TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Johanna Katariina Piir

Co-, Fe- ja N-DOPEERITUD MESOPOORSED SÜSINIKUPÕHISED ELEKTROKATALÜSAATORID ANIOONIVAHETUSMEMBRAANIGA KÜTUSEELEMENDI KATOODILE

Magistritöö keemia erialal (30 EAP)

Juhendaja: Jaana Lilloja, PhD

Kaido Tammeveski, PhD

Tartu 2024

Infoleht

Co-, Fe- ja N-dopeeritud mesopoorsed süsinikupõhised elektrokatalüsaatorid anioonivahetusmembraaniga kütuseelemendi katoodile

Käesolevas magistritöös sünteesiti koobalti, raua ja lämmastikuga dopeeritud mesopoorsed süsinikupõhised elektrokatalüsaatorid anioonivahetusmembraaniga kütuseelemendi katoodi tarbeks. Mesopoorsete süsinikmaterjalide valmistamisel kasutati kahte matriitsi meetodit kombineerides pehmet matriitsi Pluronic F127 ja kõva matriitsi magneesiumoksiidi, mille kogust varieeriti eesmärgiga saavutada süsinikkandja optimaalne poorne struktuur. Valmistatud süsinikkandjate ja dopeeritud katalüsaatorite karakteriseerimiseks kasutati mitmeid füüsikalis-keemilisi analüüsimeetodeid. Katalüsaatorite hapniku redutseerumise aktiivsuse uurimiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit aluselises keskkonnas. Kõrgeimat elektrokatalüütilist aktiivsust näidanud materjaliga viidi läbi anioonivahetusmembraaniga kütuseelemendi test, et hinnata selle potentsiaali praktiliseks rakenduseks.

Märksõnad: elektrokatalüüs, hapniku redutseerumine, mesopoorne süsinikmaterjal, M-N-C katalüsaator, anioonivahetusmembraaniga kütuseelement

CERCS klassifikatsioon: P401, elektrokeemia.

Co-, Fe- and N-doped mesoporous carbon-based electrocatalysts for anion-exchange membrane fuel cell cathode

In this Master's thesis, mesoporous cobalt-, iron- and nitrogen-doped carbon-based electrocatalysts for anion-exchange membrane fuel cell cathode were prepared. Mesoporous carbons were prepared via two synthesis routes employing dual-templating with Pluronic F127 as soft and MgO as hard template. MgO content was varied to achieve the optimal porous structure. Several physico-chemical methods were used to characterise synthesised materials. Oxygen reduction reaction activity was studied in alkaline media using rotating disc electrode method. Anion-exchange membrane fuel cell test was conducted with the most electrocatalytically active material on the cathode to assess its potential practical application.

Keywords: electrocatalysts, oxygen reduction, mesoporous carbon, M-N-C catalyst, anion-exchange membrane fuel cell

CERCS classification: P401, electrochemistry.

