

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia Instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Silver Juvanen

**Hapniku elektroredutseerumine rapsipressi jäägil põhinevatel
lämmastikuga dopeeritud rauda ja koobaltit sisaldavatel
süsinikmaterjalidel**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad: Ave Sarapuu, PhD

Kaido Tammeveski, PhD

Tartu 2021

INFOLEHT

Hapniku elektroredutseerumine rapsipressi jäägil põhinevatel lämmastikuga dopeeritud rauda ja koobaltit sisaldavatel süsinikmaterjalidel

Antud töö eesmärgiks oli valmistada hapniku elektroredutseerumise reaktsioonil aktiivseid katalüsaatormaterjale. Nende valmistamiseks pürolüüsi teel kasutati lähteainetena rapsiõli tootmisel tekkivat rapsipressi jääki, ditsüandiamiidi ning koobalti ja raua soolasid. Töö käigus saadud materjale karakteriseeriti erinevatel füüsikalise-keemilistel meetoditel ning nende elektrokeemiline aktiivsus määrati pöörleva ketaselektroodi meetodil. Lühiajalise potentsiaali tsükleerimise käigus oli aktiivseim materjal ka stabiilne. Tulemustest selgus, et lihtsatest ja odavatest lähteainetest saadi kõrge aktiivsusega katalüsaatormaterjalid hapniku redutseerumisreaktsiooni jaoks.

Märksõnad: hapniku redutseerumine, mitte-väärismetallkatalüsaator, elektrokatalüüs, lämmastikuga dopeerimine

CERCS: P401, elektrokeemia

Electroreduction of oxygen on rapeseed press cake-based iron and cobalt containing nitrogen doped carbon materials

The aim of this work was to prepare active catalyst materials for the electrochemical oxygen reduction reaction. Rapeseed press cake, a byproduct of rapeseed oil production, was used as a precursor together with dicyandiamide and salts of cobalt and iron which were then pyrolysed to obtain the final materials. Different physico-chemical methods were used to characterize the catalyst materials and their electrochemical activity was studied using the rotating disk electrode method. During short-term potential cycling the most active material was shown to be stable. From the results obtained in this work it was concluded that catalysts with high activity for the oxygen reduction reaction can be manufactured from simple and cheap precursors.

Keywords: oxygen reduction, non-precious metal catalyst, electrocatalysis, nitrogen doping

CERCS: P401, electrochemistry

SISUKORD

SISSEJUHATUS	4
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	5
1.1 Hapniku redutseerumisreaktsioon	5
1.2 Hapniku redutseerumine lämmastikuga dopeeritud ja siirdemetalle sisaldavatel süsinikmaterjalidel.....	5
1.3 Biomaterjalidest saadud hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüsaatorid	7
2. EKSPERIMENTAALNE OSA	9
2.1 Materjalide valmistamine	9
2.2 Elektroodide ettevalmistamine	10
2.3 Elektrokeemilised mõõtmised	10
2.4 Füüsikalise-keemilise karakteriseerimine	11
3. TULEMUSED JA ARUTELU	13
3.1 Katalüsaatormaterjalide struktuur	13
3.2 Hapniku redutseerumine katalüsaatormaterjalidel	21
KOKKUVÕTE.....	27
SUMMARY	28
KASUTATUD KIRJANDUS	29

SISSEJUHATUS

Fossiilkütused rahuldavad hetkeseisuga peamise osa maailma energiavajadusest. Sellega kaasneva kliimasoojenemise ja saastumise vältimiseks on viimastel aastakümnetel palju uuritud erinevaid alternatiivseid energiaallikaid, mis oleks taastuvad ja keskkonnasõbralikud.

Kütuseelement kasutab kütust, milleks tavaliselt on vesinik, ning muundab selle koos õhuhapnikuga elektrokeemiliste protsesside kaudu elektrienergiaks. Jääkproduktidena tekivad vesinikku kütusena kasutades vaid soojus ja vesi.

Kütuseelementide laiemat kasutuselevõttu on seni piiranud nende kõrge hind ja lühike eluiga, mis on tingitud plaatinal põhinevate katalüsaatorite kui seni aktiivseimate materjalide kasutamisest hapniku redutseerumisreaktsioonil. Seetõttu on vajalik välja töötada erinevat tüüpi katalüsaatormaterjale, mis oleksid stabiilsemad, odavamad ning sisaldaks võimalikult vähe väärismetalle. Aktiivsemate materjalide näiteks on lämmastikuga dopeeritud ja siirdemetalle sisaldavad süsinikmaterjalid, sealhulgas süsiniknanotorud, mesopoorne süsinik, karbiidse päritoluga süsinik ja grafeen. Heade elektrokatalüütiliste omadustega materjale on saadud ka siis, kui süsinikuallikaks on kasutatud erinevaid bioloogilist päritolu materjale.

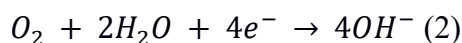
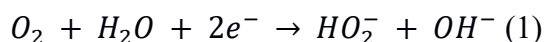
Käesoleva magistritöö käigus valmistati erinevaid lämmastiku, raua ja koobaliga dopeeritud süsinikmaterjale, kasutades süsinikuallikana rapsiõli tootmisel tekkivat jääki – kuumpressitud rapsikooki. Lämmastikuallikaks kasutati ditsüaandiamiidi (DCDA), rauaallikaks raud(III)nitraatnonahüdraati ning koobaltiallikaks koobalt(III)nitraatheksahüdraati. Saadud süsinikmaterjale uuriti erinevate füüsikalise-keemiliste meetoditega. Hapniku redutseerimise mõõtmistel kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodil.

Töö eesmärk oli saada aktiivseid katalüsaatormaterjale hapniku redutseerumisreaktsiooni jaoks ning uurida koostise varieerimise mõju nende struktuurile ja elektrokatalüütilistele omadustele.

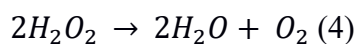
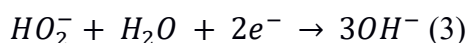
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Hapniku redutseerumisreaktsioon

Plaatinal põhinevaid katalüsaatorid on hapniku redutseerumisreaktsioonil seni kõige aktiivsemad ja rohkem kasutust leidnud [1]. Olenevalt lahuse keskkonnast ja katalüsaatori omadustest on hapniku redutseerumisreaktsiooni käik erinev. Aluselises keskkonnas võib reaktsioon minna nii kaheelektronilist kui ka neljalelektronilist rada [2]:



Reaktsiooni (1) käigus tekkiv peroksiid võib omakorda redutseeruda või disproporsioneeruda:



Neljalelektronilise reaktsiooni (2) teel saab kätte maksimaalse energia ning platinakatalüsaatoritel käibki reaktsioon peamiselt seda teed pidi [2]. Lisaks väiksemale energiatoodangule tekib reaktsioonil (1) vesinikperoksiid, mis võib kahjustada erinevaid kütuseelemendi osi [1].

1.2 Hapniku redutseerumine lämmastikuga dopeeritud ja siirdemetalle sisaldavatel süsinikmaterjalidel

Seni aktiivsemate plaatinal põhinevate katalüsaatorite peamine puudus on madal elektrokeemiline stabiilsus ja kõrge hind [3]. Üks edukamaid viise paremate omadustega materjalide valmistamiseks on lämmastikku, siirdemetalle (peamiselt Fe, Co, Mn ja ka Ni) ja süsinikku sisaldavate lähteainete töötlemine kõrgel temperatuuril [4,5]. Sellisel viisil saadud M-N-C tüüpi materjalid on paistavad välja kõrge aktiivsuse, stabiilsuse ja heade omaduste poolest hapniku redutseerumisreaktsioonil. Materjalide elektrokatalüütiliste optimeerimiseks on kasutatud erinevaid viise mis keskenduvad metalliosakeste suuruse vähendamisele, aktiivsete tsentrite paremale jaotusele süsinikstruktuuris ning materjali poorsuse suurendamisele [6]. Poorsuse suurendamiseks on kasutatud erinevat tüüpi matriitse ning nende abil on saadud väga heade elektrokatalüütiliste omadustega materjale. Alumiiniumoksiidil või ränil baseeruvate kõvade matriitside eemaldamine on mürgise ja ohtliku vesinikfluoriidi (HF) ning muude hapete kasutamise tõttu keeruline [6]. Pehmed matriitsid lagunevad pürolüüsiprotsessi käigus ning

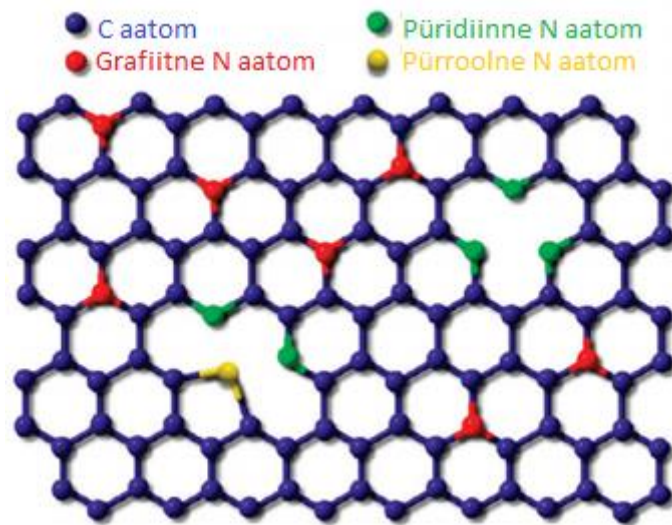
annavad materjalile poorse struktuuri kuid neidki on üldiselt keeruline sünteesida ning nad ei ole seetõttu sobilikud katalüsaatormaterjalide masstoodanguks [7].

Siirdemetalle sisaldavate ning lämmastikuga dopeeritud katalüsaatorite korral on uuritud erinevate aktiivtsentrite rolli hapniku redutseerumisreaktsioonil. On leitud, et leeliselises keskkonnas on aktiivsed lämmastikuga koordineerunud metallitsentrid ($M-N_x$), süsinikukihtidega kaetud metallinanoosakesed ($M@N-C$) ning erinevad mittemetalsed lämmastikutsentrid [8,9]. $Fe-N_x$ aktiivtsentrite korral on süsinikstruktuuri äärtel olevad tsentrid on aktiivsemad ja alandavad hapniku redutseerumisreaktsiooni potentsiaalibarjääri enam kui süsinikstruktuuri sees olevad tsentrid [10]. Rauda ja koobaltit sisaldavad bimetalsed katalüsaatorid on näidanud head aktiivsust ja stabiilsust Fe ja Co sünergistliku efekti tõttu N-dopeeritud süsinikmaterjalides [7]. Lämmastiku ja fosforiga dopeeritud rauda sisaldavas materjalis on leitud, et topeltkoordineeritud Fe-N/P-C aktiivtsentrid on $Fe-N_4$ tsentritest hapniku redutseerumisreaktsioonil märkimisväärselt aktiivsemad. Kvantmehaaniliste arvutuste järgi on kõrgema elektrokatalüütilise aktiivsuse aluseks O_2 parem adsorbeerumine ja hapniku redutseerumisreaktsiooni edasiste etappide madalam aktivatsioonienergia $Fe-N_3P$ tsentritel võrreldes $Fe-N_4$ tsentritega. Oluline on ka tsentrit ümbritsevate fosfori aatomite asetus [11].

