pürolüüs inertgaasi keskkonnas vahemikus 700...1000 °C. On teada, et tsükliliste N-ligandide puhul, nt 2,2'-bipüridiin, hävineb sellise pürolüüsi käigus molekuli struktuur osaliselt või täielikult, mille tulemusel katalüsaatori aktiivsus ORR-i suhtes paraneb [35]. Jahnke jt leidsid juba 1976. aastal, et kindlad NPGM katalüsaatormaterjalid omasid suurimat aktiivsust ORR-i suhtes ning suurimat stabiilsust, kui neid oli pürolüüsitud vastavalt 600°C ja 800...900 °C juures [56]. Uuemate teadustööde tulemusel on leitud, et aktiivseimaid materjale saadakse, kui pürolüüsi temperatuur on 800 °C [35,47,57]. Seetõttu otsustati ka selles töös materjale pürolüüsida inertgaasi (Ar) keskkonnas 800 °C juures.

1.4. ORR süsinikmaterjalidel ja NPGM katalüsaatormaterjalidel aluselises lahuses

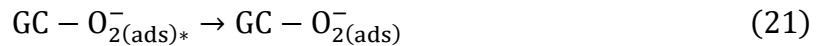
Hapniku redutseerumise reaktsiooni käigus redutseeritakse O₂ aluselises keskkonnas OH⁻ iooniks. Hapniku redutseerumine võib toimuda kahe ja/või nelja elektroni liitmisel. Lisaks on võimalik nn 2+2-elektronne reaktsioon, kus liidetakse elektrone kahes etapis.

Süsinikmaterjalidel, milleks võib olla grafiit, klaassüsinik, süsiniknanotorud, grafeen või erinevalt töödeldud süsinikmaterjalid, toimub ORR enamasti kahe-elektronse reaktsioonina. Klaassüsinikul (*glassy carbon* – GC) toimuvaid protsesse saab esitada järgnevalt [31].

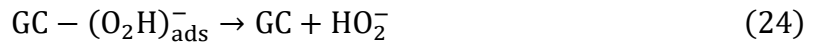
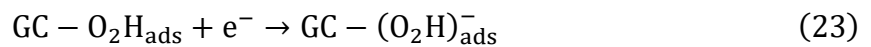
Esmalt adsorbeerub O₂ klaassüsiniku pinnale ja sellele liidetakse elektron:



Seejärel migreerub O₂⁻ aktiivtsentri juurde, mis võimaldab sellel reageerida veemolekuliga:

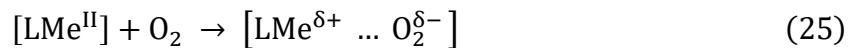


GC pinnal moodustunud O₂H_{ads} ühendile liidetakse teine elektron ja vesinikperoksiidioon desorbeerub lahusesse:

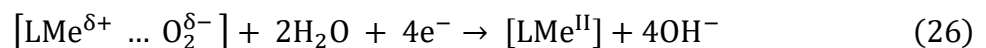


Reaktsioonis (20) ja (21) on tärniga tähistatud inertne superoksiidiioon O_{2(ads)}⁻. Ilma tärnita O_{2(ads)}⁻ tähistab iooni, mis on migreerunud aktiivtsentri juurde, kus see saab edasi reageerida. Kui lahuse pH > 10, siis sõltub kogu protsessi kiirus reaktsioonist (22), kui pH < 10, siis sõltub kiirus reaktsioonist (21). [31]

Kui klaassüsinikul toimub enamasti kahe-elektronne reaktsioon, siis mitteväärismetall-katalüsaatoritel eelistatakse nelja-elektronseid ja nn 2+2-elektronseid reaktsioone. Sel juhul adsorbeerub hapnik esmalt katalüsaatori metallitsentri (Me) [31]:



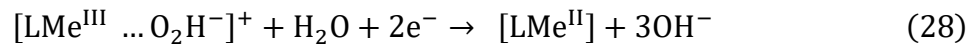
Seejärel võib toimuda nn otsene 4-elektronne reaktsioon, kus kaks veemolekuli ja 4 elektroni redutseerivad adsorbeerunud O₂ molekuli [31]:



või kahe-elektronne reaktsioon, kus O₂ molekul redutseeritakse O₂H⁻ iooniks [31]:

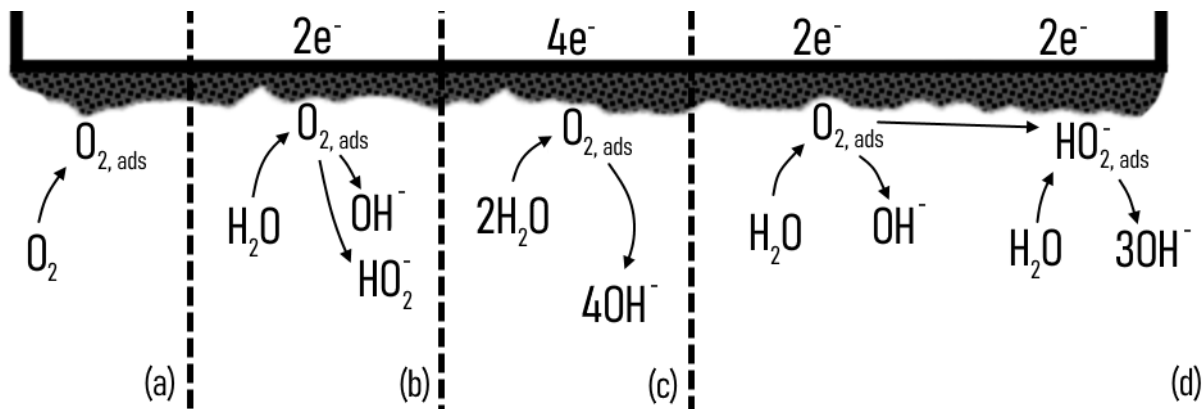


Reaktsiooni (27) järel võib O_2H^- ioon desorbeeruda lahusesse, kuid võib ka edasi redutseeruda, moodustades OH^- iooni. Sellist kaheetapilist hapniku redutseerumise reaktsiooni nimetatakse 2+2-elektronseks reaktsiooniks [31]:



Reaktsioonides (25)-(28) tähistatakse metalli ja lämmastikuallika kompleksi kui LMe.

Joonis 2 kujutab skemaatiliselt aluselises keskkonnas (a) hapniku adsorbeerumist elektroodi pinnale, (b) kahe-elektronset reaktsiooni, mille käigus tekib vesinikperoksiidioon, (c) nelja-elektronset hapniku redutseerumise protsessi ning (d) 2+2-elektronset protsessi. Nii kahe-elektronse kui ka 2+2-elektronse protsessi tulemusel tekib vesinikperoksiidioon, kuid esimesel juhul ioon desorbeerub, teisel reageerib edasi OH^- iooniks. Kuna vesinikperoksiidioon kahjustab kütuseelemendis membraani ja teisi komponente vähendades seega kütuseelemendi võimsust ja stabiilsust, üritatakse selle teket vältida [26,58,59].



Joonis 2. Võimalikud hapniku redutseerumise reaktsioonid katalüsaatori pinnal, kus (a) hapnik adsorbeerub katalüsaatori pinnale (võrrand (25)), (b) toimub kahe-elektronne reaktsioon (võrrand (27)), (c) toimub otsene nelja-elektronne reaktsioon (võrrand (26)), ja (d) toimub nn 2+2-elektronne reaktsioon (võrrandid (27) ja (28)).

2. Eksperimentaalne osa

2.1. Süsinikmaterjali süntees

Kui varasemalt on sünteesitud süsinikmaterjale töötlemata vanarehvidest [26,28–30,55], siis siin töös kasutatakse süsinikalusmaterjali sünteesiks rehvipuru, millest on eemaldatud terase- ja fiibrijäägid (graanulite läbimõõt 0,8...3,0 mm, Imdex A/S, Taani). Süsinikmaterjali sünteesil lähtuti kirjanduses toodud meetodist [28] ning rehvipuru pürolüüsi kvartsalusel toruahjus (Carbolite). Toruahju temperatuuri tõsteti kiirusel 2 °C min⁻¹ kuni temperatuurini 1000 °C. Pürolüüs toimus argooni keskkonnas kolm tundi (ahju temperatuur 1000 °C, gaasi voolukiirus 145 ml min⁻¹). Pürolüüsi saagis oli 36,8%, mis on väga sarnane kirjanduses toodud tulemustega [29,30,55]. Rehvide pürolüüsi tulemusena tekkiv tahke faas koosneb põhiliselt rehvides lisandina kasutatud tahmast ja erinevatest oksiididest ning saagis jääbki enamasti 40% juurde [55]. Pärast pürolüüsi koosnes materjal suurtest osakestest, mistõttu otsustati seda jahvatada kuulveskis ZrO₂ kuulidega (5 tk, d = 20 mm; 2x15 min, 400 p min⁻¹). Suurte osakeste teket rehvipuru pürolüüsil on ka varasemalt täheldatud [28]. Edaspidi tähistatakse töös sünteesitud süsinikmaterjali **C(rehv)**.

2.2. Mitteväärismetall-katalüsaatorite süntees

NPGM katalüsaatormaterjalide sünteesimiseks kasutati süsinikalusmaterjalina rehvipurust pürolüüsitud süsinikmaterjali (C(rehv)). Lämmastikuallikana kasutati 2,2'-bipüridiini (Sigma-Aldrich, ReagentPlus®, ≥ 99%) ja metallisoolana kas FeSO₄·7H₂O (Sigma-Aldrich, ≥ 99.0%) või Co(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich, ≥ 99.0%). Katalüsaatorite sünteesiks kasutati märg- ja kuiv sünteesi meetodit. Mõlema sünteesimeetodi puhul tugineti kirjanduses kirjeldatud eeskirjadele ning kummagi meetodiga sünteesiti nii Co-N/C kui ka Fe-N/C materjal. Sünteesides kasutatud lähteainete massid ja sünteesisaagised on toodud kokkuvõtvalt tabelis 1.

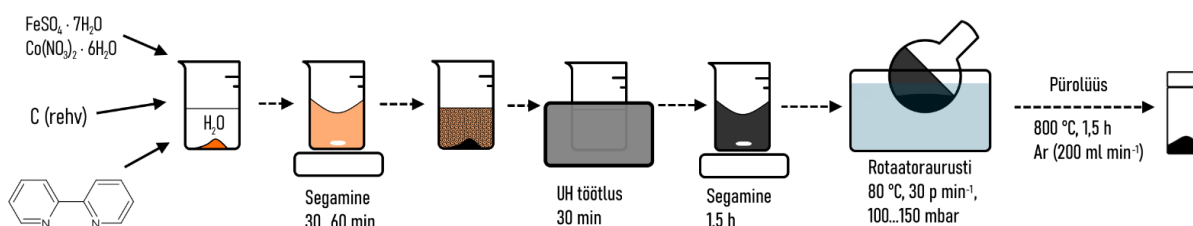
Tabel 1. Sünteesides kasutatud lähteainete massid (mg) ja sünteesi saagised massiprotsentides.

Katalüsaator- materjal	C(rehv) (mg)	2,2'-bipüridiin (mg)	FeSO ₄ ·7H ₂ O (mg)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (mg)	Saagis (%)
Co-N/C(L)	301,5	81,2	-	75,7	55,6
Fe-N/C(L)	300,1	83,8	74,2	-	65,5
Co-N/C(K)	400,4	225,1	-	39,3	40,4
Fe-N/C(K)	400,3	229,5	41,7	-	33,5

Märksüntees viidi läbi lahuses ja koosnes kolmest etapist [12,14,19]:

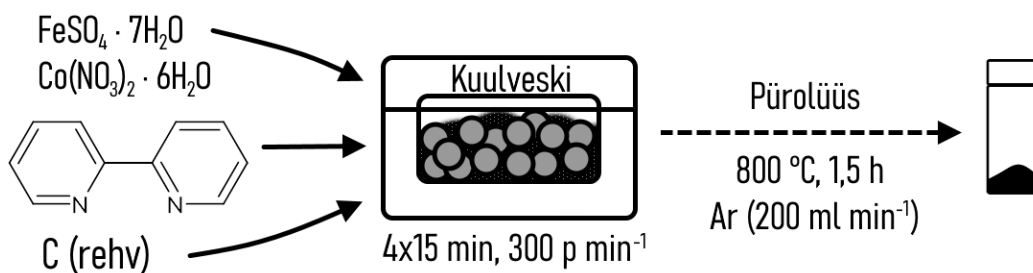
- 1) metallisoola ja lämmastikuallika lahustamine Milli-Q® vees ja süsinikmaterjali sissesegamine,
- 2) suspensiooni kuivatamine rotaatoraurustiga,
- 3) segu pürolüüs.