Sisukord

Kasutatud lühendid 4

Sissejuhatus 5

1. Kirjanduse ülevaade 6

1.1 Vesinikuenergeetika 6

1.2 Süsinikmaterjalid 8

1.3 Hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüsaatorid 10

2. Eksperimentaalne osa 13

2.1 Mesopoorse süsiniku süntees 13

2.2 Siirdemetallide ja heteroaatomiga dopeeritud katalüsaatormaterjalide süntees 14

2.3 Füüsikalis-keemilised uuringud 15

2.4 Elektroodide valmistamine 16

2.5 Elektrokeemilised mõõtmised 16

2.6 Anioonivahetusmembraaniga kütuseelemendi mõõtmised 17

3. Tulemused ja arutelu 18

3.1 Süsinikmaterjalide ja katalüsaatorite struktuur ja koostis 18

3.2 Hapniku redutseerumine 25

3.3 Kütuseelemendi testimine 30

Kokkuvõte 32

Summary 33

Kasutatud kirjandus 34

Kasutatud lühendid

AEM – anioonivahetusmembraan

AEMFC – anioonivahetusmembraaniga kütuseelement

E_{onset} – lainealguspotentsiaal

$E_{1/2}$ – poollainepotentsiaal

EDX – energiadispersiivne röntgenspektroskoopia

HR-SEM – kõrglahutusega skaneeriv elektronmikroskoopia

I_{D1}/I_G – D1 ja G piikidealuse integreeritud pindala suhe

M-N-C – metall-lämmastik-süsinik tüüpi katalüsaator

M-N_x – üheaatomilised lämmastikuga koordineeritud metallitsentrid

n – üleminevate elektronide arv

NPMC – mitteväärismetallkatalüsaatorid

PEMFC – prootonivahetusmembraaniga kütuseelement

Pt/C – plaatina nanoosakesed suure eripinnaga süsinikkandjal

QSDFT – tihedusfunktsionaali teooria

RDE – pöörlev ketaselektrood

S – eripind

(S)TEM – (skaneeriv) läbistuselektronmikroskoopia

SCE – küllastatud kalomelelektrood

V_{tot} – pooride koguruumala

V_μ – mikropooride ruumala

W – piigi laius poole maksimumi juures

XPS – röntgenfotoelektronspektroskoopia

XRD – röntgendifraktsioonanalüüs

v – potentsiaali laotuskiirus

ω – pöörlemiskiirus

Sissejuhatus

Maailma rahvastiku suurenemisega kaasneb ka järjest suurenev energianõudlus. Tänapäeval saadakse suur osa kasutatavast energiast fossiilkütustest ja jätkusuutlike energiaalternatiivide leidmist peetakse üheks suurimaks väljakutseks. Üheks selliseks alternatiiviks peetakse vesinikutehnoloogiaid [1]. Vesinik on keskkonnasõbralik kütus, mida saab hõlpsasti kasutada kütuseelementides elektri tootmiseks. Kütuseelemendid muudavad elektrokeemilise protsessi abil keemilise energia elektrienergiaks. Kasutades kütusena vesinikku, toodab kütuseelement ainult elektrit, vett ja soojust [2]. Kütuseelemendi katoodil toimuva hapniku redutseerumis-reaktsiooni aeglase kineetika tõttu on tarvis kasutada katalüsaatormaterjali. Praegu kasutatakse peamiselt plaatinapõhised katalüsaatoreid, kuid nende kõrge hinna ja madala stabiilsuse tõttu on hakatud otsima alternatiive. Viimasel ajal tähelepanu pälvinud anioonivahetusmembraaniga kütuseelemendid võimaldavad mitteväärismetallkatalüsaatorite kasutust. Need materjalid on näidanud kõrget hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsust aluselises keskkonnas, toimides samaväärselt või isegi paremini kui Pt/C katalüsaatorid, olles sealjuures parema pikaajalise stabiilsusega [3]. Kõige lootustandvamad tulemused on seni saadud metall-lämmastik-süsinik (M-N-C) tüüpi katalüsaatoritega, kus metallina kasutatakse enamasti rauda või koobaltit [4]. Selliste katalüsaatorite väljatöötamisel on kasutatud erinevaid süsinikkandjaid, sealhulgas mesopoorset süsinikmaterjali, mis on pälvinud katalüüsi valdkonnas suurt tähelepanu just soodsate struktuuriomaduste tõttu. Kütuseelementides on oluline katalüsaatorite optimaalne pooride struktuur, kusjuures sageli eelistatakse hierarhilist poorset struktuuri, kus makro- ja mesopoorid hõlbustavad reagentide ja produktide transporti ning mikropoorid suurt hulka elektrokatalüütiliselt aktiivseid tsentreid [3]. Soovitud mesopoorse struktuuri saavutamiseks tuleb rakendada matriitsi meetodit kasutades selleks kõva või pehmet matriitsi [4].

Käesoleva magistritöö eesmärk on valmistada mesopoorsed mitteväärismetallkatalüsaatorid hapniku redutseerumisreaktsiooni jaoks, kasutades kõva ja pehme matriitsi kombineerimist. Selleks kasutati pehme matriitsina Pluronic F127 ja kõva matriitsina magneesiumoksiidi. Mesopoorse süsiniku valmistamiseks kasutati kahte sünteesiprotsessi, mille käigus varieeriti MgO kogust, et saavutada optimaalseim süsinikkandja poorsus. Katalüsaatorite valmistamisel dopeeriti saadud mesopoorne süsinik lämmastiku, koobalti ja rauaga. Süsinikmaterjalide ja katalüsaatorite elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerimisel mõõdeti pöörleva ketaselektroodi meetodil. Pinnamorfoloogia ning elementkoostise uurimiseks rakendati mitmeid füüsikalis-keemilisi analüüsimeetodeid. Praktilise kasutuse hindamiseks viidi aktiivseima katalüsaatoriga läbi anioonivahetusmembraaniga kütuseelemendi test.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1 Vesinikuenergeetika