$M@N-C$ tüüpi aktiivtsentrid stabiliseerivad aluselises keskkonnas kaheelektronisel teel tekkivat vesinikperoksiidi ning nende aktiivsus tuleneb sünergistlikust efektist metalli nanoosakese ja metalli katva N-dopeeritud süsinikukihi vahel [9,12]. $Fe-N_x$ tsentrite aktiivsus on grafeeniga kaetud raudkarbiidi nanoosakestega materjalis märkimisväärselt suurem [13]. Aktiivset koobaltfosfiidi nanoosakesi sisaldavat materjali uurides leiti, et CoP osakesed olid kaetud defektsete süsiniku kihtidega ning laengujaotus nende tasapinnal muutus hapniku redutseerumisreaktsiooni jaoks soodsamaks [14]. Rauda sisaldavas materjalis, kus kasutati süsinikuallikana kohvipaksu, leiti, et 800 °C juures pürolüüsitud aktiivseimas materjalis tekkisid süsinikukihiga kaetud raua nanoosakesed, kuid 600 ja 700 °C juures tekkisid vaid väheaktiivsed raudoksiidi osakesed [15].

Mittemetalsed lämmastikutsentrid saab jaotada püridiinseks, pürroolseks ning grafiitseks vormiks, mida on kujutatud joonisel 1 [16,17]. Lämmastik on süsinikust elektronegatiivsem ning annab naabruses asuvatele süsinikuaatomitele positiivse osalaengu, see aga soodustab hapniku seondumist süsinikstruktuurile [8,18,19]. Arvatakse, et hapniku redutseerumisel on aktiivsemad just pürroolne ja püridiinne N, kuid nende täpne roll reaktsiooni katalüüsis pole

veel kindel [8]. Kvantmehaaniliste arvutuste põhjal suurendavad pürroolised lämmastikuvormid $M-N_x$ tsentrite aktiivust reaktsiooni aktivatsioonienergia vähenemise kaudu [20].



Joonis 1. Lämmastikuga dopeeritud grafeeni struktuur [16].

Fosforiga dopeeritud süsinikmaterjalide aktiivsust hapniku redutseerumisreaktsioonil on intensiivselt uuritud. Lämmastikul ja fosforil on sama arv valentselektrone ning neil on sarnased keemilised omadused, kuid suurema aatomraadiuse ja paremate elektrondonoorsete omaduste tõttu on fosfor hea valik dopeerimisel kasutamiseks [21]. Toluene ja trifenüülfosfiini pürolüüsimisel saadud metallivaba P-dopeeritud grafiit on hapniku redutseerumisreaktsioonil aktiivne ning metanoolitaluvuse poolest parem Pt/C võrdlusmaterjalist [22]. Mesopoorne P-dopeeritud süsinikmaterjal, mis saadi korrapärasest mesopoorset ränidioksiidi kasutades, näitas selektiivsust neljalelektronilisele reaktsiooniteele ning oli piisavalt stabiilne [21]. Fe-N/P-C tüüpi lämmastiku ja fosforiga topeltkoordineeritud raua aktiivtsentreid sisaldav materjal on näidanud kommertsiaalsest platinakatalüsaatorist paremat aktiivsust [11].

1.3 Biomaterjalidest saadud hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüsaatorid

Elusorganismid kasutavad hingamise käigus energia saamiseks hapnikku elektronaktseptorina. Selleks kasutatakse erinevaid ensüüme, nagu näiteks tsütokroom c oksüdaas. Kuigi selliste ensüümide efektiivsus on ligilähedane termodünaamiliselt võimalikule, on nende kasutuselevõtt piiratud madala massiülekanne ning ensüümide suuruse tõttu [23]. Lisaks sellele on ensüümid ebastabiilsed ning aktiivsed vaid teatud pH või temperatuurivahemikus [24].

Töös kasutatud rapsipressi jääk on saadud rapsiseemnete kuumpressimise teel ning koosneb toorrasvast, kiudainetest ja umbes 30-40% ulatuses toorvalgust. Lisaks sisaldab see veidi üle

ühe protsendi fosforit ning alla ühe protsendi kaltsiumi [25]. Erinevat päritolu biomassi pürolüüsil tekib olenevalt allikast poorne süsinikmaterjal, mis võib olla erinevate aatomitega dopeeritud [19]. Seetõttu on nad paljulubavad lähteained hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüsaatorite valmistamisel. Katalüsaatormaterjalide valmistamiseks on kasutatud näiteks kohvipaksu [15], seent *Auricularia auricula-judae* [20], verevalku [8] ja vetikaid [26]. Sellist tüüpi süsinikmaterjalide omadused sõltuvad tugevalt nende eeltötlusest, mille näiteks on hüdrotermiline karboniseerimine, biomassi uhmerdamine, erinevad keemilised töötled ning kuivatamine [19].

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1 Materjalide valmistamine

Käesolevas magistritöös kasutatud katalüsaatormaterjalide valmistamiseks kaaluti vajalikud kogused kuumpressitud rapsikooki (Scanola Baltic), distsüaandiamiidi (DCDA, Sigma-Aldrich), raud(III)nitraatnonahüdraati ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) ning koobalt(III)nitraatheksahüdraati ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich). Ained suspendeeriti ultrahelivannis 50 ml isopropanoolis 10 minutit kuni ühtlustumiseni. Saadud suspensioon kuivatati üleöö 50 °C juures. Kuivanud segu asetati portselanlaevukesse ning pürolüüsi toruahjus lämmastikukeskkonnas. Pürolüüsiprogrammik oli kõikide materjalide puhul temperatuuri tõus 10 °C minutis kuni 800 °C, kus seda hoiti 2 tundi.

Peale esimest pürolüüsi ja ahju jahtumist koguti materjal kokku ning uhmerdati. Osa saadud materjalidest hoiti hapete segus (0,5 M H_2SO_4 + 0,5 M HNO_3) ööpäeva jooksul 50 °C juures. Seejärel pesti materjali vaakumfiltril Milli-Q veega ning kuivatati üleöö. Sellele järgnes teine pürolüüs sama pürolüüsiprogrammi järgi.

Tabelis 1 on välja toodud töös uuritud materjalide tähistused ning lähteainete kogused. Happes töödeldud vastavad materjalid on töös tähistatud märkega -h, näiteks FeCoNCR-h.

Tabel 1. Katalüsaatormaterjalide valmistamisel kasutatud lähteainete kogused.

Materjali tähistus	Rapsipressi jääk	DCDA	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
CR	1000 mg	-	-	-
NCR	200 mg	1000 mg	-	-
FeNCR1	200 mg	1000 mg	-	18 mg (2,5 mg Fe)
FeNCR2	100 mg	1000 mg	-	18 mg (2,5 mg Fe)
CoNCR	100 mg	1000 mg	12,3 mg (2,5 mg Co)	-
FeCoNCR	100 mg	1000 mg	6,15 mg (1,25 mg Co)	9 mg (1,25 mg Fe)

2.2 Elektroodide ettevalmistamine

Mõõtmiseks kasutati teflonümbrisega klaassüsinikelektroode (ingl k *glassy carbon*, GC) pindalaga 0,2 cm². Elektroodid poleeriti 1 ja 0,3 µm läbimõõduga alumiiniumoksiidi pulbriga ning seejärel puhastati ultrahelivannis Milli-Q vees ja pärast 50% etanooli ja vee lahuses.

Elektroodide ühtlaseks katmiseks katalüsaatoriga valmistati selle suspensioon 1:1 ruumala suhtega Milli-Q vee ja isopropanooli lahuses. Suspensiooni kontsentratsiooniks oli 4 mg/ml kuhu lisati ka 20 µL 5% ionomeeri Nafion lahust (Sigma-Aldrich). Saadud segu suspendeeriti ultrahelivannis umbes 20 minutit kuni suspensioon oli homogeenne. Ühtlase kihi saavutamiseks pipeteeriti 10 µL suspensiooni 3,33 µL kaupa ettevalmistatud GC elektroodidele. Katalüsaatori kogus elektroodil oli 200 µg/cm². Võrdluseks valmistati samal viisil kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga (20% Pt, E-TEK) kaetud elektroodid.

2.3 Elektrokeemilised mõõtmised

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi potentsiostaadi Autolab PGSTAT30 (Eco Chemie B.V.) kasutades ning selle töö juhtimiseks kasutati tarkvara Nova (versioon 2.1). Mõõtmised viidi läb klaasist mõõterakus. Tööelektroodina kasutati GC elektroode ning abielektroodiks kasutati plaatinaelektroodi. Võrdluselektroodiks kasutati küllastatud kalomelelektroodi (ingl k *saturated calomel electrode*, SCE). Töös kasutatud potentsiaalid on avaldatud pöörduva vesinikelektroodi (ingl k *reversible hydrogen electrode*, RHE) suhtes vastavalt valemile $E_{RHE} = E_{SCE} + 0.241 V + 0.059 * pH$.

Pöörleva ketaselektroodi meetodil kasutati pöörlemiskiirusi 360, 610, 960, 1900 ja 3100 p/min. Mõõtmised viidi läbi toatemperatuuril aluselises keskkonnas 0,1 M KOH (Sigma-Aldrich) lahuses. Hapniku redutseerimise uurimiseks küllastati lahus hapnikuga (99,999 %, Linde), foonivoolu mõõtmiseks küllastati lahus argooniga (99,999 %, Linde). Gaasivoog säilitati lahuse kohal kogu mõõtmise ajal. Tsüaniidanioonide mõju uuriti hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses, mis sisaldas NaCN 10 mM kontsentratsiooniga. Metanooli mõju uuriti 0,1 M KOH lahuses, mis sisaldas metanooli 3 M kontsentratsiooniga. Stabiilsustesti jaoks tsükleeriti elektroodi 10000 korda vahemikus 0,4 – 1 V laotuskiirusel 100 mV/s ning mõõtes hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000 ja 10000 tsükli järel pöörlemiskiirusel 1900 p/min. Kronoamperomeetrilise stabiilsustesti jaoks hoiti elektroodi 10 tundi potentsiaalil 0,5 V pöörlemiskiirusel 960 p/min mõõtes voolutugevust iga 5 s tagant.