Esmalt kaaluti eraldi kaaluklaasidesse süsinikmaterjal, metallisool (metalli sisaldus 5% süsinikmaterjali massist) ja 2,2'-bipüridiin (moolsuhe 2:1 metallisoola suhtes). Metallisool ja 2,2'-bipüridiin lahustati Milli-Q® vees ja segati (30...60 min). Pärast segamist lisati C(rehv). Saadud suspensiooni segati homogeensuse saavutamiseks esmalt 30 min ultrahelivannis (jääga jahutatud, ~ 0 °C) ja seejärel 1,5 h magnetsegajal. Segu kuivatati rotaatoraurustiga temperatuuril 80 °C, rõhk kolvis oli 100...150 mbar ja kolvi pöörlemiskiirus 30 p min⁻¹. Saadud pulber pürolüüsiti ahjus 800 °C juures Ar keskkonnas (200 ml min⁻¹) 1,5 h. Märksüntees on visualiseeritud joonisel 3. Märksünteesil saadud katalüsaatormaterjale tähistatakse töös lühenditega **Co-N/C(L)** ja **Fe-N/C(L)**.



Joonis 3. Märksünteesi meetodi skeem.

Kuivsüntees on võrreldes märksünteesiga lihtsam meetod, kuna etappe on vähem. Sarnast kuivsünteesi meetodit on varasemalt kasutanud Teppor jt [12]. Kuivsünteesi käigus jahvatati süsinikmaterjal, metalli sool ja lämmastikuallikas planetaarses kuulveskis (Fritch Pulverisette 6), kasutades volframkarbiidist (WC) kuule (25 tk, $d = 10$ mm). Segu jahvatati 1 h (pöörlemiskiirus 300 p min⁻¹), kusjuures iga 15 minuti tagant vahetus veski pöörlemise suund. Seejärel pürolüüsiti saadud segu sarnaselt märksünteesile 1,5 h 800 °C juures Ar keskkonnas (200 ml min⁻¹). Kuivsünteesi meetodit kirjeldab joonis 4.



Joonis 4. Kuivsünteesi meetodi skeem.

Kuiv sünteesis kasutati märg sünteesiga võrreldes väiksemat metallisoola kogust (5% asemel 2% C(rehv) massist) ja suurendati lämmastikuallika hulka kaks korda. See otsus tulenes märg sünteesil saadud NPGM katalüsaatormaterjalide füüsilise karakteriseerimise tulemustest SEM-EDX meetodil ning põhjendus on toodud alapeatükis 3.1. Kuiv sünteesil saadud materjale tähistatakse töös lühenditega **Co-N/C(K)** ja **Fe-N/C(K)**.

Suhteliselt madalad saagised võisid tuleneda sellest, et pürolüüsi käigus lendusid materjalist niiskus ja erinevad orgaanilised komponendid. NPGM katalüsaatormaterjalide pürolüüsil 800 °C juures on varasemalt samuti täheldatud 30 kuni 40% massikadu [11]. Märg sünteesi saagist võis mõjutada ka materjali sadenemine rotaatoraurusti seintele, mida oli sealt keeruline eraldada. Kuiv sünteesi saagis tuli märg sünteesi saagisest madalam tõenäoliselt sellepärast, et materjal jäi kuulveski ja kuulide seintele veelgi tugevama kihina, mistõttu ei saadud kuulveskist materjali korralikult eraldada. Sellele viitab ka asjaolu, et massikadu oli juba enne pürolüüsi kuiv sünteesi puhul suurem kui märg sünteesil. Sünteeside saagised olid madalamad võrreldes töögrupi eelmiste sarnaste sünteesimeetodite saagistega [12,19].

Töös sünteesitud materjalide füüsilisi omadusi ja ORR-i aktiivsust võrreldi kommertsiaalse NPGM katalüsaatoriga PMF-12704 (Pajarito Powder, LLC). Edaspidi tähistatakse seda materjali lühendiga **PMF**.

2.3. Katalüsaatori suspensiooni valmistamine ja eksperimendi ettevalmistus

Sünteesitud katalüsaatormaterjalide ORR-i aktiivsuse hindamiseks tuli eelnevalt valmistada materjalist suspensioon, mille puhul lähtuti kirjanduses toodud eeskirjadest [12,19]. Kõigepealt lisati katalüsaatormaterjalile isopropanool (I9030, Sigma Aldrich), siis Milli-Q[®] vesi (isopropanooli ja vee massisuhe 1:5) ja lõpuks sideaine Nafion[®] (D521 NAFION Solution, Ion Power GmbH; 25% katalüsaatormaterjali massist). Pärast iga lähteaine lisamist töödeldi suspensiooni lühidalt ultrahelivannis ning kõige lõpus töödeldi suspensiooni veelkord pikema aja vältel ultrahelivannis ($T < 30\text{ °C}$, $t = 50\text{ min}$).

Suspensioon kanti automaatpipetiga (9 µL) neljale 0,5 cm läbimõõduga klaassüsinikust elektrodile (GCDE, Pine Instrument Company) ning kuivatati õhu käes toatemperatuuril. Elektrodid olid eelnevalt poleeritud alumiiniumoksiidi poleerimispastaga (Buehler MicroPolish 0,05 µm) ning loputatud Milli-Q[®] veega [14]. Katalüsaatormaterjali katvustihedus elektroodidel oli 0,2 mg cm⁻².

2.4. Mõõtmiste metoodika

Enne RDE ja CV mõõtmisi pesti klaasist viiekaelaline katserakk ja kasutatavad nõud kuuma ($> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) kontsentreeritud väävelhappega (Sigma-Aldrich, 95,0...97,0%). Nõud loputati happejääkide eemaldamiseks rohke deioniseeritud veega ja seejärel Milli-Q[®] veega. Rakk täideti Milli-Q[®] veega ja jäeti kuni mõõtmisteni seisma, kuid mitte kauem kui 24 h.

Mõõtmised teostati kolmeelektroodses süsteemis, kus tööelektroodiks oli klaassüsinikust elektrood, millele oli kantud uuritav materjal. Abielektroodina kasutati suure pindalaga süsinikvarrast ja võrdluselektroodina kasutati Hg|HgO elektroodi 0,1 M KOH lahuses (töös edaspidi Hg/HgO), mis oli rakuga ühendatud Luggini kapillaari kaudu. Kõik töös esitatud potentsiaalide väärtused on antud selle võrdluselektroodi suhtes. Mõõtmised teostati 0,1 M KOH lahuses, mis valmistati tahkest kaaliumhüdroksiidist (99,99%, *semiconductor grade*, Sigma-Aldrich) ja Milli-Q[®] veest. RDE ja CV mõõtmisteks kasutati rotaatorit (Pine Instrumental Company) ja potentsiostaati (Gamry Reference 600TM, Gamry Instruments).

Mõõtmisi teostati järgneva skeemi alusel:

- 1) Esmalt teostati neli tsükleerimistsükli vaheldumisi argooni ja hapnikuga küllastatud lahuses elektroodi pöörlemiskiirusel $\omega = 800\text{ p min}^{-1}$ ja elektroodi potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 10\text{ mV s}^{-1}$ potentsiaalide vahemikus $E = 0,31$ kuni $-0,71\text{ V vs Hg/HgO}$ kuni volutugevuse väärtuste stabiliseerumiseni.
- 2) Seejärel mõõdeti impedantsspektroskoopia meetodil lahusekihi takistus ($R = 42 \pm 3\ \Omega$), mida kasutati oomilise pingelanguse arvessevõtmiseks.
- 3) Hapnikuga küllastatud lahuses mõõdeti materjalide j , E sõltuvused erinevatel pöörlemiskiirustel (500, 800, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 p min^{-1}), $E = 0,31 \dots -0,75\text{ V vs Hg/HgO}$ ja $\nu = 10\text{ mV s}^{-1}$.
- 4) Seejärel mõõdeti j , E sõltuvused seisval elektroodil erinevatel elektroodi potentsiaali laotuskiirustel (5, 10, 20, 30, 50, 70, 100, 150 ja 200 mV s^{-1}) samas elektroodi potentsiaalide vahemikus kui punktis (3).
- 5) Lahus küllastati argooniga, tsükleeriti ja mõõtmisi korrati Ar küllastatud keskkonnas samadel tingimustel (laotuskiirus(ed), pöörlemiskiirused, potentsiaalide vahemik).

2.5. Füüsikalised uurimismeetodid

2.5.1. HR-SEM ja SEM-EDX

Kõrglahutusega skaneeriv elektronmikroskoop (*high resolution scanning electron microscope* – HR-SEM) võimaldab visualiseerida materjalide morfoloogiat mikro- ja

nanoskaalal. Elektronkahuriga tekitatakse elektronkiir, mida fokuseeritakse elektromagnetiliste läätsedega nn teravikuks. Läätsedega suunatakse elektronkiirt nii, et teravik skanneeriks kindla trajektooriga üle proovi pinna. Elektronid interakteeruvad materjalis olevate aatomitega ning mõõdetakse proovi pinnalt tagasi peegeldunud elektrone, sekundaarseid elektrone ja karakteristiklikku röntgenkiirgust. Skaneeritud alast koostatakse rasterpilt, mida kujutatakse ekraanil. HR-SEM omab suurt teravussügavust (mõni mm) ja head lahutusvõimet (u 5 nm), mistõttu saab sellega edukalt uurida suure suurendusega karedate või poorsete pindade topograafiat. Igale elemendile on omane kindel karakteristikliku röntgenkiirguse energia. Energiadispersiivse röntgenspektroskoopia (*energy dispersive x-ray spectroscopy* – EDX) mikroanalüüsiga saab tuvastada ja kaardistada skaneeritud ala elementkoostist. [60]

Töös kasutati kõrglahutusega skaneerivat elektronmikroskoopi (Zeiss Merlin), mis oli varustatud EDX mikroanalüsaatoriga (Bruker EDX-Xflash®). Analüüsiks kanti proovid süsinikeibile ning enne mõõtmisi kaeti 0.5 nm Au/Pd kihiga, vältimaks nende laadumist, mis võib põhjustada moonutusi. HR-SEM ja SEM-EDX puhul kasutati tööpinget vastavalt 3 keV ja 8 keV. HR-SEM ja SEM-EDX mõõtmised viidi läbi TalTechi Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudis PhD Olga Volobujeva juhendamisel.