Maailma rahvastiku kasvuga kaasneva industrialiseerimise ja energianõudluse suurenemisega kasvab ka nõudlus fossiilkütuste järele, mistõttu otsivad paljud riigid alternatiivseid energiaallikaid. Üheks alternatiivseks kütuse variandiks peetakse vesinikku [5]. Osa selle atraktiivsusest peitub selle mitmekesistes tootmisressurssides, mille hulka kuuluvad nii taastuvad (hüdro-, tuule-, päikeseenergia, biomass) kui ka taastumatud (kivisüsi, maagaas, tuumaenergia) allikad [6]. Taastumatute allikate puhul saab vesinikku toota süsivesinike reformimise ning taastuvate korral vee elektrolüüsi teel [7]. Elektrolüüsi teel toodetud vesinikku nimetatakse roheliseks, kuna see protsess ei tekita tootmisprotsessis kasvuhoonegaase, erinevalt reformeerimise teel saadud vesiniku tootmise puhul. Rohelisel vesinikul on lai valik potentsiaalseid rakendusi, alates transpordist ja elektritootmisest kuni tööstusprotsessideni, kusjuures elektritootmise sektoris saab rohelist vesinikku kasutada elektri tootmiseks kasutades selleks kütuseelementi [8]. Kütuseelemendid muudavad elektrokeemilise protsessi abil keemilise energia elektrienergiaks. Kasutades kütusena vesinikku, toodab kütuseelement ainult elektrit, vett ja veidi soojust. Võrreldes sisepõlemismootoritega on kütuseelementide eelisteks kõrge kasutegur, keskkonnasaaste puudumine ja mitmesuguste kütuste kasutamine, mistõttu eeldatakse kütuseelementide laialdast rakendust nii statsionaarsetes kui ka mobiilsetes elektritootmise süsteemides, eriti transpordisektoris, aidates seega lahendada globaalseid energeetikast ja keskkonnasaastest tulenevaid probleeme [2].

Kütuseelemendi ühikrakk koosneb katoodist, anoodist ning neid eraldavast elektrolüüdikihist (joonis 1). Tüüpilises kütuseelemendis juhitakse kütust pidevalt anoodile ja oksüdeerijat (sageli õhust saadav hapnik) katoodile. Kütuseelemendid klassifitseeritakse vastavalt elektrolüüdi ja kütuse valikule, mis omakorda määravad elektroodide reaktsioonid ja ioonide tüübi, mis kannavad laengut läbi elektrolüüdi. Enamik praegu arendamisel olevaid kütuseelemente kasutavad kütusena gaasilist vesinikku või vesinikurikast sünteesgaasi. Vesiniku anoodne oksüdeerumine toimub kõrge aktiivsusega katalüsaatoritel. Kõige levinum kütuseelemendis kasutatav oksüdeerija on gaasiline hapnik, mis võetakse õhust [9].

Anioonivahetusmembraaniga kütuseelemendid (ingl k *anion-exchange membrane fuel cell*, AEMFC) on viimasel ajal pälvinud üha suuremat tähelepanu, kuna need võimaldavad kasutada mitteväärismetallkatalüsaatoreid, mis vähendab oluliselt kütuseelemendi hinda. AEMFC-s oleva anioonivahetusmembraaniga (ingl k *anion-exchange membrane*, AEM) transporditakse