2.4 Füüsikalise-keemiline karakteriseerimine

Materjalide pinnamorfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi (Helios Nanolab 600, FEI) abil. Elementkoostise määramiseks kasutati energiadiispersiivset röntgenmikroanalüüsi, mis viidi läbi samas elektronmikroskoobis kasutades INCA Energy 350 (Oxford Instruments) energiadiispersiivset röntgenspektromeetrit (ingl k *energy-dispersive x-ray spectrometer*, EDX). Topograafia uurimiseks ja koostise analüüsiks kasutati elektronide kiirendavat pinget 15 kV.

Objekti karakteriseerimine skaneeriva läbistuselektronmikroskoopia (ingl k *scanning transmission electron microscopy* (STEM)) meetodil viidi läbi (skaneerivas) läbivalgustavas elektronmikroskoobis (Titan Themis 200, Fei), mis oli varustatud EDX spektromeetriga (SuperX, Bruker). Mõõtmisi teostati 200 kV kiirendaval pingel. Elementide jaotuse uurimiseks proovis tehti STEM-EDX kaardistamine kasutades Esprit tarkvara. STEM uuringute jaoks dispergeeriti pulber isopropanoolis ja töödeldi ultrahelivannis ühe minuti jooksul. Saadud dispersioon kanti pipeti abil süsinikkilega kaetud TEM vaskvõrgu (Agar Scientific) peale.

Mikro-Ramani spektroskoopia mõõtmistel registreeriti Ramani spektrid tagasihajuva geomeetriaga inVia Renishaw spektromeetril, kasutades Olympus konfokaalset mikroskoopi (50X objektiiv) ja Ar-ioon laserit, lainepikkusel 514,5 nm.

Röntgenfotoelektronspektroskoopia (ingl k *x-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) uuringutes mõõdeti fotoelektronide energiaspektrid elektronspektromeetriga SCIENTA SES-100. Fotoelektronide tekitamiseks kasutati röntgenkiirguse allikast XR3E2 saadud Mg K α kiirgust footoni energiaga 1253,6 eV.

Röntgendifraktsioonanalüüs (ingl k *X-ray diffraction*, XRD) viidi läbi Bruker D8 Advance difraktomeetriga (Ni-filtreeritud Cu K α) ja tulemuste analüüsiks kasutati Brukeri DIFFRAC.EVA tarkvara koos ICDD PDF-4+ (2020) andmebaasiga. Difraktsioonipiltide saamiseks kasutati loendusajaga 346 s punkti kohta 2θ vahemikus $8-90^\circ$ skaneerimissammuga $0,014^\circ$.

Materjalide poorsuse ja eripinna parameetrid leiti kasutades madalatemperatuurilist lämmastiku adsorptsiooni seadmega NOVAtouch LX2 (QuantaChrome Instruments). Enne mõõtmisi degaseeriti proove vaakumis 220°C juures 12 tunni jooksul. Süsinikmaterjalide eripind (SBET) arvutati vastavalt Brunauer-Emmett-Telleri (BET) teooriale suhtelise rõhu (P/P0) vahemikus 0,02 – 0,2. Pooride koguruumala (V_{tot}) arvutati P/P0 väärtusel 0,97. Mikropooride ruumala (V _{μ}) ja pooride suurusjaotus arvutati lämmastiku adsorptsiooni-desorptsiooni isothermidest

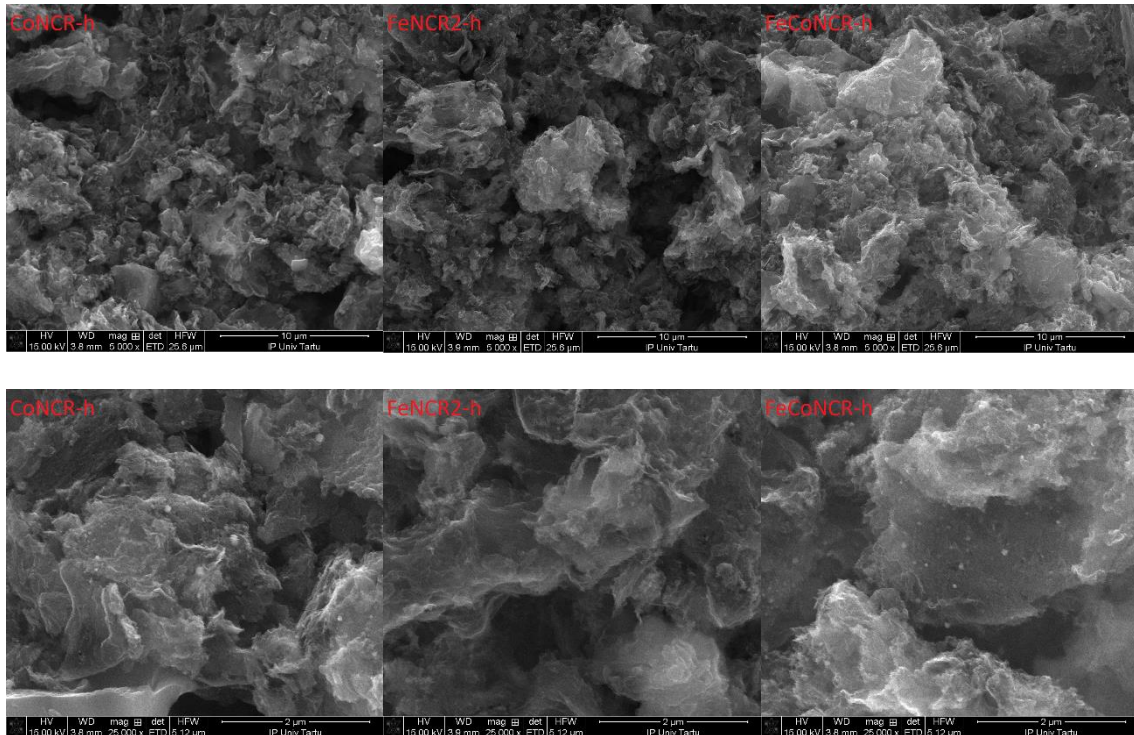
kasutades tihedusfunktsionaali mudelit (ingl k *quenched solid density functional theory*, QSDFT).

SEM ja TEM mõõtmised viis läbi TÜ Füüsika instituudis Jekaterina Kozlova, Ramani spektroskoopia mõõtmised Aleksei Treštšalov ja XPS mõõtmised Arvo Kikas. N₂ adsorptsiooni mõõtmised tegi TÜ Keemia instituudis Maike Käärik ja XRD mõõtmised TÜ Ökoloogia ja maateaduste instituudis Jaan Aruväli.

3. TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 Katalüsaatormaterjalide struktuur

Töö käigus valmistatud materjalide pinna struktuuri ja morfoloogia uurimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi. Joonise 2 põhjal on näha, et kõigil uuritud materjalidel on ebaregulaarne poorne süsinikstruktuur. CoNCR-h ja FeCoNCR-h puhul on näha metalli nanoosakesi, mis on kujutistel heledate täppidena.



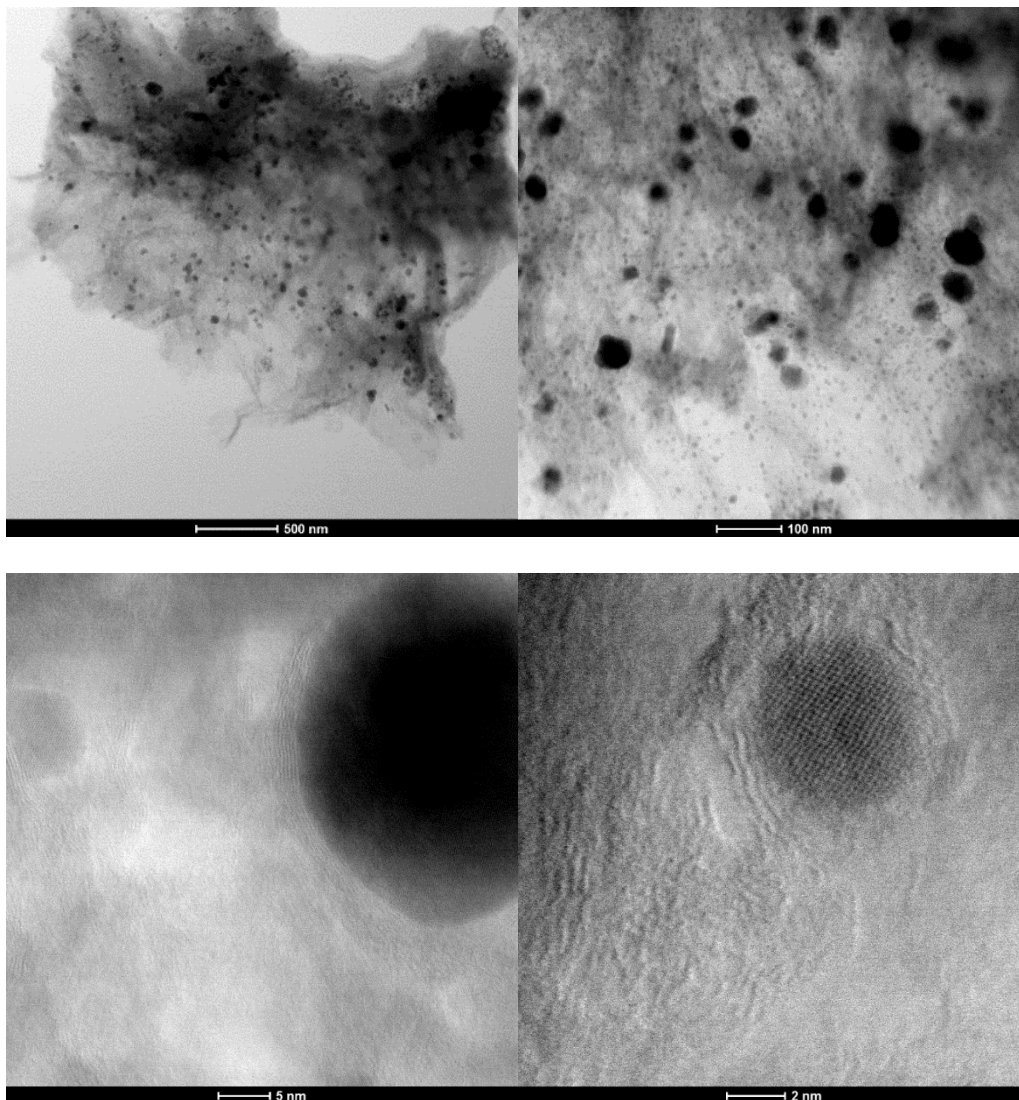
Joonis 2. Materjalide Co-NCR-h, FeNCR2-h ja FeCoNCR-h SEM mikrofotod. Ülemisel real 5000 kordne suurendus, alumisel real 25000 kordne suurendus.