2.5.2. N₂ sorptsioonanalüüs

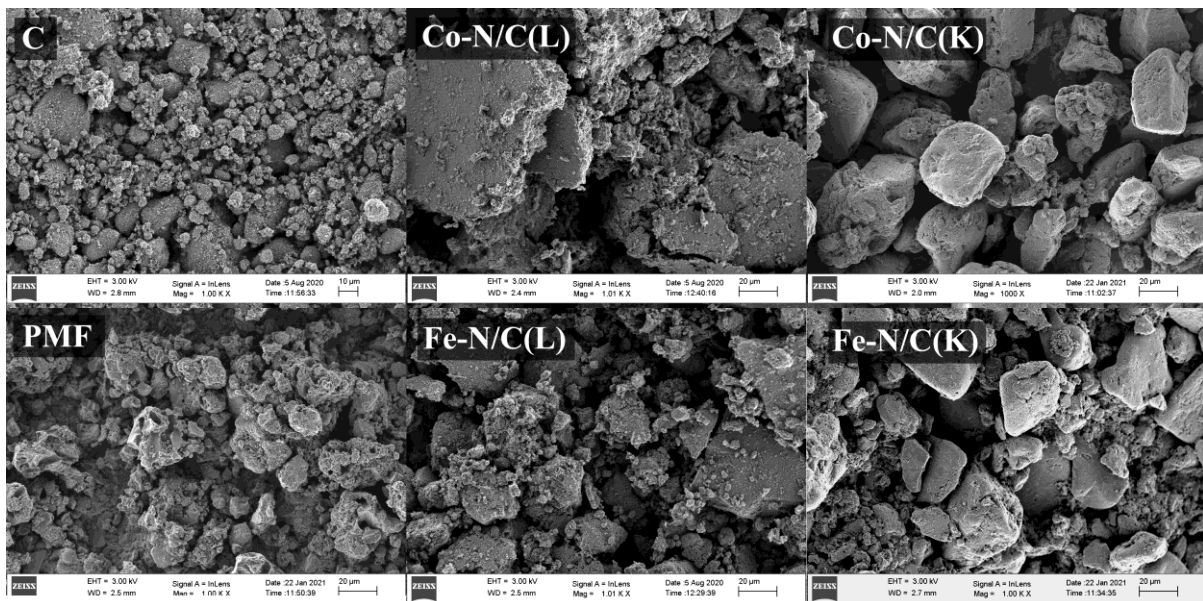
Madaltemperatuurse N₂ sorptsioonanalüüsi meetodil saab uurida materjali eripinda, pooride ruumala ja pooride suurusjaotust. Enne mõõtmisi degaseeritakse proovid 100 °C juures 24 h rõhul 0,05 mbar, et eemaldada proovi pinnale adsorbeerunud gaasid. Mõõtmisteks hoitakse suletud proovianumat konstantsel temperatuuril ($T = 77$ K) ning anumasse lisatakse järk-järgult gaasilist lämmastikku, millest osa adsorbeerub uuritava materjali pinnale. Mõõdetakse lämmastiku osarõhu ja adsorbeerunud lämmastiku hulga sõltuvust ehk nn adsorptsiooni isotermi. Isotermi kuju põhjal saab hinnata poorsust ja pooride jaotust – väiksemate pooride olemasolu näeb isotermi graafiku “hüppena” madalate osarõhu väärtuste juures ja suuremate pooride puhul kõrgemate osarõhkude juures. Materjali eripinda määratakse mõõdetud adsorptsiooni isotermi kaudu kahel meetodil: Brunauer-Emmett-Teller’i (BET) ja tihedusfunktsionaali teooriaga (*two-dimensional non-local density functional theory for heterogenous surfaces* – 2D-NLDFT-HS). Need kaks teooriat erinevad teineteisest tehtud eelduste poolest. Nimelt BET teooria järgi tehakse eeldus, et materjali pind on energeetiliselt homogeenne, 2D-NLDFT-HS järgi heterogeenne (st pind võib olla ebapuhas). [61,62]

Töös kasutati sorptsioonanalüsaatorit Micromeritics 3Flex. Modelleerimist aitas teostada BSc Miriam Koppel.

3. Tulemused ja arutelu

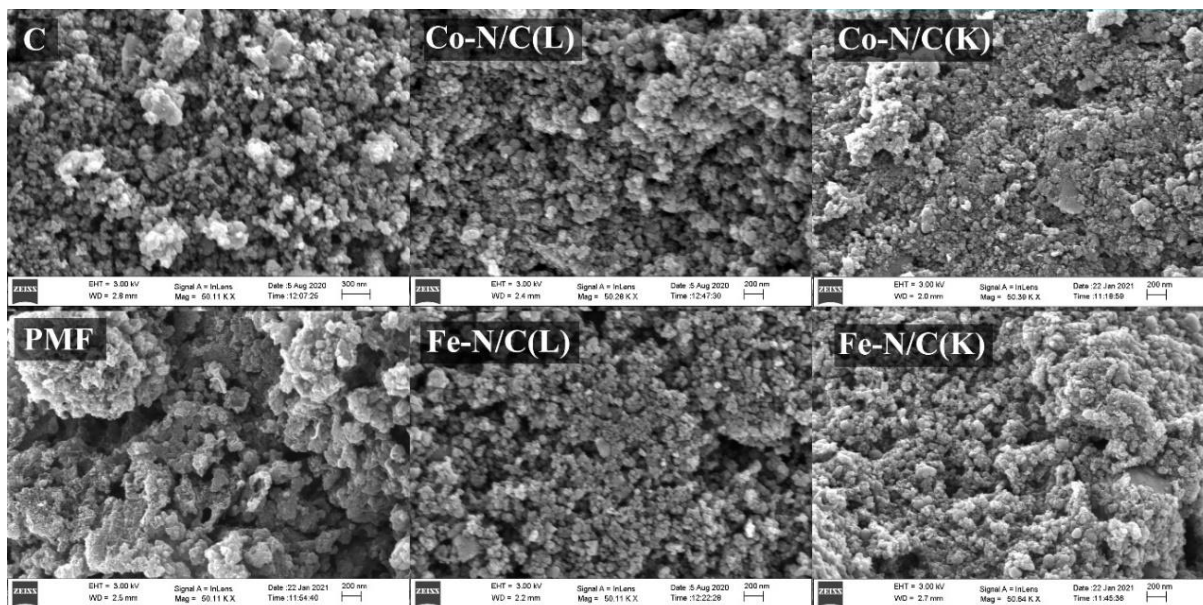
3.1. HR-SEM ja SEM-EDX

Sünteesitud materjalidele teostati HR-SEM ja SEM-EDX analüüs. Joonistele 5 ja 6 on koondatud kõikide uuritud materjalide HR-SEM pildid vastavalt suurendusel 1000x ja 50000x. Joonisel 5 on näha, et rehvipurust sünteesitud süsinikmaterjal on ebahomogeenne, leidub nii suuremaid osakesi (läbimõõt mõnikümmend mikromeetrit) kui ka väiksemaid mõne mikromeetrise läbimõõduga osakesi. Märksünteesil saadud NPGM katalüsaatormaterjalid on samuti poorsed ja ebahomogeensed. Osaliselt on säilinud väiksemad osakesed, kuid suur osa tundub olevat aglomereerunud suuremateks sekundaarseteks osakesteks (läbimõõt kuni sadakond mikromeetrit), mis võib olla tingitud sünteesi pürolüüsi etapist. Co-N/C(K) ja Fe-N/C(K) materjalid on homogeensemamad kui märksünteesil saadud NPGM materjalid. Kuiv sünteesi käigus on moodustunud suuremad osakesed, mis on võrreldes teiste materjalide osakestega ümaramad (tõenäoliselt mehhaanilise töötlemise tagajärjel). Enamik suurtest osakestest tundub jäävat suurusjärku 50 µm. Osakeste ümaramaks muutumist ja väiksemate osakeste aglomereerumist suuremateks osakesteks kuiv sünteesi käigus on kirjanduses ka varasemalt kirjeldatud [12,43]. Kommertsiaalse NPGM materjali (PMF) osakesed on umbes sama suured kui kuiv sünteesil saadud NPGM materjalide osakesed, kuid silmnähtavalt poorsamad, omades nii väiksemaid poore kui ka suuremaid piklikke silindrikujulisi poore, mille ristlõike läbimõõt tundub olevat mõned mikromeetrid. Rehvipurust sünteesitud materjalide osakeste pind on üldiselt veidi siledam kui PMF osakeste pind.



Joonis 5. HR-SEM pildid uuritud materjalidele suurendusel 1000x.

Suuremal suurendusel (joonis 6) on kõikide NPGM materjalide ja C(rehv) materjali morfoloogiad väga sarnased. Võrreldes kommertsiaalse materjaliga PMF on sünteesitud NPGM materjalid ja C(rehv) vähem reljeefsed ja esineb üksnes väiksemaid tühimikke. PMF materjalil on HR-SEM pildilt näha rohkem ja sügavamaid tühimikke.



Joonis 6. HR-SEM pildid uuritud materjalidele suurendusel 50000x.

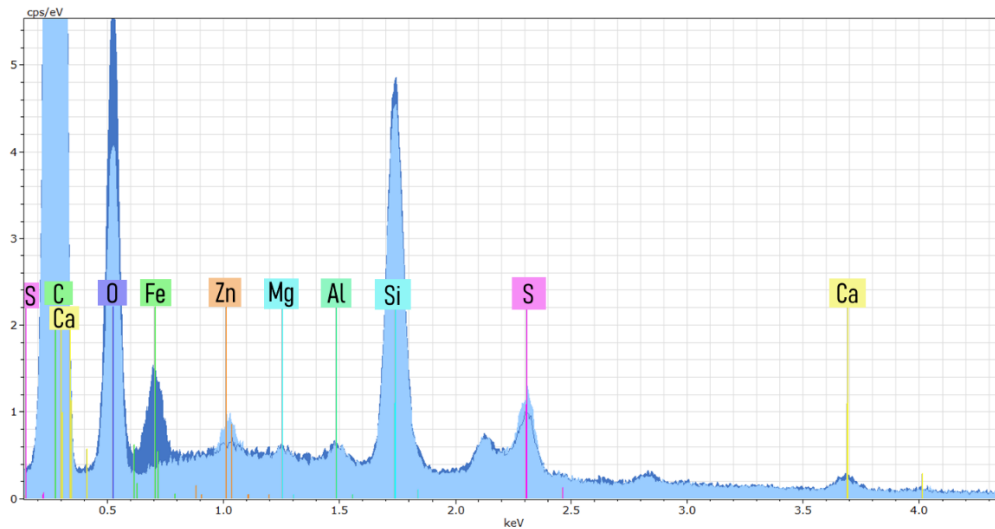
Uurides sünteesitud süsinikmaterjali elementkoostist SEM-EDX meetodil (tabel 2) selgus, et C(rehv) sisaldas lisaks süsinikule (79%) veel hapnikku (10%), räni (6,9%) ja väävlit (1,6%) ning vähemal määral kaltsiumi (0,72%) ja tsinki (0,71%). Si, S, Ca ja Zn sisaldus ei ole üllatav, sest rehvide tootmises kasutatakse kummi vulkaniseerimiseks väävliühendeid ja tsinki ning SiO₂ ja CaCO₃ kasutatakse rehvides täiteainetena [55,63]. Väikeses koguses (< 0,5%) täheldati veel Al ja Mg. Sarnast elementsisaldust rehvide pürolüüsil on täheldanud ka teised autorid [27,63].

Tabel 2. Uuritud materjalide elementkoostis massiprotsentides (%) SEM-EDX tulemusel.

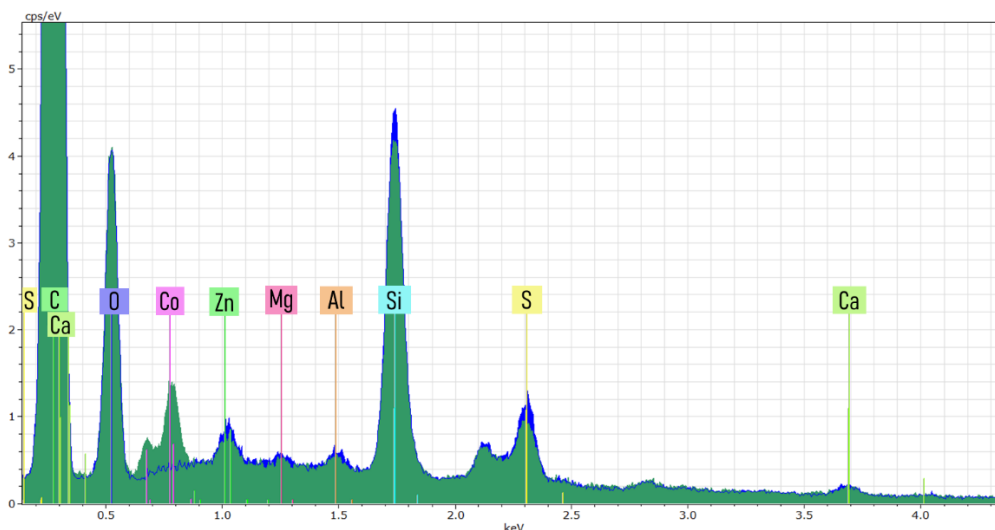
Materjal	C	O	N	Si	S	Fe	Co	Ca	Zn	Lisandid (< 0,5 %)
C(rehv)	79	10	-	6,9	1,6	-	-	0,72	0,71	Al, Mg
Co-N/C(L)	79	10	-	6,7	1,3	-	2,1	0,52	0,55	Al, Mg
Co-N/C(K)	75	13	2,1*	7,7	1,3	-	0,95	0,87*	0,58	
Fe-N/C(L)	75	12	-	6,5	1,1	4,4	-	0,75	-	Al
Fe-N/C(K)	74	13	2,5*	6,8	1,4	2,4	-	0,85*	0,41	Al
PMF	83	10	5,7	0,04	-	0,18	-	-	-	Cu

Järgmisena uuriti märgsünteesi meetodil saadud NPGM materjale ja võrreldi süsinikalusmaterjaliga C(rehv) (joonised 7 ja 8). Si, S ja teiste lisandite osakaal oli

süsinikalusmaterjalile sarnane. Nii Fe-N/C(L) kui ka Co-N/C(L) puhul oli olemas vastavalt Fe ja Co, küll aga ei tuvastatud spektritel N piiki.