OH^- anioon katoodilt anoodile (joonis 1). AEM-i kasutamine loob aluselise keskkonna ja seetõttu pakub AEMFC mitmeid eeliseid üldpildis tuntuma prootonivahetusmembraaniga kütuseelementide (ingl k *proton exchange membrane fuel cell*, PEMFC) tehnoloogia ees. Eriti tähelepanuväärsed on järgmised eelised: (a) täiustatud hapniku redutseerumise katalüüs, mis võimaldab kasutada odavamaid, väärismetallivabu katalüsaatoreid; (b) laiendatud valik materjale, mis on kütuseelemendi keskkonnas stabiilsed; (c) laiem valik kütuseid lisaks puhtale vesinikule; (d) laiem valik odavamat ja keskkonnasõbralikumat polümeeri membraani tarbeks. Kasutades tavalist õhku kütusena tekib AEMFC-s mitmeid anioone: HCO_3^-, CO_3^{2-} ja OH^- [10]. Kui elektrokeemilise reaktsiooni käigus tekkiv OH^- puutub kokku tavalise õhuga, suureneb CO_3^{2-} kontsentratsioon membraanis, mis aja möödudes moodustab HCO_3^-. Õhus leiduv CO_2 siseneb AEMFC töötamise ajal katoodile, mõjutab anioonide koostist membraanis ja anoodkatalüsaatori kihis ning vähendab seega kütuseelemendi jõudlust. Aluselises keskkonnas on OH^- ioon laengukandja, kusjuures anoodil oleva kütuse oksüdeerimisel tekkiv H^+ reageerib OH^- ioonidega, tekitades saaduseks vee. Seejärel ühinevad eelmisel sammul eraldunud elektronid katoodil hapniku ja veega, tekitades OH^- [11]. Kuna KOH on hüdroksiidide seas kõrgeima juhtivusega, on see eelistatud elektrolüüt [9].

Summaarne kütuseelemendis toimuva protsessi reaktsioonivõrrand on järgmine [9]:

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O \quad (1)$$

Anoodil toimub vesiniku kasutamisel kütusena järgmine oksüdatsioonireaktsioon [9]:

$$2\,OH^- + H_2 \rightarrow 2H_2O + 2e^- \quad (2)$$

Katoodil toimub aluselises keskkonnas otsene 4-elektroniline hapniku redutseerumine vastavalt alltoodud võrrandile [11,12]:

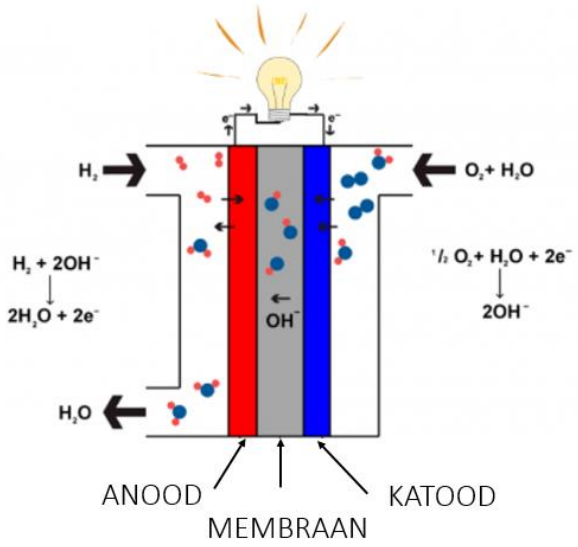
$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (3)$$

2-elektroniline hapniku redutseerumise reaktsioonitee kulgeb järgnevalt [12]:

$$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^- \quad (4)$$

millele võib järgneda HO_2^- edasine elektroredutseerumine:

$$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^- \quad (5)$$



Joonis 1. Anioonivahetusmembraaniga kütuseelemendi skemaatiline esitus.

Enamasti kulgeb hapniku redutseerumine kahel reaktsiooniteel: kahe- või neljaelektronilise reaktsioonina, kusjuures 4-elektronilise reaktsiooni (võrrand 3) puhul on saaduseks vesi ja 2-elektronilise (võrrand 4) puhul vesinikperoksiid [13]. Kütuseelemendi rakenduses eelistatakse, et hapniku redutseerumine kulgeks neljaelektronilist rada pidi (võrrand 3). Kaheelektroniline reaktsioonitee on hapniku mittetäielik redutseerimine, mis põhjustab madalat energia muundamise efektiivsust ning ebasoodsate vaheühendite ja vabade radikaalide moodustumist, mis võivad olla hävitava toimega kütuseelemendi katalüsaatorile ja ioonvahetusmembraanile. Kui katoodina kasutatakse väärismetallivabu katalüsaatoreid, domineerivad kaks järjestikust kaheelektronilist reaktsiooni, kus vaheühendina tekib vesinikperoksiid (võrrandid 4 ja 5) [14]. Vesinikperoksiid on aluselises keskkonnas keemiliselt palju vähem stabiilne võrreldes happelisega, seega on AEMFC-s radikaalide moodustumine metall-lämmastik-süsinik (M-N-C) tüüpi katalüsaatoritel vähem ohtlik [15].