SEM-EDX analüüsi põhjal oli materjalides ootuspärastelt süsinikku, lämmastikku ja metalle. Lisaks sellele on neis väike kogus fosforit ja kaltsiumi, mis on pärit rapsipressi jäägist. Materjalide elementkoostis on kokkuvõtvalt tabelis 2.

Tabel 2. Materjalide elementkoostis SEM-EDX analüüsi põhjal.

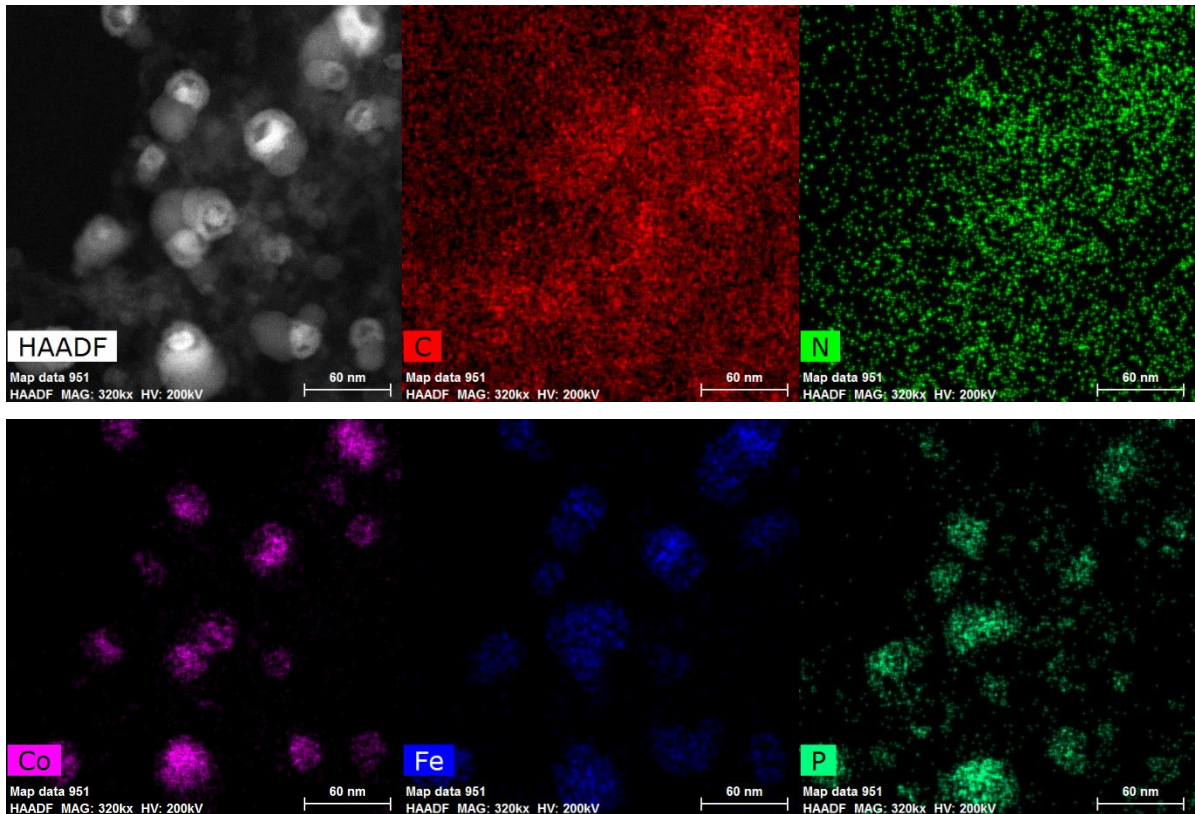
Materjal	Elementkoostis (massi %)						
	C	N	O	Fe	Co	P	Ca
CoNCR-h	55,1	17,9	11,0	-	11,5	2,3	1,0
FeNCR2-h	58,2	8,3	12,8	14,7	-	3,7	0,9
FeCoNCR-h	52,6	13,2	14,4	7,1	6,3	3,3	1,3

FeCoNCR-h kui kõige aktiivsema materjali detailsema struktuuri uurimiseks kasutati skaneerivat läbistuselektronmikroskoopi (STEM).



Joonis 3. Materjali FeCoNCR-h STEM mikrofotod.

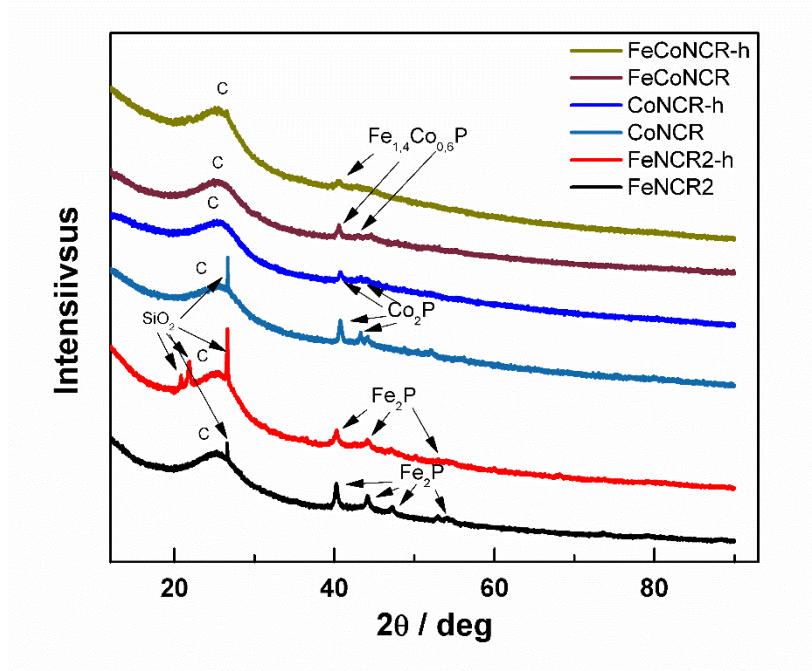
Joonisel 3 kujutatud fotodel on näha, et vaatamata eelnevale happetötlusele sisaldab materjal erineva suurusega metalseid nanoosakesi. Leidub nii suuri (>50 nm) kui ka väiksemaid (<10 nm) läbimõõduga osakesi. Osakesed on kaetud grafiitse süsiniku kihtidega, mis on arvatavasti ka põhjuseks, miks hapetes töötlemise käigus need osakesed ei lahustunud. Sarnaseid grafiitse kihiga kaetud metalli nanoosakesi on analüüsi käigus täheldatud ka kirjanduses, kus need on avaldanud märkimisväärset mõju katalüsaatori aktiivsusele [12,15,27].



Joonis 4. Materjali FeCoNCR-h STEM-EDX elementanalüüsi kujutised. 320000 kordne suurendus.

Joonisel 4 toodud STEM-EDX kujutiste põhjal sisaldavad need osakesed suures koguses koobaltit, rauda ja fosforit. Koobaltisisaldus on suurem osakeste keskel ja osakeste välimine osa sisaldab rohkem rauda. On näha, et lämmastik on jaotunud ühtlaselt kogu materjalis. Co, Fe ja P on peamiselt osakestena koos, kuid fosfor on osaliselt ka süsinikstruktuuris laiali jaotunud.

Materjalide koostise ja kristallstruktuuri uurimiseks teostati XRD mõõtmised mille tulemusi on kujutatud joonisel 5. Kõikides proovides on põhikomponent kihiline süsinik, mida näitab lai piik 21-28° juures. Lisaks sellele olid materjalides metallifosfiidid Co_2P ja Fe_2P vastavalt lisatud metallidele. Bimetalses materjalis oli metallifosfiidi valemiks $\text{Fe}_{1,4}\text{Co}_{0,6}\text{P}$.



Joonis 5. Erinevate materjalide difraktsioonipildid.

Teravad ränidioksiidi SiO₂ piigid 21° ja 28° juures tulenevad ilmselt kvartsi kildudest mis sattusid sinna kvartslaevukesest pürolüüsiprotsessi käigus. Võib näha, et hapetes töödeldud materjalidel on metallifosfiidide piigid madalamad, mis viitab sellele, et osa fosfiidide nanoosakestest on töötusega eemaldatud. XRD ja STEM analüüsi põhjal saab öelda, et töös valmistatud materjalides on olemas süsinikukihtidega kaetud metallifosfiidide nanoosakesed. Sarnaseid koobalt- ja raudfosfiidi nanoosakesi on leitud ka eelnevates töödes [14,28].

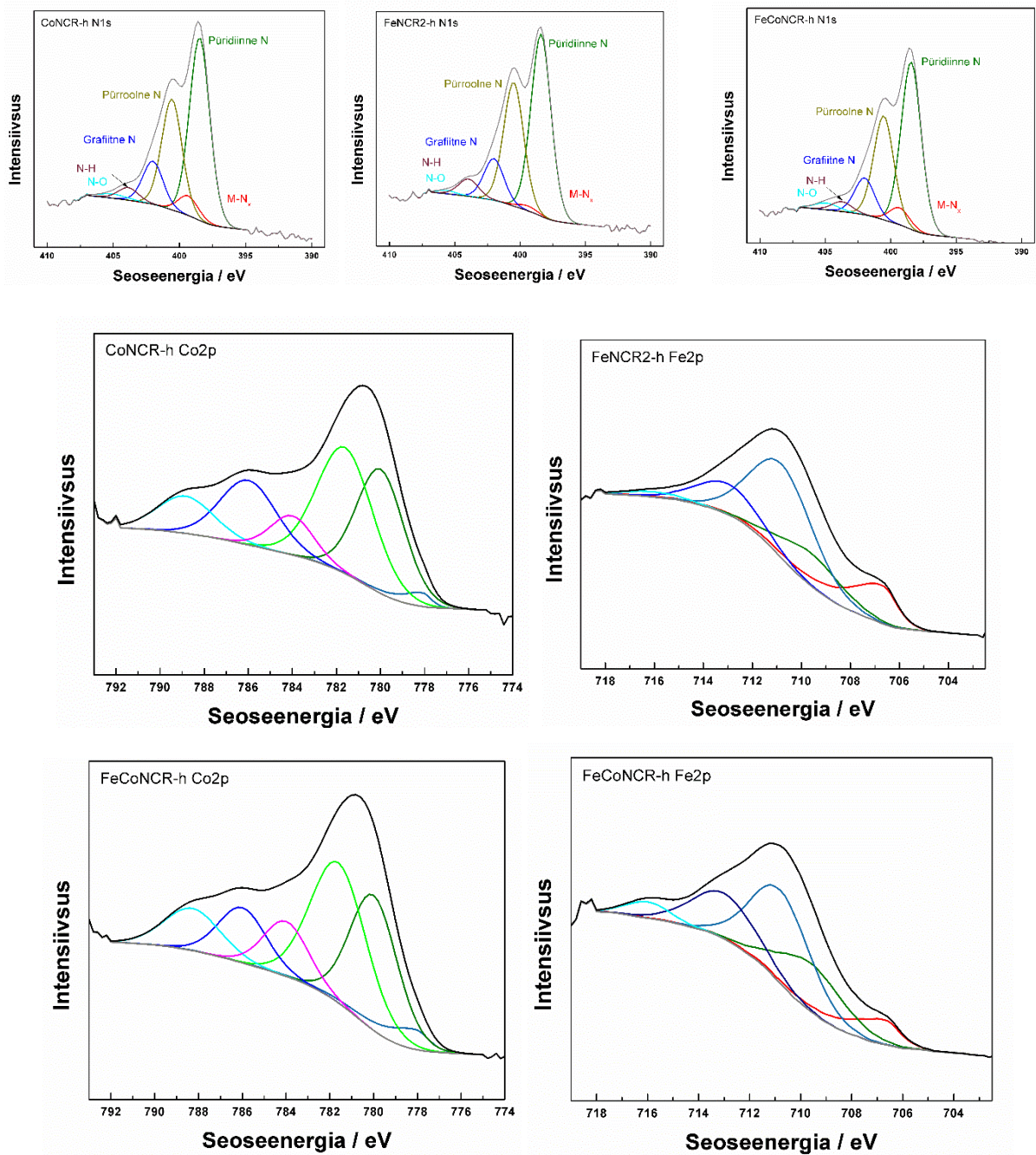
Materjalide pinna keemilise koostise uurimiseks teostati XPS mõõtmised. Tabelis 3 on toodud materjalide pinna elementkoostis. Materjalide pindkiht koosneb ootuspäraselt süsinikust, lämmastikust, hapnikust ning metallidest vastavalt materjalile. Võib näha, et materjalide pinnal on suhteliselt palju lämmastikku (ca 10-12 aatom%) ning koobaltit võrreldes rauaga rohkem.