Joonis 7. SEM-EDX spektrid materjalidele C(rehv) (helesinine) ja Fe-N/C(L) (tumesinine).

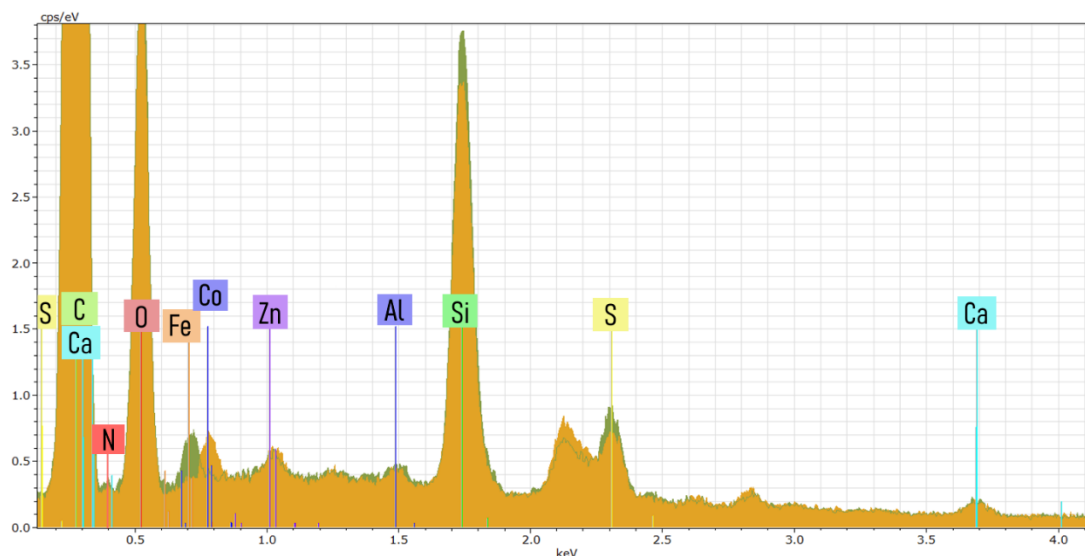


Joonis 8 SEM-EDX spektrid materjalidele C(rehv) (tumesinine) ja Co-N/C(L) (roheline).

Kuna SEM-EDX meetodil ei suudetud detekteerida lämmastiku olemasolu märgsünteesitud katalüsaatormaterjalides, otsustati kuivsünteesi meetodil sünteesitavates materjalides kasutada väiksemat d-metalli ja suuremat lämmastikuallika sisaldust (tabel 1).

Fe-N/C(K) ja Co-N/C(K) materjalide SEM-EDX analüüsist selgub, et mõlemad sünteesitud materjalid sisaldavad nii süsinikku, hapnikku kui ka metalli (vastavalt Fe või Co). Võrreldes märgsünteesil saadud materjalidega on selgelt eristatav ka lämmastiku piik. Kuna kuivsünteesil kasutati vähem metalli, siis seetõttu on ka d-metalli sisaldus SEM-EDX meetodil väiksem kui märgsünteesitud materjalide korral (tabel 2). Kuivsünteesi meetodil saadud NPGM materjalidel oli samuti sarnane lisandite sisaldus kui süsinikalusmaterjalil (joonis 9, tabel 2).

Tabelis 2 on märgitud Ca ja N sisaldused tärniga, sest nende sisaldused on suhtelised – Ca ja N piigid on väikesed ja asuvad väga lähestikku (lämmastiku $K_{\alpha} = 392,4$ eV, kaltsiumi $L_{\alpha} = 341,3$ eV ja $L_{\beta} = 344,9$ eV [64]), mistõttu neid on keeruline omavahel lahutada.



Joonis 9. SEM-EDX spektrid materjalidele Co-N/C(K) (oranž) ja Fe-N/C(K) (roheline).

Võrreldes töös sünteesitud NPGM katalüsaatormaterjalide elementkoostist kommertsiaalse materjali PMF koostisega selgub, et PMF sisaldab tunduvalt vähem d-metalli (Fe sisaldus 0,18%) ja rohkem lämmastikku (5,7%) kui rehvipurust sünteesitud NPGM materjalid. Ainsa lisandina kommertsiaalses materjalis tuvastati Cu (0,8%).

3.2. N₂ sorptsioonanalüüs

Materjalidele teostati madaltemperatuurne N₂ sorptsioonanalüüs, mille tulemused on esitatud tabelis 3.

Tabel 3. N₂ sorptsiooni analüüsi tulemused. S_{BET} ja S_{DFT} on materjali eripind vastavalt BET ja DFT mudelite järgi, V_{kogu} ja V_{DFT} on pooride koguruumala ja ruumala DFT mudeli järgi, V_{mikro} on mikropooride ruumala ja V_{mikro}/V_{DFT} on mikropooride suhteline osakaal.

Materjal	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	S_{DFT} (m ² g ⁻¹)	V_{kogu} (cm ³ g ⁻¹)	V_{DFT} (cm ³ g ⁻¹)	V_{mikro} (cm ³ g ⁻¹)	V_{mikro}/V_{DFT} (%)
C rehvi	125	126	0,27	0,25	0,031	13
Co-N/C(L)	92	85	0,22	0,20	0,022	11
Fe-N/C(L)	105	95	0,24	0,21	0,025	12
Co-N/C(K)	134	123	0,21	0,20	0,034	17
Fe-N/C(K)	150	161	0,21	0,20	0,042	21
PMF	770	840	1,06	1,01	0,210	21

Tabelis on toodud kahe erineva mudeli (BET ja 2D-NLDFT-HS) järgi arvutatud eripinnad, mis on tähistatud vastavalt S_{BET} ja S_{DFT} . C(rehvi) eripinna väärtused nii DFT kui ka BET mudeli

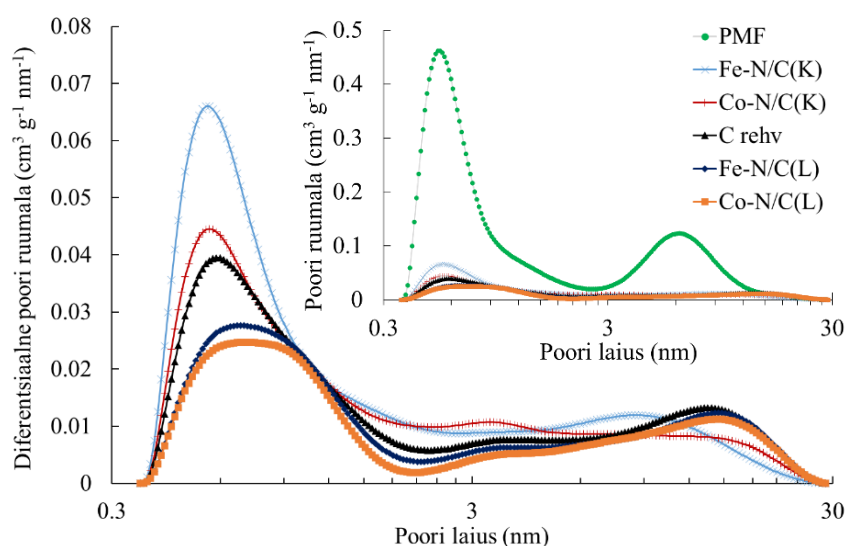
järgi olid väga sarnased (u $125 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Süsinikmaterjali sünteesil lähtuti Gnanaraj jt artiklist [28], kus saadi rehvi pürolüüsil sarnase eripinnaga süsinikmaterjal ($S_{\text{BET}} = 110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Kui märgsünteesil saadud NPGM katalüsaatormaterjalide eripind oli väiksem võrreldes süsinikalusmaterjaliga (u 20%), siis kuivsünteesitud materjalidel oli eripind suurem. Sarnast tendentsi on täheldatud väikese eripinnaga süsinikmaterjali modifitseerimisel koobalti ja lämmastikuga kuivsünteesi meetodil [65]. Seevastu suurte eripindadega ($S_{\text{BET}} > 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) süsinikmaterjalide kasutamisel NPGM materjalide sünteesil kuulveskis on täheldatud eripinna ja poorsuse vähenemist [12,16,44].

Kang jt said rehvipurust pürolüüsitud süsinikmaterjali eripinnaks $S_{\text{BET}} = 65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ning sulfoneeritud ja Ar/NH_3 keskkonnas pürolüüsitud süsinikmaterjalide eripind oli vahemikus $100 \dots 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [30]. Pantea jt sünteesisid süsinikmaterjale erinevatel rõhkudel (10 kPa ja 100 kPa) ja temperatuuridel (u $490 \dots 870 \text{ }^\circ\text{C}$) ning said eripinna väärtuseks $S_{\text{BET}} \approx 80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mis on sarnane kommertsiaalsete süsinikmaterjalide eripindade väärtustele, mida kasutatakse rehvides täiteainena ($S_{\text{BET}} = 36 \dots 113 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [29].

Tabelis 3 on toodud kahel eri meetodil leitud pooriruumalad. DFT mudeli järgi arvatud V_{DFT} näitab vaid mikro- (pöori läbimõõt $d < 2 \text{ nm}$) ja mesopooride ($d = 2 \dots 50 \text{ nm}$) ruumala kuni $d = 30 \text{ nm}$. V_{kogu} on pooride ruumala, mis on arvatud isotermi punkti järgi, kus N_2 suhteline osarõhk $\frac{p}{p_0} = 0,95$. Tabelist on näha, et sünteesitud NPGM materjalide koguruumalad olid omavahel sarnased ja veidi väiksemad kui süsinikalusmaterjalil C(rehv).

Tabelis toodud V_{mikro} on DFT mudeli järgi leitud mikropooride ruumala, jagatis $V_{\text{mikro}}/V_{\text{DFT}}$ näitab mikropooride osakaalu materjalis. Tabeli tulemustest selgub, et kui märgsünteesil saadud materjalides mikropooride osakaal ei muutunud, siis kuivsünteesil materjalide mikropoorsus suurenes võrreldes süsinikalusmaterjaliga.

Joonisel 10 on toodud uuritavate materjalide pooride suurusjaotus. Jooniselt on näha, et kõik rehvipurust sünteesitud materjalid on suhteliselt väikese poorsusega.



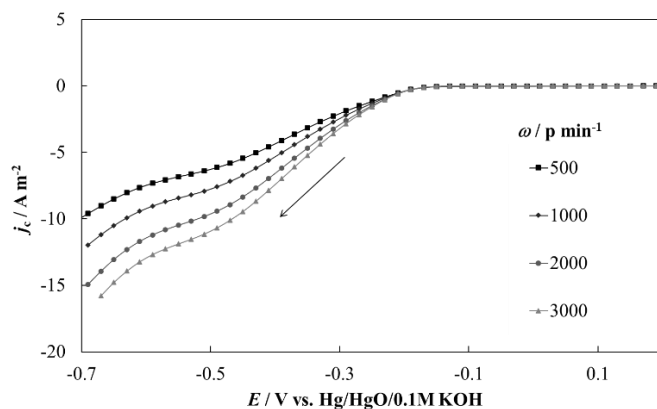
Joonis 10. Pooride jaotus N_2 sorptsiooni meetodil rehvipurust sünteesitud süsinikmaterjalil ja sünteesitud NPGM materjalidel. Sisejoonisel on toodud pooride jaotus võrreldes kommertsiaalse materjaliga PMF.

Võrreldes sünteesitud NPGM materjale kommertsiaalse katalüsaatoriga PMF võib väita, et töös sünteesitud materjalide eripind ja pooride ruumala olid umbes viis korda väiksemad kui materjali PMF eripind ja pooride ruumala (tabel 3, joonise 10 sisejoonis). PMF materjali jaoks leitud eripinna ja pooride ruumala väärtused on kooskõlas kirjanduses tooduga [17]. Materjali PMF suurem poorsus võrreldes siin töös sünteesitud NPGM materjalidega on ootuspärane, sest PMF-i sünteesil kasutatakse poorimoodustajaid [17].

3.3. Hapniku redutseerumine rehvipurust sünteesitud süsinikmaterjalil ja NPGM katalüsaatormaterjalidel

Kõikidel materjalidel uuriti hapniku redutseerumise reaktsiooni pöörleva ketaselektroodi ja tsüklilise voltamperomeetria meetoditel. Kõik töös esitatud voolutiheduste väärtused on parandatud oomilise pingelanguse suhtes ja nn foonivoolu väärtustega ehk voolutihedustega, mis on mõõdetud argooniga küllastatud lahuses.