1.2 Süsinikmaterjalid

Poorseid süsinikmaterjale on kasutatud juba aastaid erinevates rakendustes, sealhulgas energia salvestamisel ja muundamisel, gaasi eraldamisel, vee puhastamisel ja katalüüsil. Vastavalt Rahvusvahelise Puhta ja Rakenduskeemia Liidule (ingl k *International Union of Pure and Applied Chemistry*) viitab termin "mesopoorne süsinik" tahkele materjalile, mille poorid on suurusvahemikus 2–50 nm [16]. Poorsed süsinikmaterjalid võib jagada pooride suuruse järgi kolme rühma: mikropoorsed süsinikmaterjalid (pooride läbimõõt alla 2 nm), mesopoorsed

süsinikmaterjalid (pooride läbimõõt vahemikus 2–50 nm) ja makropoorsed süsinikmaterjalid, mille pooride läbimõõt on suurem kui 50 nm [17]. Eelnimetatud süsinikmaterjalid on suures mahus sünteesitud mitmetest erinevatest lähtematerjalidest, sealhulgas puidust, kivisöest või polümeeridest lihtsa pürolüüsi ja füüsikalise või keemilise töötlemise teel. Nendel süsinikel on suhteliselt lai pooride suurusjaotus nii mesopooride kui ka mikropooride vahemikus. Praegu on mesopoorsed süsinikmaterjalid pälvinud katalüüsi valdkonnas suurt tähelepanu nende paljutõotavate struktuuriomaduste tõttu nagu suur eripind, hea elektrijuhtivus, termiline stabiilsus, ühtlane ja muudetav pooride suurus jpm [16].

Mesopoorsete süsinikmaterjalide sünteesimiseks kasutatakse paljusid meetodeid, sealhulgas (a) aktiveerimismeetodeid (füüsiline aktiveerimine ja keemiline aktiveerimine), (b) matriitsi meetodeid (kõva ja/või pehme matriits) ja (c) karboniseerimismeetod (polümeeri/polümeeride segude karboniseerimine). Valmistamismeetodite ja lõplike struktuuride järgi klassifitseeritakse mesopoorsed süsinikmaterjalid kahte tüüpi: (a) korrapärase jaotuse ja ühesuguse suurusega pooridega mesopoorne süsinikmaterjal, mis sünteesitakse enamjaolt ränidioksiidi juuresolekul ja (b) korrastamata mesopoorne süsinikmaterjal eri suuruses pooridega. Erinevate sünteesimeetodite tulemuseks on laia või kitsa pooride suuruse jaotusega mesopoorsed süsinikmaterjalid, samuti toovad nad struktuuri palju mikropoore [16].

Üks olulisemaid ja laialdasemalt kasutatavaid meetodeid mesopoorse süsiniku sünteesiks hästi kontrollitud mesopooridega on matriitsimeetod. Mesopoorse süsiniku valmistamiseks kasutatakse kahte hästi väljakujunenud meetodit, kasutades kõva või pehmet matriitsi. Pehme matriitsi kasutamise puhul ühenduvad amfifiilsed molekulid (pindaktiivsete ainete molekulid või plokk-kopolümeerid) süsinikuallikaga, misjärel saab need matriitsid eemaldada kõrgel temperatuuril kaltsineerimisprotsessi kaudu, et tekitada mesopoorseid struktuure. Saadud pooride struktuuri määravad erinevad parameetrid, millest olulisemad on lähteainete kontsentratsioonid, kasutatud lahustid ja temperatuur. Pärast karboniseerimist sobival temperatuuril ja matriitsi eemaldamist tekib suure mahu ja pooride pindalaga mesopoorne süsinik [16]. Kõva matriitsi meetodi puhul kasutatakse tavaliselt eelnevalt sünteesitud orgaanilisi või anorgaanilisi matriitse, enamlevinuid on kolloidne ränidioksiid [16,18–20]. Kolloidse ränidioksiidi puuduseks on matriitsi eemaldamisprotsess, mis nõuab töötlemist väga toksilise vesinikfluoriidhappega või kuuma aluse lahusega [21]. Hiljuti on arendatud mesopoorsete süsinike sünteesiprotseduuri kasutades magneesiumoksiidi kui matriitsi, mida on tunduvalt kergem eemaldada töödeldes seda lahjade happelahustega [4,22,23]. Võrreldes teiste võimalike magneesiumit sisaldavate matriitsidega (nt magneesiumtsitraat, magneesiumatsetaat