Tabel 3. Materjalide pinna koostis XPS andmete põhjal.

Materjal	Pinna elementkoostis (aatom %)					Lämmastikuvormide suhteline sisaldus (%)					
	C	N	O	Fe	Co	Püridiinne	Pürroolne	Grafiitne	M-N _x	N-H	N-O
CoNCR-h	80,7	11,8	5,6	-	1,9	48,6	29,5	11,5	5,2	3,4	1,5
FeNCR2-h	82,1	9,9	7,2	0,8	-	48,5	33,1	11,1	1,3	4,7	0,9
FeCoNCR-h	79,4	11,4	7,4	0,5	1,2	48,5	30,2	10,8	5,0	2,9	2,4

Püridiinse ja grafiitse lämmastikuvormi suhteline osakaal on materjalidel praktiliselt sama. Pürroolset vormi esineb FeNCR2-h materjalis veidi rohkem kui CoNCR-h ja FeCoNCR-h materjalides. FeNCR2-h ja CoNCR-h materjalide võrdluses muutub peamiselt lämmastikuga koordineeritud M-N_x tsentrite osakaal mis on CoNCR-h materjalis ligi neli korda suurem. Lisaks sellele muutub veidi ka püridiinse N-oksiidi osakaal, olles suurim FeCoNCR-h materjalis.

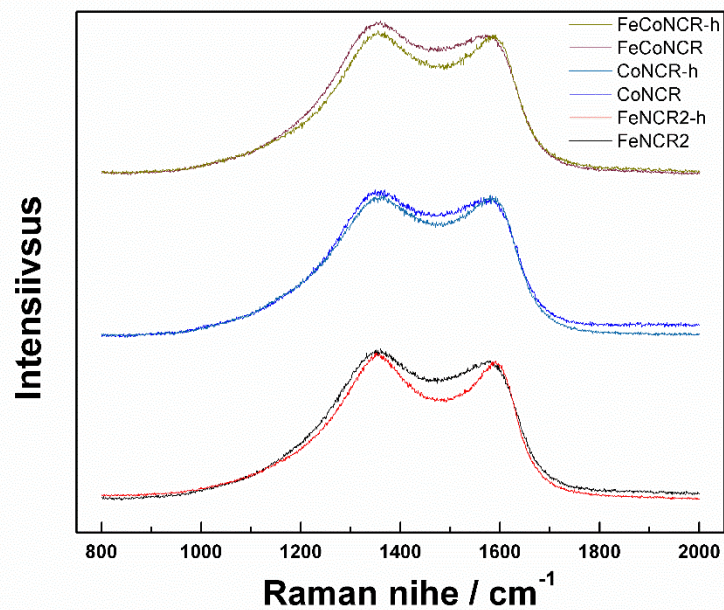
Kirjanduse andmetel on katalüsaatori aktiivsus korreleeritud püridiinsete ja pürroolsete lämmastikuvormide osakaaluga [8]. On leitud, et pürroolsete tsentrid on aktiivsed hapniku redutseerumisel vesinikperoksiidiks ning püridiinsete tsentrid on aktiivsed vesinikperoksiidi veeks redutseerumisel ning head materjalide head elektrokatalüütilised omadused saavutatakse mõlemate tsentrite koostöö kaudu [17].



Joonis 6. Materjalide N1s, Fe2p ja Co2p XPS kõrglahutusspektrid

Joonisel 6 toodud materjalide Fe2p ja Co2p röntgenfotoelektronspektrid vastavad peamiselt erinevatele oksüdeerunud metallide vormidele. Nendeks võivad olla nii oksiidid, fosfiidid kui ka lämmastikuga koordineerunud vormid ning neid on keeruline üheselt üksteisest eristada. Teatud hulgal oli metalle ka oksüdeerumata kujul, FeNCR2-h korral metalsel kujul ligi viiendik kogu raua hulgast kuid CoNCR-h puhul oli oksüdeerimata vaid 5%. FeCoNCR-h puhul olid vastavad näitajad raua korral 11% ja koobalti puhul vaid 2,5%.

Töös valmistatud süsinikmaterjalide korrapära hindamiseks kasutati Ramani spektroskoopiat. Vastavate materjalide Ramani spektreid on kujutatud joonisel 7. Üsnagi ootuspäraselt on iga materjali spektris kaks piiki: D₁ piik 1350 cm⁻¹ juures mis vastab korrapäratule süsinikstruktuurile ning G piik 1580 cm⁻¹ juures mis vastab grafiitsele süsinikstruktuurile. Piikide suur laius näitab, et materjalid on väga ebakorrapärase struktuuriga. Happes töödeldud materjalidel piikide laius väheneb veidi, mis näitab, et korrapärase (sp²) süsiniku osakaal veidi suureneb. Defektide vähenemist on täheldatud ka kirjanduses, kus happetöötuse käigus kogu lämmastiku ja metalli sisaldus ning seega defektide hulk süsinikstruktuuris vähenes [8].

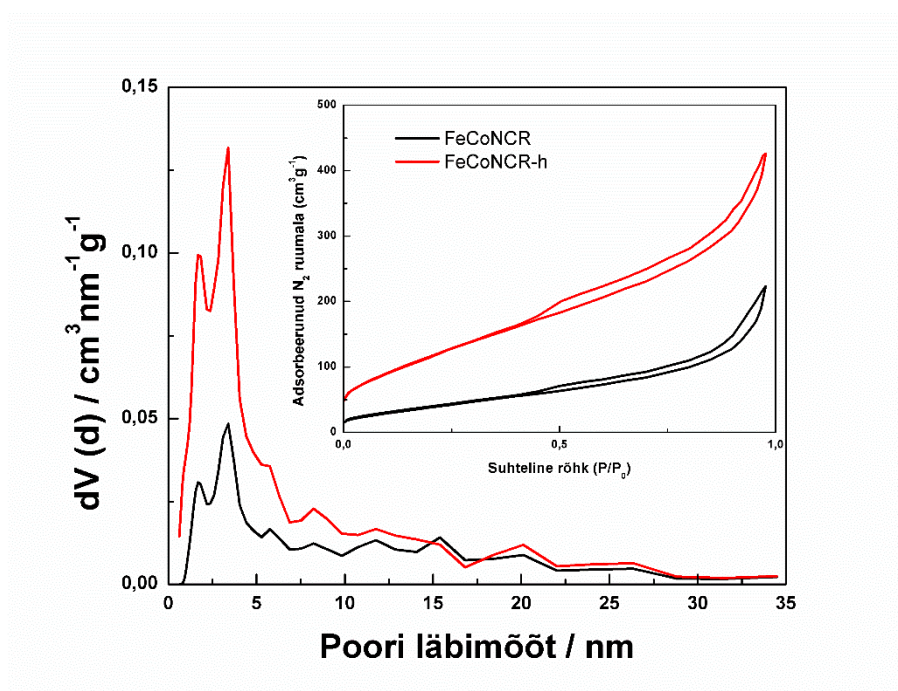


Joonis 7. Materjalide Ramani spektrid.

Katalüsaatormaterjalide poorsuse ning eripinna määramiseks teostati N₂ adsorptsiooni-desorptsiooni analüüs Brunauer-Emmett-Telleri (BET) teooria alusel. Tabelist 4 on näha, et happes töötlemine suurendas kõikidel materjalidel märkimisväärselt eripinda. Materjali FeCoNCR-h korral oli eripind ligi kolm korda suurem võrreldes happes töötlemata materjaliga. Pooride koguruumala suurenes oluliselt CoNCR-h ja FeCoNCR-h puhul, kuid FeNCR2-h puhul see märkimisväärselt ei muutnud. Kõikide materjalide korral oli aga rohkem mikropoore (suurus <2 nm) mida näitab ka nende suurem protsentuaalne hulk kogu pooride ruumalast.

Tabel 4. Uuritud materjalide BET adsorptsioonianalüüsi parameetrid.