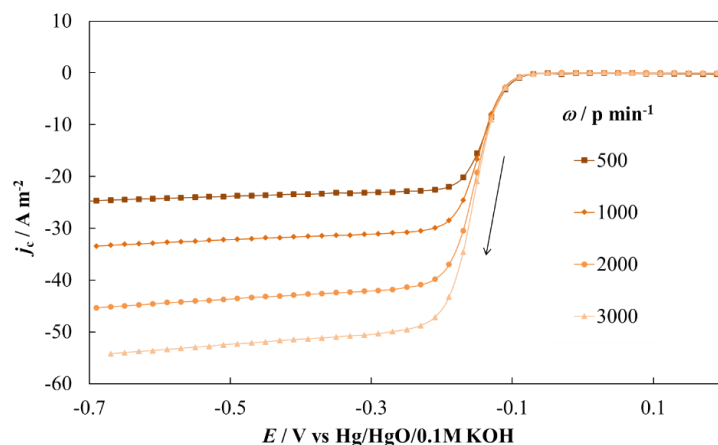
Kõigepealt uuriti hapniku redutseerumist rehvipurust sünteesitud süsinikmaterjalil C(rehv) erinevatel pöörlemiskiirustel 0,1 M KOH lahuses laotuskiirusel 10 mV s^{-1} . Tulemused on esitatud joonisel 11. Noolega on tähistatud elektroodi potentsiaali laotuse suund.



Joonis 11. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalil erinevatel elektroodi pöörlemiskiirusel (toodud joonisel) materjalil C(rehv) hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$).

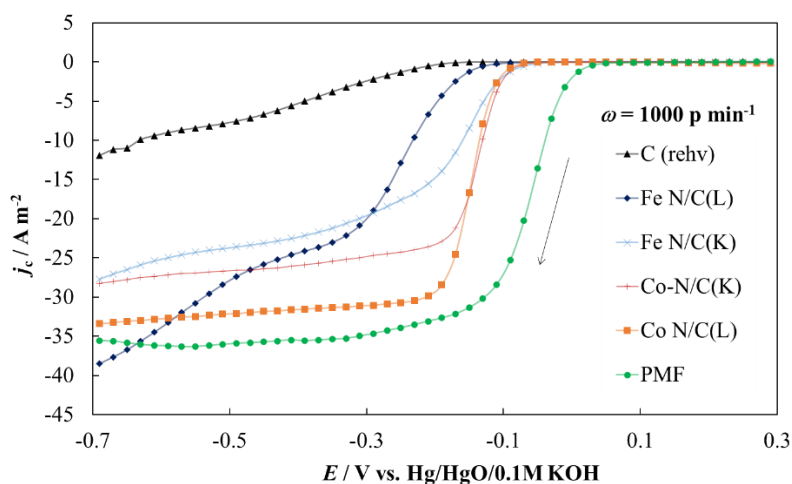
RDE voltamperogrammidel eristatakse tavaliselt kolme ala. Alas, kus reaktsiooni kiirus on limiteeritud laenguülekandega (C(rehv) jaoks $E > -0,23 \text{ V vs Hg/HgO}$), ei sõltu voolutihedus elektroodi pöörlemiskiirusest. Segakineetika alas on reaktsiooni kiirus limiteeritud nii difusiooni kui ka laenguülekande poolt. Difusioonilimeeritud alas on reaktsioon limiteeritud ainult massiülekande poolt, seega sõltub voolutihedus elektroodi pöörlemiskiirusest, kuid mitte elektroodi potentsiaalil [31]. C(rehv) korral ei ole difusioonilimeeritud ala välja kujunenud, kuna elektroodi potentsiaalidel $E < -0,23 \text{ V vs Hg/HgO}$ sõltub voolutihedus nii elektroodi potentsiaalil kui ka elektroodi pöörlemiskiirusest. Kirjanduses on kirjeldatud rehvidest sünteesitud süsinikmaterjale, millel samuti ei kujunenud välja difusioonivooluplatoo [27].

Materjali C(rehv) modifitseeriti kahel sünteesimeetodil siirdemetalli (Fe või Co) ja lämmastikuallikaga. Saadud nelja NPGM katalüsaatormaterjali ORR-i aktiivsust mõõdeti samadel tingimustel nagu C(rehv). Joonisel 12 on toodud materjali Co-N/C(L) voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalil erinevatel elektroodi pöörlemiskiirusel. Jooniselt on näha, et võrreldes süsinikalusmaterjaliga C(rehv) on NPGM materjalil välja kujunenud piiriline difusioonivooluplatoo elektroodi potentsiaali väärtustel $E < -0,2 \text{ V vs Hg/HgO}$.



Joonis 12. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalset erinevatel elektroodi pöörlemiskiirusel (toodud joonisel) Co-N/C(L) materjali jaoks hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$).

Kõikide uuritud materjalide voltamperogrammide katoodsuunaline laotus pöörlemiskiirusel 1000 p min^{-1} on toodud joonisel 13. Jooniselt on näha, et enamikul NPGM materjalidest, sh kommertsiaalsel materjalil PMF, tekib selgepiiriline nn difusioonivooluplatoo. Erandiks on Fe-N/C(L), mille puhul tekib platoo asemel kahelaineline voltamperogramm.



Joonis 13. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalset erinevate materjalide korral elektroodi pöörlemiskiirusel 1000 p min^{-1} ja potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s^{-1} hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.

Voltamperogrammideelt saab määrata iga materjali jaoks nn lainealguspotsentiaali (onset potential – E_{on}) väärtuse, mille järgi on võimalik hinnata materjalide aktiivsust ORR-i suhtes [66]. E_{on} on elektroodi potentsiaali väärtus voolutihedusel $j = -1,0 \text{ A m}^{-2}$ [12] ja näitab potentsiaali väärtust, millest alates ORR-i kiirus hakkab oluliselt kasvama [26]. Materjalide E_{on} väärtused on kokkuvõtvalt toodud tabelis 4. C(rehv) on uuritavatest materjalidest kõige väiksema ORR-i aktiivsusega ($E_{on} = -0,24 \text{ V vs Hg/HgO}$). Kirjanduses toodud E_{on} väärtused rehvist pürolüüsitud süsinikmaterjalide puhul varieeruvad [27,30]. Sünteesitud NPGM

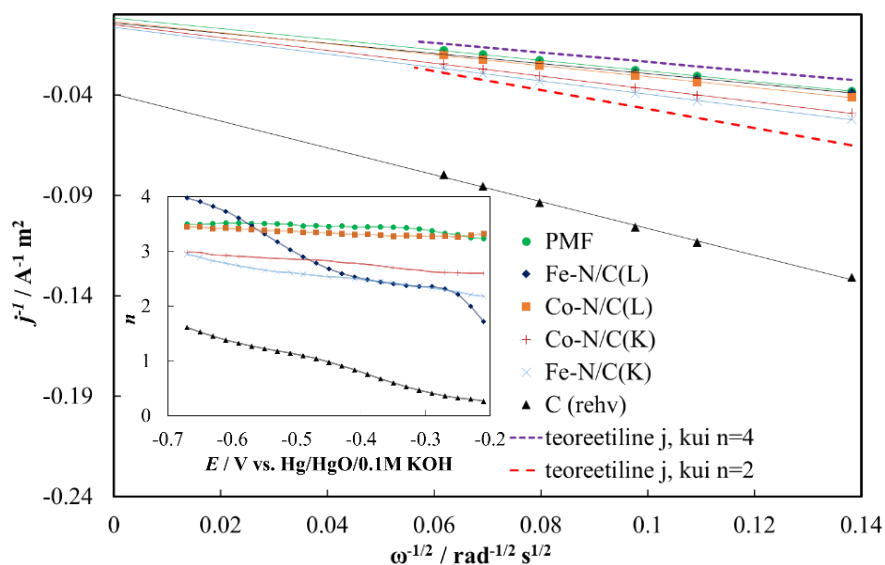
materjalidel on tunduvalt kõrgem ORR-i aktiivsus, sest nende E_{on} väärtus on 100 kuni 150 mV positiivsem kui materjalil C(rehv). Co-N/C(L), Co-N/C(K) ja Fe-N/C(K) omasid võrdset E_{on} väärtust ($E_{on} = -0,09$ V vs Hg/HgO), mis on ~ 40 mV positiivsem kui kirjandusest leitud sonokeemiliselt sadestatud Co katalüsaatormaterjalil ja ~ 20 mV negatiivsem kui optimeeritud elektrokeemiliselt sadestatud Co materjalil [26,27]. Võrreldes Kang jt poolt rehvipurust pürolüüsitud N-S/C materjalidega olid need ~ 50 mV negatiivsemad [30]. Seega võib väita, et rehvipuru on väga hea materjal NPGM katalüsaatorite sünteesiks ning väga oluline on seejuures sünteesimeetodi optimeerimine.

Võrreldes rehvipurust sünteesitud NPGM materjale kommertsiaalse materjaliga PMF, näeme, et E_{on} väärtus materjali PMF jaoks on umbes 100 mV positiivsem kui töös sünteesitud materjalidel. Seega tuleb materjalide sünteesimeetodit veel parendada, et saada aktiivsemaid ORR-i katalüsaatormaterjale.

Tabel 4. Lainealguspotsiaal E_{on} (E , kus $j_c = -1,0$ A m⁻²), üleminevate elektronide arv n elektroodi potentsiaali väärtusel $E = -0,6$ V vs Hg/HgO, Tafeli tõusu väärtus ning piigi voolutihedus j_p ja piigi potentsiaali väärtus E_p (j_p ja E_p on leitud elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 5 mV s⁻¹).

Materjal	E_{on} (V vs Hg/HgO)	n ($E = -0,6$ V vs Hg/HgO)	Tafeli tõus (mV dec ⁻¹)	j_p @ 5 mV s ⁻¹ (A m ⁻²)	E_p @ 5 mV s ⁻¹ (V vs Hg/HgO)
C	-0,24 ±0,01	1,3 ±0,2	-58 ±2	-	-
Co-N/C(L)	-0,09 ±0,01	3,4 ±0,2	-38 ±2	-5,7 ±0,4	-0,15 ±0,01
Co-N/C(K)	-0,09 ±0,01	2,9 ±0,2	-43 ±2	-4,3 ±0,4	-0,13 ±0,01
Fe-N/C(L)	-0,14 ±0,01	3,7 ±0,2	-59 ±2	-3,0 ±0,4	-0,23 ±0,01
Fe-N/C(K)	-0,09 ±0,01	2,7 ±0,2	-59 ±2	-3,2 ±0,4	-0,15 ±0,01
PMF	0,01 ±0,01	3,5 ±0,2	-53 ±2	-5,9 ±0,4	-0,05 ±0,01

Kõikidele materjalidele koostati Koutecký-Levichi sõltuvused erinevatel elektroodi potentsiaalidel. Saadud sõltuvused osutusid potentsiaalide vahemikus -0,67 kuni -0,21 V vs Hg/HgO lineaarseteks ja nende tõusu väärtustest arvutati üleminevate elektronide arv n kasutades valemit (12) ja arväärtusi: $F = 96485$ C mol⁻¹, $D_O = 1,9 \cdot 10^{-5}$, $C_O^0 = 1,2$ mol m⁻³ ja $\vartheta = 0,01$ cm² s⁻¹ [67]. Joonisel 14 on toodud Koutecký-Levichi sõltuvused elektroodi potentsiaalil $E = -0,6$ V vs Hg/HgO. Joonisele on lisatud ka teoreetiliselt arvatud Koutecký-Levichi sõltuvused üleminevate elektronide arvu 2 ning 4 korral. Sisejoonisel on toodud üleminevate elektronide arvu n sõltuvus elektroodi potentsiaalil.