või magneesiumglükonaat) on magneesiumoksiid keemiliselt ja termiliselt stabiilseim [23]. Võrreldes pehme matriitsi meetodiga on kõva matriitsi meetodi sünteesiaeg suhteliselt pikk, selle tootmiskulud on kõrged, kuid pooride suurust on võimalik rohkem varieerida [24].

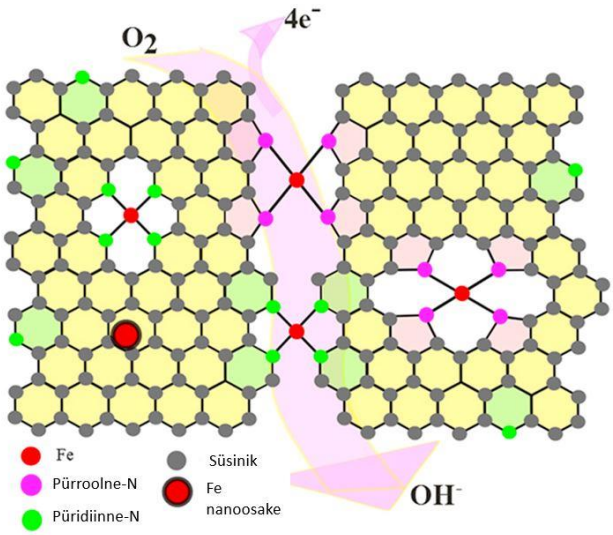
Mesopoorse materjali sünteesis on võimalik kasutada nii pehmeid kui kõvasid matriitse [25,26], kuid mõlema kasutamist samas süsinikmaterjali sünteesis on veel vähe uuritud, mistõttu kasutati antud töös just kahe matriitsi kombineerimist mesopoorsete süsinikmaterjalide valmistamiseks.

1.3 Hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüsaatorid

Kütuseelementides mängib katalüsaatori optimaalne poorne struktuur olulist rolli. Eelistatakse sageli erinevate poorisuurustega struktuuri, kus makro- ja mesopoorid hõlbustavad reagentide ja produktide transporti ning mikropoorsus võimaldab suurt hulka elektrokatalüütiliselt aktiivsete tsentrite olemasolu pinnal. Süsiniknanomaterjalidel, sealhulgas mesopoorsel süsinikul, on palju olulisi omadusi: hea elektrijuhtivus, suur eripind, mehaaniline stabiilsus ja madal hind võrreldes metallidega. Sellest tulenevalt on hapniku redutseerumise elektrokatalüsaatorite puhul süsinikupõhiseid materjale laialdaselt kasutatud [3]. Puhastel süsinikmaterjalidel on madal elektrokatalüütiline aktiivsus O_2 redutseerumisel [27], küll aga saab nende aktiivsust märkimisväärselt parendada dopeerimise kaudu. Plaatina nanoosakesi, mis on kantud suure eripinnaga süsinikkandjale (Pt/C) peetakse tänapäeval parimaks katalüsaatoriks, millel toimub otsene neljaelektroniline O_2 redutseerumine [3]. Siiani kõige praktilisemaks katalüsaatoriks peetavad Pt-põhised katalüsaatorid on aga kütuseelementides kasutamiseks liiga kallid [13]. Lisaks kõrgele hinnale peetakse teiseks suureks takistuseks Pt-nanoosakeste lahustumist ja aglomerisatsiooni, millest tulenevalt kannatab Pt/C katalüsaatorite stabiilsus. Seetõttu on oluline leida alternatiivsed ja odavad O_2 redutseerumise katalüsaatorid Pt-põhiste katalüsaatorite asendamiseks. Seni kõige lootustandvamad tulemused on saadud heteroaatomitega dopeeritud süsiniknanomaterjalide ja M-N-C tüüpi katalüsaatoritega, kus M tähistab siirdemetalli, enamikul juhtudel raud või koobalt. Heteroaatomite hulgas on kõige laialdasemalt kasutatav dopant süsiniku modifitseerimiseks lämmastik. Täiendava elektroni ja süsinikuga võrreldes suurema elektronegatiivsusega lämmastik võib tõhusalt muuta laengujaotust nii, et N-iga külgnevad süsinikuaatomid saavad positiivsemalt laetud, mille tulemuseks on hapniku molekulide suurem adsorptsioon ja edasine redutseerumine [3].