Materjal	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{tot}}(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{mikro}}(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{mikro}} / V_{\text{tot}} \times 100\%$
CoNCR	133	0,25	0,03	11%
CoNCR-h	240	0,45	0,07	16%
FeNCR2	178	0,35	0,02	6%
FeNCR2-h	295	0,39	0,08	21%
FeCoNCR	138	0,29	0,02	11%
FeCoNCR-h	415	0,61	0,09	16%



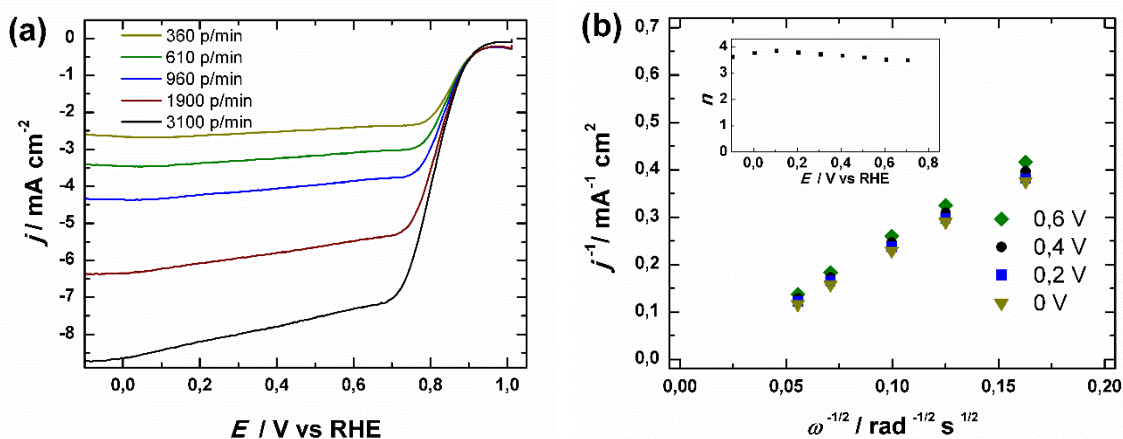
Joonis 8. Materjalide FeCoNCR ja FeCoNCR-h pooride suurusjaotuse graafik. Sisemisel joonisel on nende materjalide N_2 adsorptsiooni-desorptsiooniisotermid.

Pooride suurusjaotuse jooniselt 8 nähtub, et happes töötamise tulemusel suurenes materjalil FeCoNCR-h nii mikro- kui ka mesopooride hulk. Nii happes töödeldud kui happes töötlemata materjalil oli kaks poori maksimumi 2-4 nm vahemikus. Sisemisel joonisel oleva isotermi kuju on IUPAC klassifikatsiooni järgi tüüp II koos H4 hüsteresisilmusega mis on karakteristik väikese mikropooride hulga mikro- ja mesopoorsetele materjalidele [29]. Kirjanduse

andmetel mängivad nii mikro- kui ka mesopoorid olulist rolli katalüsaatori aktiivsusel [30,31] On leitud, et katalüsaatormaterjali mikropoorid on elektrokatalüütilise aktiivsusega paremini korreleeruvad kui mesopoorid, aga viimased on olulised kiire massiülekanne jaoks [32,33].

3.2 Hapniku redutseerumine katalüsaatormaterjalidel

Katalüsaatormaterjalide omadusi hapniku redutseerimise reaktsioonil uuriti hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. Joonisel 9a on kuvatud materjali FeCoNCR-h hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevatel pöörlemiskiirustel. Jooniselt on näha, et pöörlemiskiiruse kasvades voolutihedus tõuseb.



Joonis 8. (a) FeCoNCR-h hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevatel pöörlemiskiirustel. (b) Koutecky-Levichi sõltuvuse graafik. Sisemisel joonisel on kujutatud üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalst. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate uurimiseks kasutati Koutecky-Levichi (K-L) võrrandit [34]

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} - \frac{1}{0,62nFD_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}C_{O_2}\omega^{-1/2}} \quad (5)$$

kus j on mõõdetud voolutihedus, j_k on kineetiline voolutihedus, j_d on difusioonlimiteeritud voolutihedus, n on üleminevate elektronide arv O_2 molekuli kohta, F on Faraday konstant (96485 C/mol), D_{O_2} on hapniku difusioonikoefitsient 0,1 M KOH lahuses ($1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$), v on lahuse kinemaatiline viskoossus ($0,01 \text{ cm}^2/\text{s}$), C_{O_2} on hapniku kontsentratsioon 0,1 M KOH lahuses ($1,2 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$) ja ω on elektroodi pöörlemiskiirus (rad/s). Joonisel 9b on kujutatud materjali FeCoNCR-h hapniku redutseerumise K-L sõltuvused. K-L sõltuvuse tõusust arvatati

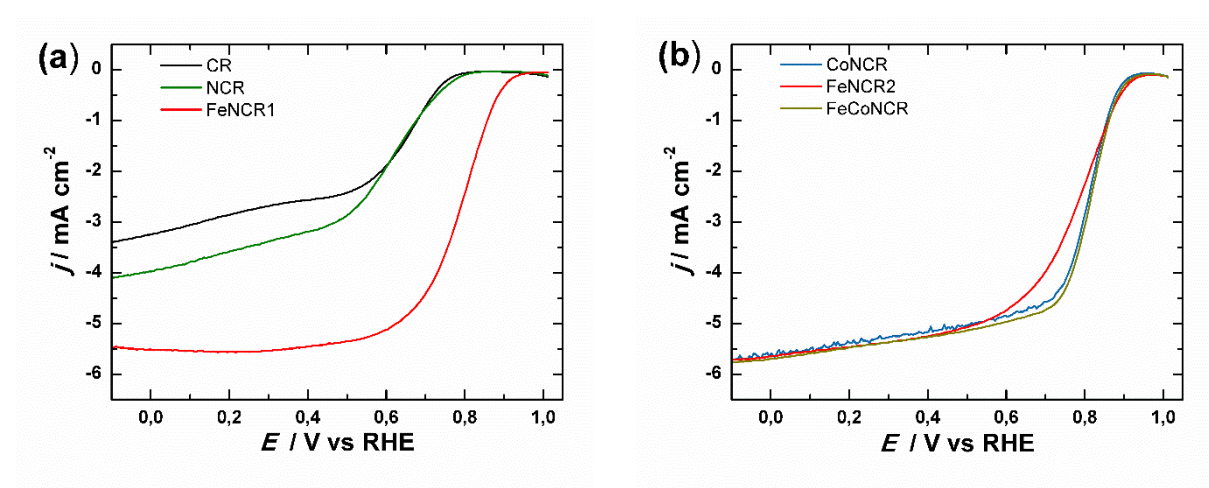
üleminevate elektronide arv n erinevatel potentsiaalidel (joonise 9 sisemine joonis). Materjali FeCoNCR-h puhul on n -i väärtus vahemikus 3,7 – 3,9 mis näitab, et vähesel määral tekib hapniku elektroredutseerumise käigus ka vesinikperoksiidi.

Materjalide omavaheliseks võrdluseks kasutati hapniku redutseerimise poollainepotentsiaali ($E_{1/2}$), lainealguspotentsiaali (E_{onset}), üleminevate elektronide arvu n ning massaktiivsust. E_{onset} on määratud redutseerimisvoolu $-0,1 \text{ mA/cm}^2$ juures. Massaktiivsuse arvutamiseks kasutati valemit $MA = i_k/m$, kus m on katalüsaatori mass elektroodil ja i_k on kineetiline vool potentsiaali 0,8 V juures, mis leiti K-L analüüsil. Võrdlemiseks kasutatud parameetrid on esitatud tabelis 5.

Tabel 5. Uuritud materjalide hapniku redutseerumisreaktsiooni parameetrid 0,1 M KOH lahuses

Materjal	$E_{\text{onset}}, \text{ V}$	$E_{1/2}, \text{ V}$	n	MA, A/g
CR	0,77	0,62	2,4 - 2,6	-
NCR	0,83	0,66	3,1 - 3,2	2,0
FeNCR1	0,92	0,79	3,2 - 3,3	22
FeNCR2	0,93	0,77	3,6 - 3,7	17
FeNCR2-h	0,94	0,80	3,8 - 3,9	29
CoNCR	0,90	0,80	3,6 - 3,7	24
CoNCR-h	0,92	0,81	3,4 - 3,5	32
FeCoNCR	0,92	0,81	3,7 - 3,8	27
FeCoNCR-h	0,95	0,81	3,7 - 3,9	37
20 wt% Pt/C	0,97	0,83	3,9 - 4	51

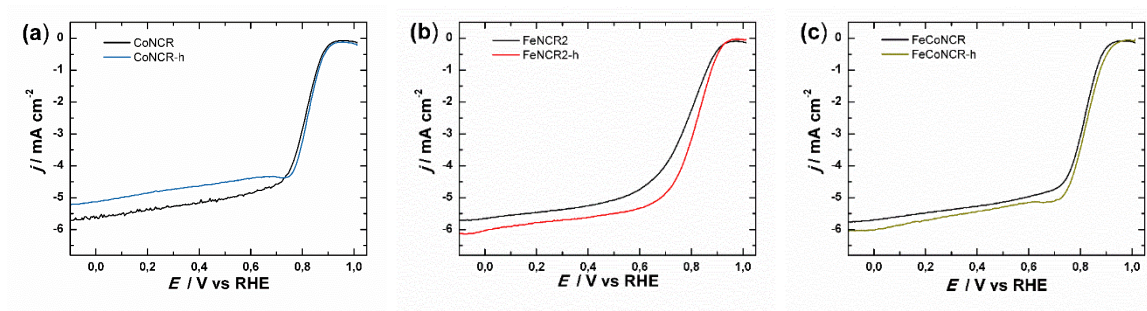
Esmalt uuriti pürolüüsitud rapsipressi jäägi elektrokatalüütilisi omadusi. Saadud materjal tähisega CR ei ole hapniku redutseerumisreaktsioonil aktiivne. Lisades lämmastikuallikana distsüaandiamiidi oli materjali NCR lainealguspotsentsiaal E_{onset} 60 mV võrra positiivsem ning difusioonlimiteeritud voolutihedus oli suurem, kuid O_2 redutseerumise aktiivsus oli siiski üsna madal.



Joonis 9. Erinevate materjalide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900$ p/min, $v = 10$ mV/s.

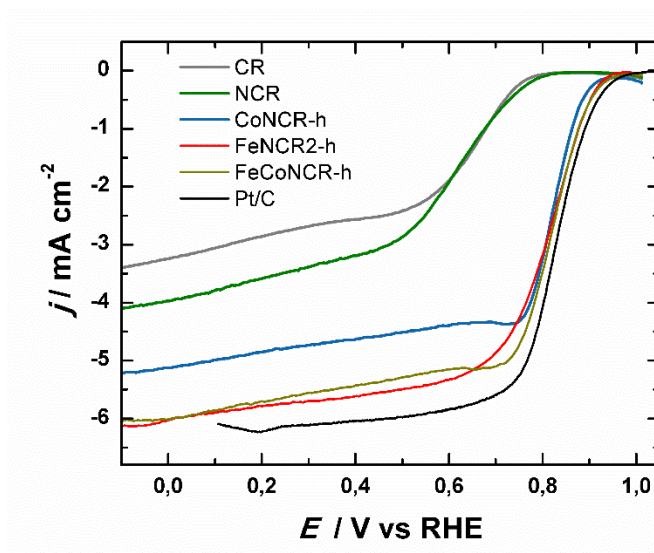
Aktiivsuse tõstmiseks lisati pürolüüsil lisaks lämmastikuallikale ka rauasoola. Jooniselt 10a ning andmetest on selgelt näha, et materjalide aktiivsus tõusis metalli lisamisel märkimisväärselt. Võrreldes lihtsalt lämmastikuga dopeeritud materjaliga oli FeNCR1 lainealguspotsentsiaal 90 mV võrra positiivsem, massaktiivsus üle 10 korda suurem ning poollainepotsentsiaal 130 mV võrra positiivsem.