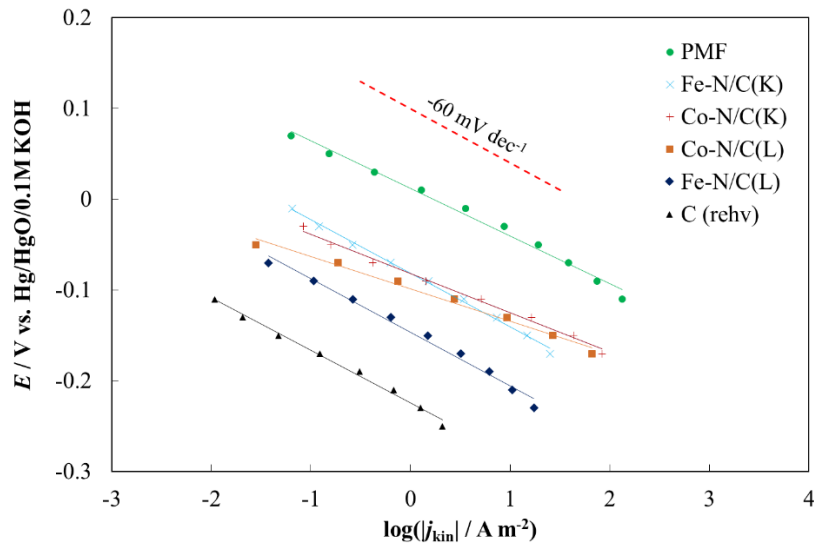
Joonis 14. Koutecký-Levichi sõltuvused elektroodi potentsiaalil $E = -0,6 \text{ V vs Hg/HgO}$ kõikide uuritud materjalide korral. Sisejoonisel on toodud üleminevate elektronide arvu sõltuvus elektroodi potentsiaalist.

Jooniselt 14 ja tabelist 4 selgub, et süsinikalusmaterjali C(rehv) korral on $n < 2$, mis viitab sellele, et C(rehv) on ORR-i suhtes madala aktiivsusega. Sünteesitud NPGM katalüsaatormaterjalide n väärtused kasvavad reas: Fe-N/C(K) < Co-N/C(K) < Co-N/C(L) < Fe-N/C(L), millest nähtub, et kuiv sünteesil saadud materjalide korral on n väärtused veidi väiksemad kui märgsünteesitud materjalide korral. Passaponti jt mõõdetud sadestusmeetodil sünteesitud rehvipõhiste Co ja Cu materjalide korral saadi n väärtuseks ~ 3 , mida õnnestus sadestusmeetodit optimeerides suurendada [26].

Samuti on kommertsiaalse materjali PMF korral $n < 4$, mis on veidi madalam kui kirjanduses toodud väärtus [17]. Üleminevate elektronide arv $n < 4$ viitab sellele, et sünteesitud NPGM materjalidel toimub hapniku redutseerumise nn 2+2-elektronne protsess, mille korral paralleelselt 4-elektronse hapniku redutseerumisega hüdroksiidiooniks toimub mõningal määral ka hapniku osaline redutseerumine vesinikperoksiidiooniks. Sarnast tendentsi on täheldatud ka teiste NPGM materjalide korral [11,12,17,19,26].

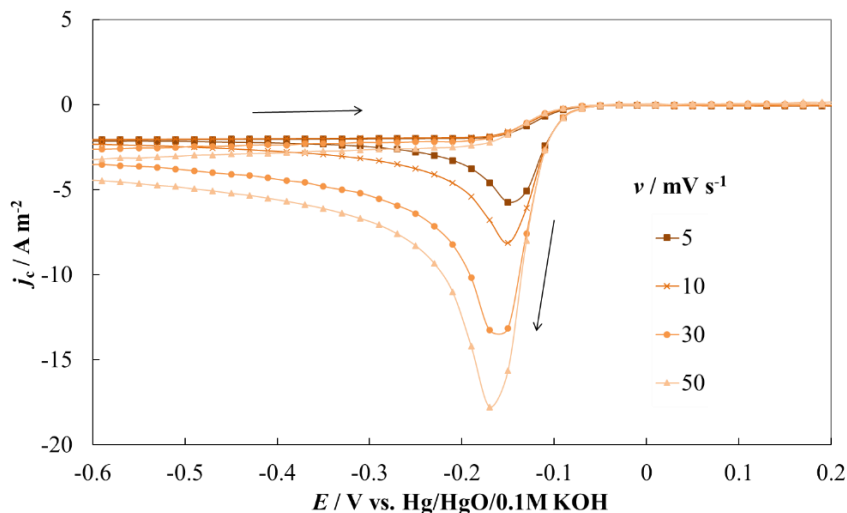
Segakineetika alas konstrueeritud Koutecký-Levichi sõltuvustest leitud kineetiliste voolutiheduste väärtuste alusel koostati E , $\log(|j_{kin}|)$ sõltuvused ehk nn Tafeli sõltuvused (joonis 15). Sõltuvuste lineaarsest osast leitud nn Tafeli tõusu väärtused on toodud tabelis 4. Nii C(rehv) kui ka Fe-N/C materjalide korral saadi Tafeli tõusu väärtuseks ligikaudu -60 mV dec^{-1} , mis tähendab, et tõenäoliselt hapnik adsorbeerub katalüsaatori pinnale Temkini isotermi järgi [33]. Seega toimub adsorptsioon energeetiliselt ebahühtlasele pinnale. Co-N/C materjalide Tafeli tõusu väärtused olid ligikaudu -40 mV dec^{-1} . Sarnaseid Tafeli tõusu väärtuseid vahemikus -29 kuni -65 mV dec^{-1} on toodud kirjanduses erinevate Co-N/C materjalide jaoks

[32,68]. Lisaks on leitud, et kõrgema pH-ga lahuses saadud Tafeli tõusu väärtused on üldjuhul väiksemad [32]. Väike Tafeli tõusu väärtus võib viidata kiiremale ORR-le [69].



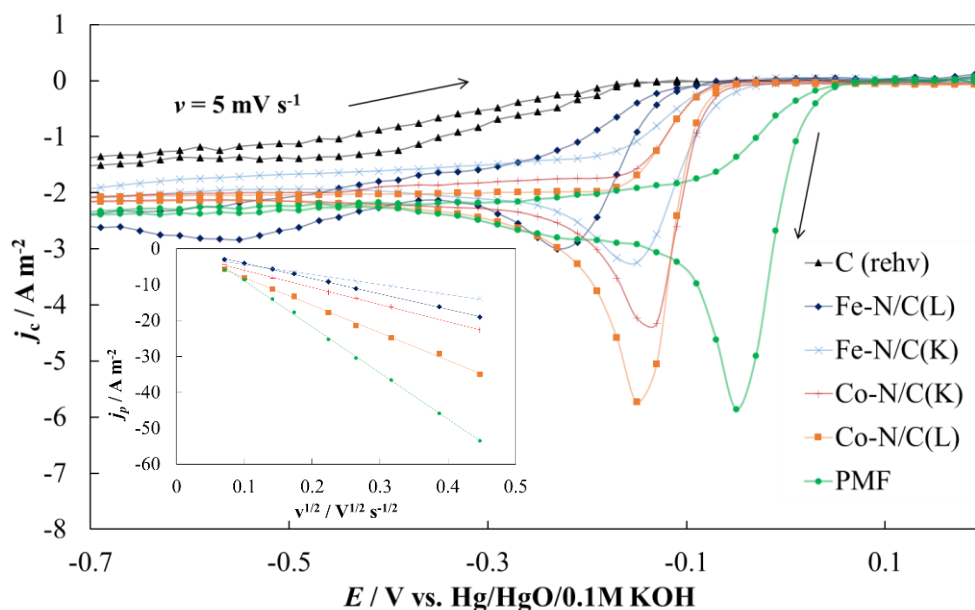
Joonis 15. Uuritud materjalide Tafeli sõltuvused 0,1 M KOH lahuses.

Kõikidele materjalidele teostati tsüklilise voltamperomeetria mõõtmised erinevatel elektroodi potentsiaali laotuskiirustel vastavalt argooni või hapnikuga küllastatud keskkonnas. Joonisel 16 on toodud foonivooludega parandatud tsüklilised voltamperogrammid erinevatel potentsiaali laotuskiirustel Co-N/C(L) materjali korral. Jooniselt on näha, et katoodsuunalisel elektroodi potentsiaali laotuskiiruse suurenemisel suureneb hapniku redutseerumisele vastava piigi voolutiheduse j_p absoluutväärtus ja piigi potentsiaali väärtus E_p nihkub elektroodi potentsiaali negatiivsemate väärtuste suunas. Sarnaselt Co-N/C(L) materjalile toimus ka teistel NPGM katalüsaatormaterjalidel laotuskiiruse suurenedes nii j_p absoluutväärtuse kui piigi laiuse suurenemine.



Joonis 16. Foonivooludega parandatud hapniku redutseerumise voltamperogrammid Co-N/C(L) materjalil elektroodi potentsiaali laotuskiirustel 5, 10, 30 ja 50 mV s^{-1} hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.

Joonisel 17 on toodud kõikide materjalide voltamperogrammid laotuskiirusel 5 mV s^{-1} ning tabelis 4 piigi volutiheduste j_p ja piigi potentsiaali E_p väärtused. Jooniselt on näha, et C(rehv) materjali korral ei tekkinud korrektset hapniku redutseerumise piiki. Fe-N/C(K), Co-N/C(K) ja Co-N/C(L) piikide potentsiaalid olid vea piires võrdsed ($E_p = -0,14 \pm 0,01 \text{ V vs Hg/HgO}$) ning ligikaudu 70 mV positiivsemad kui kirjanduses toodud vanarehvidest sünteesitud Co materjalide korral [26]. Materjalide $|j_p|$ väärtused erinesid oluliselt, kasvades reas: Fe-N/C(L) < Fe-N/C(K) < Co-N/C(K) < Co-N/C(L) < PMF. PMF materjali E_p väärtus on $\sim 100 \text{ mV}$ vähem negatiivne kui aktiivsemate sünteesitud NPGM materjalide korral. Seega on tsüklilise voltamperomeetria tulemused väga heas kooskõlas pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud tulemustega.



Joonis 17. Foonivooludega parandatud hapniku redutseerumise voltamperogrammid elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 5 mV s^{-1} $0,1 \text{ M KOH}$ lahuses. Sisejoonisel on toodud hapniku redutseerumise piikide volutiheduste j_p sõltuvus elektroodi potentsiaali laotuskiiruse ruutjuurest $v^{1/2}$ NPGM materjalidel $0,1 \text{ M KOH}$ lahuses.

Kõikidele uuritud materjalidele, v.a C(rehv), konstrueeriti hapniku redutseerumise piigi volutiheduse (j_p) sõltuvused laotuskiiruse ruutjuurest ($v^{1/2}$), mis osutusid lineaarseteks (sisejoonis joonisel 17). j_p , $v^{1/2}$ sõltuvuste lineaarsus viitab asjaolule, et tegemist võiks olla difusioonilimeeritud reaktsiooniga [22].

Tuginedes töös saadud tulemustele võib järeldada, et rehvipurust pürolüüsitud süsinikmaterjal ise ei ole eriti aktiivne ORR-i suhtes, kuid modifitseerides saab sellest edukalt sünteesida aktiivseid NPGM katalüsaatormaterjale. Uuritud materjalidest osutusid nii RDE kui CV meetodil aktiivsemateks ORR-i katalüsaatoriteks koobalti ja lämmastikuga modifitseeritud materjalid. Kuna Co-N/C(L) ja Co-N/C(K) materjalid omavad sarnast ORR-i aktiivsust, siis

võiks edaspidi kasutada NPGM katalüsaatormaterjalide sünteesiks kuiv sünteesi meetodit, sest sel juhul on ajakulu väiksem.

Kuna sünteesitud NPGM materjalide aktiivsus ORR-i suhtes oli väiksem kui kommertsiaalsel PMF materjalil, siis tuleb edaspidi leida meetodeid, kuidas materjali aktiivsust tõsta. Kuna uuritud materjalide suhteliselt madal eripind võib olla madalama ORR-i aktiivsuse üheks põhjuseks, siis on variandiks materjalide poorsuse suurendamine kasutades sünteesiprotsessis poorimoodustajaid [16]. Samuti võib rehivist saadud süsinikmaterjalide korral kasutada kõrgemat pürolüüsitehperatuuri või süsinikalusmaterjali järelaktiveerida veeauru või CO₂-ga [55]. Suurem eripind ja mesoporsus tagab esiteks parema massitranspordi ja teiseks võimaldab reagentidele ligipääsu rohkematele Me-N_x tsentritele [16,18].

Tulemustest selgus, et rehvipurust sünteesitud materjalid sisaldavad erinevaid lisandeid (Si, S, Ca, Zn), mis võivad samuti mõjutada materjalide ORR-i aktiivsust, seega võiks proovida neid lisandeid eemaldada. Näiteks on võimalik Ca, Si, Zn eemaldada happetöötusega [17,63]. Eriti oluline on lisandite eemaldamine siis, kui süsinikmaterjali järelaktiveerida, kuna sel juhul kahaneb süsinikmaterjali mass ja kasvab lisandite osakaal materjalis [55]. Veel on võimalus töös kasutatud sünteesiprotsessi optimeerida, nt on leitud, et jahvatamise tingimusi muutes saadakse erineva ORR-i aktiivsusega materjal [44].