Mitteväärismetallkatalüsaatorid (ingl k *non-precious metal catalysts*, NPMC) on näidanud kõrget elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel, eriti aluselises keskkonnas, toimides samaväärselt või isegi paremini kui Pt/C katalüsaatorid, olles tavaliselt parema pikaajalise stabiilsusega. NPMC-de väljatöötamisel on kasutatud erinevaid süsiniksubstraate, sealhulgas süsinik-nanotorusid, grafeeni ja mesopoorset süsinikku. M-N-C katalüsaatorite valmistamise meetodid võib jagada kaheks peamiseks lähenemisviisiks. Esimene strateegia on orgaaniliste materjalide otsene karboniseerimine lämmastiku ja siirdemetallide allikate juuresolekul, kus heteroaatomiga dopeerimine toimub samaaegselt süsiniku struktuuride moodustumisega. Sel juhul M-N-C katalüsaatorite valmistamine toimub tihtipeale metall-orgaaniliste võrestike pürolüüsi teel. Teine lähenemisviis M–N–C katalüsaatorite sünteesimiseks on olemasolevate süsinikmaterjalide järeltöötlus. Seda tehakse tavaliselt kõrgtemperatuurilisel pürolüüsil lämmastiku ja metalli allikate juuresolekul [3]. M-N-C materjalide hea elektrokatalüütiline aktiivsus tuleneb enamasti üheaatomiliste lämmastikuga koordineeritud metallitsentrite (M-N_x, kus x = 2 või 4), sobivate lämmastikku sisaldavate vormide (nt püridiinne lämmastik) ja siirdemetallide olemasolust (joonis 2) [28–30]. M-N-C tüüpi katalüsaatorite valmistamisel on ülimalt olulised nii dopandid kui ka süsinikkandjad, kusjuures dopandid kantakse optimaalse struktuuriga süsinikukandjale, kus nad vastutavad aktiivsete tsentrite moodustamise eest [29,31]. AEMFC puhul on koobaltit sisaldavad materjalid enamasti kõrge jõudlusega, ent samas on peroksiidi teke nende puhul olnud üleliia suur. Rauda sisaldavaid katalüsaatoreid peetakse aga PEMFC puhul ühtedeks parimateks alternatiivideks plaatinale, AEMFC-s on nad samuti head jõudlust näidanud. Peroksiidi tekke potentsiaalseks vähendamisvõimaluseks peetakse mõlema eelnimetatud siirdemetalli kasutamist katalüsaatoris, soodustades seeläbi neljaelektronilist reaktsiooniteed [27]. Samuti on varasemalt on täheldatud bimetalsete elektrokatalüsaatoritega AEMFC jõudluse parenemist [27,32,33]. Katalüsaatorite aktiivseid tsentreid paikneb ka mikropoorides, mis tõstatab süsinikupõhiste hapniku redutseerumise katalüsaatorite jõudluse optimeerimisprobleemi: O_2 molekulidel on piiratud juurdepääs väikeste avadega (1–2 nm) mikropoorides paiknevatele aktiivtsentritele. Süsinikul põhinevate elektrokatalüsaatorite aktiivsuse tõstmiseks ei piisa vaid aktiivtsentrite kontsentratsiooni suurendamisest, lisaks sellele peab süsinikkandja poorne struktuur olema optimeeritud, et võimaldada hõlpsat massitransporti. Vastasel juhul jääb suur osa aktiivsetest tsentritest reagentidele kättesaamatuks ja inaktiivseks, olenemata sellest, kui suur on nende hulk. Aktiivtsentritele ligipääsetavuse parandamiseks on vajalikud hierarhilised poorsed struktuurid, kus esinevad nii makro-, meso- kui ka mikropoorid, võimaldades reagentide ja elektrolüütide tõhusat ligipääsu aktiivtsentritele [34].