Materjali FeNCR2 korral oli rauasoola kogus pürolüüsil kaks korda väiksem ning kuigi massaktiivsus veidi langes, oli üleminevate elektronide arv n oluliselt suurem. Asendades raua soola võrdse koguse koobaltit sisaldava soolaga oli $E_{1/2}$ 30 mV võrra positiivsem, kuid muud parameetrid olid üsnagi sarnased. Mõlemat metalli sisaldav materjal FeCoNCR oli praktiliselt sama aktiivsusega mis CoNCR.



Joonis 10. Happes töötlemise mõju erinevate materjalide polarisatsioonikõveratele hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900$ p/min, $\nu = 10$ mV/s.

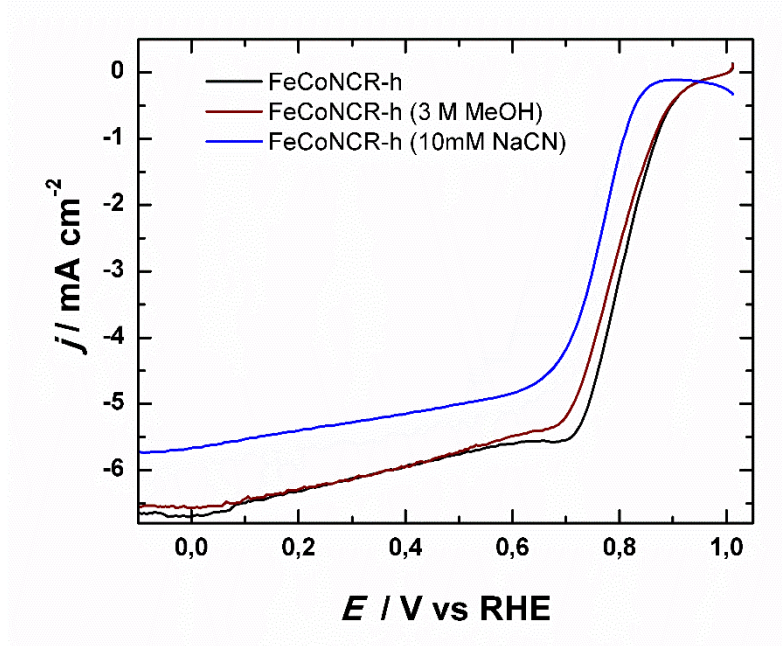
Edasi uuriti happes töötamise mõju materjalidele. Hapetöötamise käigus eemaldatakse hapniku redutseerumisreaktsioonis mitteaktiivsed metallivormid, vabastatakse muidu blokeeritud poorid ning teise pürolüüsi käigus saab vabanenud süsinikstruktuur grafitiseeruda. Seeläbi suurendatakse katalüsaatori eripinda ning aktiivsust [5,8]. Koobaltit metallilisandina sisaldava materjali CoNCR-h massaktiivsus küll tõusis, kuid üleminevate elektronide arv langes umbes 3,7 pealt 3,5 peale. FeNCR2-h puhul oli aktiivsuse tõus märkimisväärsem - $E_{1/2}$ oli 30 mV võrra positiivsem, massaktiivsus pea kaks korda kõrgem ning üleminevate elektronide arv oli veidi suurem. Bimetalse materjali FeCoNCR-h korral oli E_{onset} 40 mV võrra positiivsem ning massaktiivsus oli ligi 40% võrra suurem.



Joonis 11. Töös valmistatud materjalide polarisatsioonikõverate võrdlus kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900$ p/min, $\nu = 10$ mV/s.

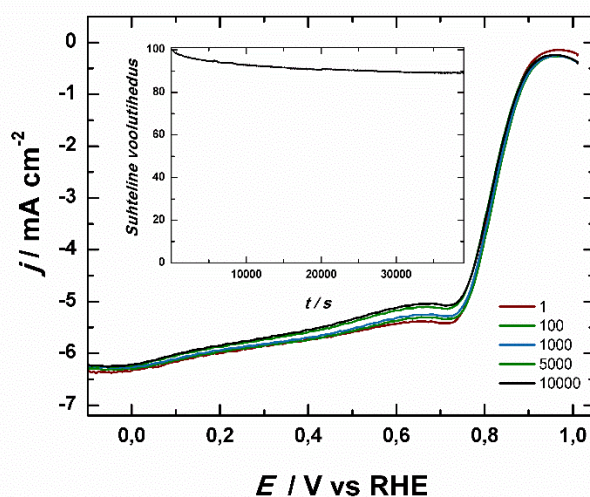
Happes töödeldud bimetalne materjal FeCoNCR-h oli kõige aktiivsem töö käigus valmistatud süsinikmaterjal. Kommertsiaalne Pt/C katalüsaator on siiski parem massaktiivsuse ning ka üleminevate elektronide arvu poolest, sest hapniku redutseerumisprotsess kulgeb praktiliselt vaid neljalelektronilist teed pidi. Poollainepotentsiaal ning lainealguspotentsiaal on aga peaaegu võrdväärsed.

Materjali FeCoNCR-h M-N_x tsentrite rolli uurimiseks hapniku redutseerumisreaktsioonil viidi läbi hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate mõõtmised 10 mM NaCN juuresolekul. CN⁻ ioonidel on tugev afiinsus raua ja koobalti tsentritele ning seeläbi blokeeritakse M-N_x tüüpi aktiivtsentrid. Hapniku redutseerimisreaktsioon peaks seega olema teatud määral inhibeeritud ning kogu katalüsaatori aktiivsus väiksem. Jooniselt 13 on nähtub, et CN⁻ juuresolekul on katalüsaatori aktiivsus märkimisväärselt madalam. $E_{1/2}$ langes ca 50 mV võrra 0,81 V pealt 0,76 V peale ning E_{onset} langes 80 mV võrra 0,94 V pealt 0,86 V peale. Massaktiivsus oli üle kuue korra madalam, langedes 41 A/g pealt 6,4 A/g peale. Andmetest saab järeldada, et materjali FeCoNCR-h korral moodustuvad lämmastikuga koordineeritud metallitsentrid hapniku redutseerumisreaktsioonil aktiivtsentritest märkimisväärselt osa.



Joonis 12. Materjali FeCoNCR-h hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses ja 10 mM NaCN või 3 M metanooli juuresolekul. $\omega = 1900$ p/min, $v = 10$ mV/s.

Kütuseelementides, mis kasutavad kütusena metanooli, on oluline, et hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüsaatorid oleksid metanoolile resistentsed ning just hapniku redutseerumisele selektiivsed. Uurimaks metanooli mõju viidi materjaliga FeCoNCR-h läbi hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate mõõtmised hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses 3 M metanooli juuresolekul. Joonise 13 põhjal ei mõjuta metanooli lisamine märkimisväärselt katalüsaatori aktiivsust. Järelikult ei ole antud katalüsaator metanooli suhtes tundlik ja see sobiks katoodimaterjaliks ka metanooli kütusena kasutavates kütuseelementides. Stabiilsuse uurimiseks viidi materjaliga FeCoNCR-h läbi lühiajaline stabiilsustest ning kronoamperomeetiline stabiilsustest. Jooniselt 14 on näha, et lühiajalise stabiilsustesti käigus poollainepotentsiaal potentsiaali tsükleerimisel 10000 tsükli jooksul vahemikus 0,4 V - 1 V oluliselt ei muutunud. Ka kronoamperomeetrilise stabiilsustesti käigus näitas materjal head stabiilsust, kümne tunni jooksul langes suhteline voolutihedus veidi üle 10%. M-N-C tüüpi katalüsaatorid on ka kirjanduse põhjal näidanud väga head stabiilsust [7,11].



Joonis 13. Materjali FeCoNCR-h hapniku redutseerimise polarisatsioonikõverad enne ja pärast 100, 1000, 5000 ja 10000 potentsiaali tsükli (0,4 V – 1 V) hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900$ p/min, $v = 10$ mV/s. Sisemisel joonisel suhtelise voolutiheduse vähenemine kronoamperomeetrilise stabiilsustesti käigus potentsiaalil 0,5 V. $\omega = 960$ p/min, $v = 10$ mV/s.

KOKKUVÕTE

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli odavatest ja taastuvatest lähtematerjalidest valmistada hapniku redutseerumisreaktsioonil aktiivseid süsinikmaterjale. Süsinikuallikana kasutati rapsiõli tootmisel tekkivat jääki, kuumpressitud rapsikooki. Katalüsaatori aktiivsuse suurendamiseks dopeeriti materjale lämmastikuga ning lisati raua ja koobalti sooli. Katalüsaatoreid töödeldi hapete segus, et suurendada nende eripinda ja muuta nende elektrokatalüütilisi omadusi.

Elektrokeemiliste mõõtmiste tulemused pöörleva ketaselektroodi meetodil näitasid, et aktiivseim katalüsaator on bimetalne rauda ja koobaltit sisaldav happes töödeldud materjal. Lühiajaline stabiilsustest ning kronoamperomeetiline mõõtmine näitasid, et aktiivseim materjal on üsna stabiilne. Metanoolitaluvuse hindamiseks tehti mõõtmised kõrge metanooli kontsentratsiooniga lahuses, millest järeldati, et materjali aktiivsus metanooli juuresolekul oluliselt ei muutu. CN^- anioonide lisamine lahusesse vähendas märkimisväärselt katalüsaatorite aktiivsust, millest järeldati, et M-N_x tüüpi aktiivtsentrid mängivad olulist rolli hapniku redutseerumisreaktsioonil.

N_2 adsorptsiooni analüüsi põhjal oli aktiivseim materjal suhteliselt suure eripinna ning suure mikro- ja mesopooride hulgaga. STEM-EDX ja XRD põhjal oli materjalides märkimisväärsel hulgal metallifosfiidide nanoosakesi.

Rapsipressi jäägil põhinevad süsinikmaterjalid on selles magistritöös saadud tulemuste põhjal leeliselises keskkonnas kõrge aktiivsusega hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüsaatorid.

SUMMARY

Electroreduction of oxygen on rapeseed press cake-based iron and cobalt containing nitrogen doped carbon materials

The aim of this work was to use cheap and renewable precursor materials to prepare catalyst materials active for the oxygen reduction reaction. Rapeseed press cake, a byproduct of rapeseed oil production, was used as a source of carbon. The materials were doped with nitrogen and salts of cobalt and iron were added to increase electrocatalytic activity. An acid treatment procedure was used to further increase the oxygen reduction activity and porosity of the catalysts.