Seega on sünteesimetoodikat optimeerides võimalik sünteesida veelgi aktiivsemaid katalüsaatoreid, mille sobivust saaks edaspidi uurida juba kütuseelemendi ühikrakus.

Kokkuvõte

Vanarehve tekib ainuüksi Eestis ühe aasta jooksul ligi 12 000 tonni ning nende taaskasutus on äärmiselt piiratud – enamik rehve ladustatakse pikemaajaliselt või põletatakse ära. Töö eesmärk oli uurida, kas vanarehve on võimalik vääridada, kasutades rehvipurust sünteesitud süsinikmaterjali mitteväärismetalli (*non-platinum group metal* – NPGM) sisaldavate katalüsaatormaterjalide sünteesimiseks, mis oleksid aluselises keskkonnas (0,1 M KOH) hapniku redutseerumise reaktsiooni (*oxygen reduction reaction* – ORR) suhtes aktiivsed.

Esmalt sünteesiti rehvipurust süsinikmaterjal (C(rehv)), millest oli eelnevalt eemaldatud terase- ja fiibrikomponendid. Seejärel sünteesiti märg- ja kuiv sünteesi meetodil uued NPGM katalüsaatormaterjalid, kummagi sünteesimeetodiga Fe ja Co sisaldusega materjal. Metall- ja lämmastikuallikana kasutati vastavalt Fe ja Co soolasid ning 2,2'-bipüridiini.

C(rehv) ja NPGM materjale karakteriseeriti füüsikaliselt, kasutades N₂ sorptsiooni, HR-SEM ja SEM-EDX meetodeid, ning uuriti nende materjalide ORR-i aktiivsust aluselises keskkonnas RDE ja CV meetoditel. HR-SEM ja SEM-EDX analüüsist selgus, et kõik rehvipurust sünteesitud materjalid olid suhteliselt ebahomogeensed ning sisaldasid lisanditena Si, S, Ca ja Zn, mida leidub rehvides täiteainete komponentidena või rehvide tootmisprotsessi jääkidenä. Rehvipurust sünteesitud süsinikmaterjal oli suhteliselt väikese eripinnaga. Märksünteesil saadud NPGM katalüsaatormaterjalide eripind ja mikropooride ruumala olid võrreldes süsinikalusmaterjaliga väiksemad, kuid kuiv sünteesitud materjalidel suuremad. Nii märg- kui kuiv sünteesitud materjalide eripind ja poorsus olid siiski tunduvalt väiksemad kui kommertsiaalsel NPGM katalüsaatoril.

Elektrokeemilistest mõõtmistest järeldus, et sünteesitud süsinikalusmaterjal ei ole aluselises keskkonnas ORR-i suhtes eriti aktiivne, kuid aktiivsus kasvab märgatavalt kui modifitseerida süsinikmaterjali Fe või Co ja lämmastikuga (lainealguspotentsiaalide vahe $\Delta E_{on} \approx 150$ mV). Sünteesitud NPGM materjalide korral saadi üleminevate elektronide arvuks $n < 4$, mis viitab 2+2-elektroonsele reaktsioonile.

Kõiki tulemusi arvesse võttes leiti, et kasutades sünteesil Co soola, lämmastikuallikat ja süsinikmaterjali C(rehv), on võimalik saada aktiivseid ORR-i katalüsaatoreid. Materjale edasi arendades oleks võimalik nende aktiivsust veelgi tõsta. Bakalaureusetöös saadud tulemused on väga olulised ning näitavad, et vanarehvidest on võimalik sünteesida kõrge aktiivsusega NPGM katalüsaatormaterjale, mida võiks edaspidi katsetada kütuseelementides.

Summary

12 000 tons of waste tires are disposed of each year in Estonia alone, yet most end up in landfills or are burned in kilns for energy production. The aim of this study was to determine whether a carbon material derived from end-of-life tires is suitable for synthesizing non-platinum group metal (NPGM) catalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline media (0.1 M KOH).

A carbon material was synthesized from granulated waste tires, from which steel and textile components were previously removed. This carbon material was then used to synthesize four novel catalyst materials by dry ball-milling and wet synthesis using Fe and Co salts as well as 2,2'-bipyridine as the metal source and nitrogen precursor, respectively.

All materials were analyzed using physical characterization methods (HR-SEM, SEM-EDX, and N₂ sorption) and electrochemical methods (RDE and CV). HR-SEM and SEM-EDX showed that all synthesized materials were clearly heterogeneous and contained additives commonly present in tires as constituents of tire filler materials or residual products of tire production (Si, S, Ca, and Zn). While the carbon support already exhibited a relatively small specific surface area (S_{BET}), the materials synthesized by the wet method showed an even lower S_{BET} . In contrast, dry ball-milled materials showed a slightly larger S_{BET} and porosity. Compared to a commercially available NPGM catalyst, the S_{BET} and porosity of all synthesized NPGM catalysts were much lower.

Electrochemical analyses demonstrated that although the carbon support on its own did not show significant activity toward the ORR, the modified Co-N/C and Fe-N/C catalysts demonstrated substantially higher onset potentials ($\Delta E_{\text{on}} \sim 150$ mV) in an alkaline medium. The number of electrons transferred during the ORR (n) was found to be < 4 .

When all measured parameters are taken into account, it was found that it is possible to synthesize highly active Co-N/C catalysts from the waste tire derived carbon material. Through optimization of synthesis methods, the activity may be improved even further and additional tests in a membrane electrode assembly can be carried out. The results of this work are of great significance and show that waste tire derived carbon materials can be used to synthesize NPGM catalysts, which may be suitable for application in fuel cells.

Tänuavaldused

Töö autor soovib avaldada suurt tänu oma juhendajatele, PhD Rutha Jägerile ja MSc Patrick Tepporile, kes olid nii hilistel öötundidel kui vara hommikul alati valmis kuulama, aitama, seletama ja suunama. Autor on siiralt tänulik oma juhendajate sügavale pühendumusele ja abivalmidusele, samuti põhjalikule konstruktiivsele kriitikale ja positiivselt motiveerivatele sõnadele.

Autor tänab veel BSc Anu Adamsoni, kes aitas materjalide pürolüüsimisega, BSc Miriam Koppelit, kes abistas lämmastiksorptsioonanalüüsi modelleerimisega, MSc Peeter Valku, kes aitas teostada osakeste suurusjaotuse mõõtmisi (tulemusi bakalaureusetöö raames ei esitatud), PhD Olga Volobujevat, kelle juhendamisel tehti HR-SEM ja SEM-EDX mõõtmised, PhD Jaak Nerutit, kes aitas teostada erinevaid mõõtmisi ning oli oma nõu ja kogemustega toeks, ja prof Enn Lusti.

Töö teostamist on toetatud finantsallikatest:

- PRG676 “Mikro-mesopoorsete materjalide ekspress analüüsi meetodite arendamine Eesti turbast sünteesitud süsinikust superkondensaatorite testimiseks” (1.01.2020-31.12.2024).
- "Uuised materjalid ja kõrgtehnoloogilised seadmed energia salvestamise ja muundamise süsteemidele (TK141) (1.01.2016–1.03.2023)", Enn Lust, Tartu Ülikool, Loodus- ja täppisteaduste valdkond.
- LLTKT20148 "Polümeerelektrolüüt-kütuseelemendi valmistamine (10.02.2020–9.07.2021)", Enn Lust, Tartu Ülikool, Loodus- ja täppisteaduste valdkond, keemia instituut.

Kasutatud kirjandus

- [1] „Basic Hydrogen Strategy Determined(METI)“. https://www.meti.go.jp/english/press/2017/1226_003.html (08.04.2021).
- [2] BMBF-Internetredaktion, „Nationale Wasserstoffstrategie - BMBF“, *Bundesministerium für Bildung und Forschung - BMBF*. <https://www.bmbf.de/de/nationale-wasserstoffstrategie-9916.html> (08.04.2021).
- [3] „Stratégie nationale pour le développement de l’hydrogène décarboné en France | entreprises.gouv.fr“. <https://www.entreprises.gouv.fr/fr/actualites/industrie/politique-industrielle/strategie-nationale-pour-developpement-de-l-hydrogene> (08.04.2021).
- [4] „The European Green Deal“. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1596443911913&uri=CELEX:52019DC0640#document2> (08.04.2021).
- [5] „Powering a climate-neutral economy“, *European Commission - European Commission*. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_20_1259 (08.04.2021).
- [6] „Pariisi kokkulepe – Riigi Teataja“. <https://www.riigiteataja.ee/akt/201112016003> (17.04.2021).
- [7] „Riigi eelarvestrateegia 2022-2025 ja stabiilsusprogramm 2021“, 2021.
- [8] „Vesinikuprojektid on Eesti ettevõtted kihevile ajanud. Kõike ollakse valmis tegema!“, *Eesti Päevaleht*. <https://epl.delfi.ee/a/93059835> (08.04.2021).
- [9] E4tech, „The Fuel Cell Industry Review 2020“.
- [10] J. M. Baldasano, „COVID-19 lockdown effects on air quality by NO₂ in the cities of Barcelona and Madrid (Spain)“, *Sci. Total Environ.*, 2020.
- [11] F. Roncaroli, E. S. Dal Molin, F. A. Viva, M. M. Bruno, ja E. B. Halac, „Cobalt and Iron Complexes with N-heterocyclic Ligands as Pyrolysis Precursors for Oxygen Reduction Catalysts“, *Electrochimica Acta*, 2015.
- [12] P. Teppor, R. Jäger, E. Härk, S. Sepp, M. Kook, O. Volobujeva, P. Paiste, Z. Kochovski, I. Tallo, ja E. Lust, „Exploring Different Synthesis Parameters for the Preparation of Metal-Nitrogen-Carbon Type Oxygen Reduction Catalysts“, *J. Electrochem. Soc.*, nr 5, 2020.
- [13] P. E. Kasatkin, R. Jäger, E. Härk, P. Teppor, I. Tallo, U. Joost, K. Šmits, R. Kanarbik, ja E. Lust, „Fe-N/C catalysts for oxygen reduction based on silicon carbide derived carbon“, *Electrochem. Commun.*, 2017.
- [14] R. Jäger, P. E. Kasatkin, E. Härk, P. Teppor, T. Romann, R. Härmas, I. Tallo, U. Mäeorg, U. Joost, P. Paiste, K. Kirsimäe, ja E. Lust, „The effect of N precursors in Fe-N/C type catalysts based on activated silicon carbide derived carbon for oxygen reduction activity at various pH values“, *J. Electroanal. Chem.*, 2018.
- [15] D. P. Wilkinson, J. Zhang, R. Hui, J. Fergus, ja X. Li, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance*. CRC Press, 2009.
- [16] S. Ratso, N. R. Sahraie, M. Tahar Sougrati, M. Käärrik, M. Kook, R. Saar, P. Paiste, Q. Jia, J. Leis, S. Mukerjee, F. Jaouen, ja K. Tammeveski, „Synthesis of highly-active Fe–N–C catalysts for PEMFC with carbide-derived carbons“, *J. Mater. Chem. A*, nr 30, 2018.
- [17] J. Lilloja, M. Mooste, E. Kibena-Pöldsepp, A. Sarapuu, B. Zulevi, A. Kikas, H.-M. Piirsoo, A. Tamm, V. Kisand, S. Holdcroft, A. Serov, ja K. Tammeveski, „Mesoporous iron-nitrogen co-doped carbon material as cathode catalyst for the anion exchange membrane fuel cell“, *J. Power Sources Adv.*, 2021.
- [18] X. X. Wang, D. A. Cullen, Y.-T. Pan, S. Hwang, M. Wang, Z. Feng, J. Wang, M. H. Engelhard, H. Zhang, Y. He, Y. Shao, D. Su, K. L. More, J. S. Spendelow, ja G. Wu, „Nitrogen-Coordinated Single Cobalt Atom Catalysts for Oxygen Reduction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells“, *Adv. Mater.*, nr 11, 2018.

- [19] P. Teppor, R. Jäger, E. Härk, I. Tallo, U. Joost, M. Kook, P. Paiste, K. Šmits, K. Kirsimäe, ja E. Lust, „ORR Activity and Stability of Co-N/C Catalysts Based on Silicon Carbide Derived Carbon and the Impact of Loading in Acidic Media“, *J. Electrochem. Soc.*, nr 14, 2018.
- [20] E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, ja T. Tacke, „Carbons as supports for industrial precious metal catalysts“, *Appl. Catal. Gen.*, nr 2, 1998.
- [21] E. Antolini, „Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts“, *Appl. Catal. B Environ.*, nr 1, 2009.
- [22] A. J. Bard ja L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2. John Wiley & Sons, Inc.
- [23] P. Grammelis, N. Margaritis, P. Dallas, D. Rakopoulos, ja G. Mavrias, „A Review on Management of End of Life Tires (ELTs) and Alternative Uses of Textile Fibers“, *Energies*, nr 3, 2021.
- [24] „Raadi rehvimägede lõpp paistab“, *Tartu Postimees*, 2020. <https://tartu.postimees.ee/7122275/raadi-rehvimagede-lopp-paistab> (13.05.2021).
- [25] „Raadi sai vanarehvidest priiks - Tartu Postimees“. <https://tartu.postimees.ee/7137476/raadi-sai-vanarehvidest-priiks> (13.05.2021).
- [26] M. Passaponti, L. Lari, M. Bonechi, F. Bruni, W. Giurlani, G. Sciortino, L. Rosi, L. Fabbri, M. Vizza, V. K. Lazarov, C. Fontanesi, ja M. Innocenti, „Optimisation Study of Co Deposition on Chars from MAP of Waste Tyres as Green Electrodes in ORR for Alkaline Fuel Cells“, *Energies*, nr 21, 2020.
- [27] M. Passaponti, L. Rosi, M. Savastano, W. Giurlani, H. A. Miller, A. Lavacchi, J. Filippi, G. Zangari, F. Vizza, ja M. Innocenti, „Recycling of waste automobile tires: Transforming char in oxygen reduction reaction catalysts for alkaline fuel cells“, *J. Power Sources*, 2019.
- [28] J. S. Gnanaraj, R. J. Lee, A. M. Levine, J. L. Wistrom, S. L. Wistrom, Y. Li, J. Li, K. Akato, A. K. Naskar, ja M. P. Paranthaman, „Sustainable Waste Tire Derived Carbon Material as a Potential Anode for Lithium-Ion Batteries“, *Sustainability*, nr 8, 2018.
- [29] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, ja C. Roy, „Heat-treatment of carbon blacks obtained by pyrolysis of used tires. Effect on the surface chemistry, porosity and electrical conductivity“, *J Anal Appl Pyrolysis*, 2003.
- [30] G.-S. Kang, G. Lee, S. Y. Cho, H.-I. Joh, D. C. Lee, ja S. Lee, „Recycling of waste tires by synthesizing N-doped carbon-based catalysts for oxygen reduction reaction“, *Appl. Surf. Sci.*, 2021.
- [31] C. Du, Q. Tan, G. Yin, ja J. Zhang, „5 - Rotating Disk Electrode Method“, *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, W. Xing, G. Yin, ja J. Zhang, Toim Amsterdam: Elsevier, 2014, lk 171–198.
- [32] J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [33] Song ja J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*. Springer-Verlag London, 2008.
- [34] H. Zhong, X. Gong, S. Zhang, P. Tang, D. Li, ja Y. Feng, „Design and Synthesis of Cobalt-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction“, *Chem. Rec.*, nr 7–8, 2018.
- [35] C. W. B. Bezerra, L. Zhang, H. Liu, K. Lee, A. L. B. Marques, E. P. Marques, H. Wang, ja J. Zhang, „A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction“, *J. Power Sources*, nr 2, 2007.
- [36] R. Jasinski, „A New Fuel Cell Cathode Catalyst“, *Nature*, nr 4925, 1964.
- [37] J.-P. Dodelet, „The Controversial Role of the Metal in Fe- or Co-Based Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Acid Medium“, *Electrocatalysis in Fuel Cells: A Non- and Low- Platinum Approach*, M. Shao, Toim London: Springer, 2013, lk 271–338.

- [38] V. S. Bagotzky, M. R. Tarasevich, K. A. Radyushkina, O. A. Levina, ja S. I. Andrusyova, „Electrocatalysis of the oxygen reduction process on metal chelates in acid electrolyte“, *J. Power Sources*, nr 3, 1978.
- [39] A. L. Bouwkamp-Wijnoltz, W. Visscher, J. A. R. van Veen, E. Boellaard, A. M. van der Kraan, ja S. C. Tang, „On Active-Site Heterogeneity in Pyrolyzed Carbon-Supported Iron Porphyrin Catalysts for the Electrochemical Reduction of Oxygen: An In Situ Mössbauer Study“, *J. Phys. Chem. B*, nr 50, 2002.
- [40] E. Yeager, „Electrocatalysts for O₂ reduction“, *Electrochimica Acta*, nr 11, 1984.
- [41] K. Wiesener, „N₄-chelates as electrocatalyst for cathodic oxygen reduction“, *Electrochimica Acta*, nr 8, 1986.
- [42] S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred, ja E. Yeager, „Heat-treated polyacrylonitrile-based catalysts for oxygen electroreduction“, *J. Appl. Electrochem.*, nr 1, 1989.
- [43] S. Ratso, A. Zitolo, M. Käärik, M. Merisalu, A. Kikas, V. Kisand, M. Rähn, P. Paiste, J. Leis, V. Sammelselg, S. Holdcroft, F. Jaouen, ja K. Tammeveski, „Non-precious metal cathodes for anion exchange membrane fuel cells from ball-milled iron and nitrogen doped carbide-derived carbons“, *Renew. Energy*, 2021.
- [44] S. Ratso, M. T. Sougrati, M. Käärik, M. Merisalu, M. Rähn, V. Kisand, A. Kikas, P. Paiste, J. Leis, V. Sammelselg, F. Jaouen, ja K. Tammeveski, „Effect of Ball-Milling on the Oxygen Reduction Reaction Activity of Iron and Nitrogen Co-doped Carbide-Derived Carbon Catalysts in Acid Media“, *ACS Appl. Energy Mater.*, nr 11, 2019.
- [45] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, ja J. Zhang, „A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells“, *Energy Environ. Sci.*, nr 9, 2011.
- [46] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Käärik, M. Kook, R. Saar, P. Kanninen, T. Kallio, J. Leis, ja K. Tammeveski, „Transition metal-nitrogen co-doped carbide-derived carbon catalysts for oxygen reduction reaction in alkaline direct methanol fuel cell“, *Appl. Catal. B Environ.*, 2017.
- [47] M. Bron, S. Fiechter, M. Hilgendorff, ja P. Bogdanoff, „Catalysts for oxygen reduction from heat-treated carbon-supported iron phenantroline complexes“, *J. Appl. Electrochem.*, nr 2, 2002.
- [48] G. Faubert, R. Côté, J. P. Dodelet, M. Lefèvre, ja P. Bertrand, „Oxygen reduction catalysts for polymer electrolyte fuel cells from the pyrolysis of FeII acetate adsorbed on 3,4,9,10-perylenetetra-carboxylic dianhydride“, *Electrochimica Acta*, nr 15, 1999.
- [49] H. Wang, Côté R., G. Faubert, D. Guay, ja J. P. Dodelet, „Effect of the Pre-Treatment of Carbon Black Supports on the Activity of Fe-Based Electrocatalysts for the Reduction of Oxygen“, *J. Phys. Chem. B*, nr 12, 1999.
- [50] M. Lefèvre, J. P. Dodelet, ja P. Bertrand, „O₂ Reduction in PEM Fuel Cells: Activity and Active Site Structural Information for Catalysts Obtained by the Pyrolysis at High Temperature of Fe Precursors“, *J. Phys. Chem. B*, nr 47, 2000.
- [51] L. Zhang, K. Lee, C. W. B. Bezerra, J. Zhang, ja J. Zhang, „Fe loading of a carbon-supported Fe–N electrocatalyst and its effect on the oxygen reduction reaction“, *Electrochimica Acta*, nr 26, 2009.
- [52] C. Kaes, A. Katz, ja M. W. Hosseini, „Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2'-Bipyridine Units“, *Chem. Rev.*, nr 10, 2000.
- [53] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Vikkisk, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, T. Kallio, ja K. Tammeveski, „Highly active nitrogen-doped few-layer graphene/carbon nanotube composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media“, *Carbon*, 2014.
- [54] „Europe – 91% of all End of Life Tyres collected and treated in 2018“, *ETRMA*. <https://www.etrma.org/library/europe-91-of-all-end-of-life-tyres-collected-and-treated-in-2018/> (01.06.2021).

- [55] P. T. Williams, „Pyrolysis of waste tyres: A review“, *Waste Manag.*, nr 8, 2013.
- [56] H. Jahnke, M. Schönborn, ja G. Zimmermann, „Organic dyestuffs as catalysts for fuel cells“, *Physical and Chemical Applications of Dyestuffs*, Berlin, Heidelberg, 1976, lk 133–181.
- [57] H.-J. Zhang, Q.-Z. Jiang, L. Sun, X. Yuan, ja Z.-F. Ma, „Influence of heat treatment on the activity and structure of CoTETA/C catalysts for oxygen reduction reaction“, *Electrochimica Acta*, nr 3, 2010.
- [58] O. T. Holton ja J. W. Stevenson, „The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells“, *Platin. Met. Rev.*, 2013.
- [59] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, ja N. Iwashita, „Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation“, *Chem. Rev.*, nr 10, 2007.
- [60] P. E. J. Flewitt ja R. K. Wild, *Physical methods for materials characterisation*, 2nd ed. Bristol ; Philadelphia: Institute of Physics Pub, 2003.
- [61] E. Tee, I. Tallo, H. Kurig, T. Thomberg, A. Jänes, ja E. Lust, „Huge enhancement of energy storage capacity and power density of supercapacitors based on the carbon dioxide activated microporous SiC-CDC“, *Electrochimica Acta*, 2015.
- [62] R. Bardestani, G. S. Patience, ja S. Kaliaguine, „Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT“, *Can. J. Chem. Eng.*, nr 11, 2019.
- [63] F. Cataldo, „On the characterisation of carbon black from tire pyrolysis“, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*, nr 5, 2020.
- [64] A. C. Thompson, D. T. Attwood, M. R. Howells, J. B. Kortright, A. L. Robinson, J. H. Underwood, K.-J. Kim, J. Kirz, I. Lindau, P. Pianetta, H. Winick, G. P. Williams, ja J. H. Scofield, „X-Ray Data Booklet“.
- [65] R. Jäger, P. Teppor, E. Härk, M. Härmas, A. Adamson, M. Paalo, O. Volobujeva, A. Kikas, Z. Kochovski, T. Romann, R. Härmas, ja E. Lust, „Cobalt and Nitrogen Co-Doped Peat Derived Carbon Based Catalysts for Oxygen Reduction“, *ECS Trans.*, nr 7, 2020.
- [66] R. Wang, K. Wang, Z. Wang, H. Song, H. Wang, ja S. Ji, „Pig bones derived N-doped carbon with multi-level pores as electrocatalyst for oxygen reduction“, *J. Power Sources*, 2015.
- [67] H. Wang, X. Bo, A. Wang, ja L. Guo, „Cobalt doped nanoporous hollow carbon spheres as novel non-precious metal oxygen reduction electrocatalysts“, *Electrochem. Commun.*, 2013.
- [68] X. Chen, X. Zhen, H. Gong, L. Li, J. Xiao, Z. Xu, D. Yan, G. Xiao, ja R. Yang, „Cobalt and nitrogen codoped porous carbon as superior bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and hydrogen evolution reaction in alkaline medium“, *Chin. Chem. Lett.*, nr 3, 2019.
- [69] W. He, C. Jiang, J. Wang, ja L. Lu, „High-Rate Oxygen Electroreduction over Graphitic-N Species Exposed on 3D Hierarchically Porous Nitrogen-Doped Carbons“, *Angew. Chem. Int. Ed.*, nr 36, 2014.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Joel Indrek Martin Laanemäe

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Hapniku redutseerumine rehvipurust sünteetitud süsinik- ja mitteväärismetall-katalüsaatormaterjalidel aluselises keskkonnas“, mille juhendajad on PhD Rutha Jäger ja MSc Patrick Teppor, 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, alates **14.06.2023** 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.

Joel Indrek Martin Laanemäe
08.06.2021