Electrochemical measurements using the rotating disk electrode method showed that the most active catalyst in alkaline media is a bimetallic iron and cobalt containing acid-treated material. A short-term durability test and chronoamperometric test were conducted on the material the results of which showed good stability. Measurements in a solution with a high methanol concentration were carried out and the activity of the catalyst material was virtually unchanged. The addition of CN^- anions and the resulting drastic drop in activity shows the importance of M-N_x type active centres for the oxygen reduction reaction.

N_2 physisorption analysis showed that the most active material was micro- and mesoporous with a large specific surface area. STEM-EDX and XRD measurements revealed that the synthesized material contained a remarkable amount of metal phosphide nanoparticles.

Rapeseed press cake-based carbon materials are highly active catalysts for the oxygen reduction reaction in an alkaline environment.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] M. Shao, Q. Chang, J.P. Dodelet, R.Chenitz, Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chemical Reviews* 116 (6) (2016) 3594-3657
- [2] J. H. Zagal, F. Bedioui, J.P. Dodelet, N4-Macrocyclic metal complexes, New York: Springer, 2006, pp. 42-43.
- [3] D. Wu, X. Shen, Y. Pan, L. Yao, Z. Peng, Platinum Alloy Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: Advances, Challenges and Perspective. *ChemNanoMat* 6(1) (2020) 32-41.
- [4] K. Muñoz-Becerra, R. Venegas, L. Duque, J. H. Zagal, F. J. Recio, Recent advances of Fe–N–C pyrolyzed catalysts for the oxygen reduction reaction. *Current Opinion in Electrochemistry* 23 (2020) 154-161.
- [5] H. Lee, M. J. Kim, T. Lim, Y.-E. Sung, H.-J. Kim, H.-N. Lee, O. J. Kwon, Y.-H. Cho, A facile synthetic strategy for iron, aniline-based non-precious metal catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Scientific Reports* 7 (2017) 5396.
- [6] D. Liu, L. Tao, D. Yan, Y. Zou, S. Wang, Recent Advances on Non-precious Metal Porous Carbon-based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *ChemElectroChem* 5(14) (2018) 1775-1785.
- [7] Z. Zhang, M. Dou, H. Liu, L. Dai, F. Wang, A Facile Route to Bimetal and Nitrogen-Codoped 3D Porous Graphitic Carbon Networks for Efficient Oxygen Reduction. *Small* 12(32) (2016) 4193-4199.
- [8] C. Guo, W. Liao, Z. Li, C. Chen, Exploration of the catalytically active site structures of animal biomass-modified on cheap carbon nanospheres for oxygen reduction reaction with high activity, stability and methanol-tolerant performance in alkaline medium. *Carbon* 85 (2015) 279-288.
- [9] R. Sgarbi, K. Kumar, F. Jaouen, A. Zitolo, E. A. Ticianelli, F. Maillard, Oxygen reduction reaction mechanism and kinetics on M-N_xC_y and M@N-C active sites present in model M-N-C catalysts under alkaline and acidic conditions. *Journal of Solid State Electrochemistry* 25 (2021) 45-56.

- [10] R. Jiang, L. Li, T. Sheng, G. Hu, Y. Chen, L. Wang, Edge-Site Engineering of Atomically Dispersed Fe–N₄ by Selective C–N Bond Cleavage for Enhanced Oxygen Reduction Reaction Activities. *Journal of the American Chemical Society* 140 (2018) 11594-11598.
- [11] K. Yuan, D. Lützenkirchen-Hecht, L. Li, L. Shuai, Y. Li, R. Cao, M. Qiu, X. Zhuang, M. K. Leung, Y. Chen, U. Scherf, Boosting Oxygen Reduction of Single Iron Active Sites via Geometric and Electronic Engineering: Nitrogen and Phosphorus Dual Coordination. *Journal of the American Chemical Society* 142 (5) (2020) 2404-2412.
- [12] K. Strickland, E. Miner, Q. Jia, U. Tylus, N. Ramaswamy, W. Liang, M.T. Sougrati, F. Jaouen, S. Mukerjee, Highly active oxygen reduction non-platinum group metal electrocatalyst without direct metal–nitrogen coordination. *Nature Communications* 6 (2015) 7343.
- [13] W.J. Jiang, L. Gu, Y. Zhang, X. Zhang, L.J. Zhang, J.Q. Wang, J.-S. Hu, Z. Wei L.J. Wan, Understanding the High Activity of Fe–N–C Electrocatalysts in Oxygen Reduction: Fe/Fe₃C Nanoparticles Boost the Activity of Fe–N_x. *Journal of the American Chemical Society* 138 (10) (2016) 3570-3578.
- [14] Y. Lin, L. Yang, Y. Zhang, H. Jiang, Z. Xiao, C. Wu, G. Zhang, J. Jiang L. Song, Defective Carbon–CoP Nanoparticles Hybrids with Interfacial Charges Polarization for Efficient Bifunctional Oxygen Electrocatalysis. *Advanced Energy Materials* 8(18) (2018) 1703623.
- [15] M. A. Ahsan, A. R. Santiago, A. Rodriguez, V. Maturano-Rojas, B. Alvarado-Tenorio, R. Bernal, J. C. Noveron, Biomass-derived ultrathin carbon-shell coated iron nanoparticles as high-performance tri-functional HER, ORR and Fenton-like catalysts. *Journal of Cleaner Production* 275 (2020) 124141.
- [16] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties. *Nano Letters* 9(5) (2009) 1752-1758.
- [17] K. Artyushkova, A. Serov, S. Rojas-Carbonell, P. Atanassov, Chemistry of Multitudinous Active Sites for Oxygen Reduction Reaction in Transition Metal–Nitrogen–Carbon Electrocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (46) (2015) 25917-25928.

- [18] G. Wu, A. Santandreu, W. Kellogg, S. Gupta, O. Ogoke, H. Zhang, H.L. Wang, L. Dai, Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition. *Nano Energy* 29 (2016) 83-110.
- [19] P. Kaur, G. Verma, S. Sekhon, Biomass derived hierarchical porous carbon materials as oxygen reduction reaction electrocatalysts in fuel cells. *Progress in Material Science* 102 (2019) 1-71.
- [20] X. Wang, J. Du, Q. Zhang, L. Gu, L. Cao, H.-P. Liang, In situ synthesis of sustainable highly efficient single iron atoms anchored on nitrogen doped carbon derived from renewable biomass. *Carbon* 157 (2020) 614-621.
- [21] D.-S. Yang, D. Bhattacharjya, S. Inamdar, J. Park, J.-S. Yu, Phosphorus-Doped Ordered Mesoporous Carbons with Different Lengths as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012) 16127-16130.
- [22] Z.-W. Liu, F. Peng, H.-J. Wang, H. Yu, W.-X. Zheng, J. Yang, Phosphorus-Doped Graphite Layers with High Electrocatalytic Activity for the O₂ Reduction in an Alkaline Medium. *Angewandte Chemie International Edition* 50(14) (2011) 3257-3261.
- [23] A. A. Gewirth, J. A. Varnell, A. M. DiAscro, Nonprecious Metal Catalysts for Oxygen Reduction in Heterogeneous Aqueous Systems. *Chemical Reviews* 118 (2018) 2213-2339.
- [24] J. A. Cracknell, K. A. Vincent, F. A. Armstrong, Enzymes as Working or Inspirational Electrocatalysts for Fuel Cells and Electrolysis, *Chemical Reviews* 108 (2008) 2439-2461.
- [25] Scanola Baltic, Rapsikook, <https://scanolabaltic.ee/et/content/42-rapsikook>. viimati alla laetud 22.05.2021
- [26] M. Y. Song, H. Y. Park, D.-S. Yang, D. Bhattacharjya, J.-S. Yu, Seaweed-Derived Heteroatom-Doped Highly Porous Carbon as an Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *ChemSusChem* 7(6) (2014) 1755-1763.

- [27] S. Yang, Q. He, C. Wang, H. Jiang, C. Wu, Y. Zhang, T. Zhou, Y. Zhou, L. Song, Confined bimetallic phosphide within P, N co-doped carbon layers towards boosted bifunctional oxygen catalysis. *Journal of Materials Chemistry A* 6(24) (2018) 11281-11287.
- [28] K. Hu, Z. Xiao, Y. Cheng, D. Yan, R. Chen, J. Huo, S. Wang, Iron phosphide/N, P-doped carbon nanosheets as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction over the whole pH range, *Electrochimica Acta* 254 (2017) 280-286.
- [29] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 87(9-10) (2015) 1051-1069.
- [30] H. Du, L. Gan, B. Li, P. Wu, Y. Qiu, F. Kang, R. Fu, Y. Zeng, Influences of Mesopore Size on Oxygen Reduction Reaction Catalysis of Pt/Carbon Aerogels. *Journal of Physical Chemistry* 111 (2007) 2040-2043.
- [31] A. H. A. Monteverde Videla, L. Zhang, J. Kim, J. Zeng, C. Francia, J. Zhang, S. Specchia, Mesoporous carbons supported non-noble metal Fe–Nx electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Journal of Applied Electrochemistry* 43 (2013) 159-169.
- [32] H. Dong, H. Yu, X. Wang, Catalysis Kinetics and Porous Analysis of Rolling Activated Carbon-PTFE Air-Cathode in Microbial Fuel Cells. *Environmental Science and Technology* 46 (2012) 13009-13015.
- [33] Y. Liu, K. Li, B. Ge, L. Pu, Z. Liu, Influence of Micropore and Mesoporous in Activated Carbon Air-cathode Catalysts on Oxygen Reduction Reaction in Microbial Fuel Cells. *Electrochimica Acta* 214 (2016) 110-118.
- [34] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York, Wiley, 2001, p. 339.

Tänuavaldus

Soovin tänada oma juhendajaid Ave Sarapuud ja Kaido Tammeveskit. Tänan Uno Mäeorgu idee eest kuumpressitud rapsikooki kasutada. Tänan ka Jekaterina Kozlovat SEM ja TEM mõõtmiste eest, Aleksei Treštšalovit Ramani spektroskoopia mõõtmiste läbiviimise eest, Arvo Kikast XPS mõõtmiste ja analüüsi eest, Maike Käärikut N₂ adsorptsiooni mõõtmiste eest ning Jaan Aruvälja XRD mõõtmiste eest.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Silver Juvanen,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Hapniku elektrodutseerumine rapsipressi jäägil põhinevatel lämmastikuga dopeeritud rauda ja koobaltit sisaldavatel süsinikmaterjalidel“

mille juhendajad on Ave Sarapuu 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 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.

Silver Juvanen

24.05.2021