Katalüsaatormaterjalide jõudlust mõjutavad ka nende morfoloogilised omadused, seega on katalüsaatorite põhjalik füüsikalis-keemiline iseloomustus ülimalt oluline ja tavaliselt on kasutatud mitmeid erinevaid meetodeid, nagu röntgenfotoelektronspektroskoopia (ingl k *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS), röntgenabsorptsioonspektroskoopia, Ramani spektroskoopia, skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM), läbistuselektronmikroskoopia (TEM), röntgendifraktsioonanalüüs (XRD) jpt [3].



Joonis 2. M-N-C materjalis olevate aktiivtsentrite skemaatiline kujutlus [35].

2. Eksperimentaalne osa

2.1 Mesopoorse süsiniku süntees

Mesopoorsete süsinike valmistamiseks kasutati kahte matriitsi: pehme matriits - Pluronic F127 ja kõva matriits - MgO nanoosakesed. Süsinikuallikana kasutati floroglütsinooli, mis reageeris glüoksaaliga polümeeri saamiseks. Mesopoorsete süsinike valmistamiseks kasutati kahte sünteesimeetodit, A ja B, ning mõlemal juhul varieeriti kõva matriitsi (MgO), kogust.

Süntees A

Mesopoorse süsiniku süntees A baseerub Andreol jt. poolt publitseeritud sünteesimeetodil [36]. Esmalt lahustati 0,56 g Pluronic F127 (Sigma Aldrich) 2,2 mL etanoolis ja 2,2 mL 3 M vesinikkloriidhappes (Sigma Aldrich), segades seda magnetsegajal 15 minutit. Seejärel lisati lahusele 0,56 g floroglütsinooli (98%, Alfa Aesar), ning hoiti magnetsegajal 15 minutit või kuni lahus muutus selgeks. Viimaks lisati saadud lahusele 630 µL glüoksaali lahust (40 massi% vees, Acros Organics) ning lasti magnetsegajal seguneda 10 minutit või kuni lahuse hägustumiseni. Lahuse hägustumisel hoiti seda magnetsegajal veel lisaks 30 minutit, et toimuks geeli ja vedeliku faasi eraldumine. Saadud segu tsentrifuugiti 15 minutit 4000 p/min, misjärel dekanteeriti erladunud vedelik ning saadi polümeerigeel. Seejärel lisati polümeerile 245 µL tetrahüdrofuraani (99,9%, Acros Organics), 1,2 mL etanooli ja 0,1 g magneesiumoksiidi nanopulbrit (99+%, Alfa Aesar). Segu valati Petri tassile ning lasti üleöö toatemperatuuril kuivada ja kõveneda. Seejärel segu karboniseeriti ning töödeldi happes (detailid allpool). Antud süsinikmaterjal on tähistatud kui MC1_A.

Süntees B

Mesopoorse süsiniku sünteesil B lahustati 0,56 g Pluronic F127 2,2 mL etanoolis ja 1 mL 0,1 M kaaliumhüdroksiidi (Fisher Scientific) lahuses, segades seda magnetsegajal 15 minutit. Seejärel lisati lahusele 0,56 g floroglütsinooli ning hoiti magnetsegajal 15 minutit. Saadud lahusele lisati 630 µL glüoksaali lahust ning lasti magnetsegajal seguneda 30 minutit. Siis lisati segule 0,1 g magneesiumoksiidi. Segu valati silikoonist Petri tassile ning lasti üleöö toatemperatuuril kuivada, mille käigus toimus polümeeri moodustumine ning kõvenemine. Seejärel segu karboniseeriti ning töödeldi happes (detailid allpool). Antud süsinikmaterjal on tähistatud kui MC1_B.

Mõlema süsinikmaterjali sünteesi puhul varieeriti MgO koguseid eesmärgiga uurida tahke matriitsi koguse mõju süsinikmaterjali poorsusele ning neist valmistatud katalüsaatori

materjalide elektrokatalüütilisele aktiivsusele. Eelnevalt mainitud süsinikmaterjalide valmistamisel kasutatud MgO matriitsi kogused ning vastavalt sellele ka nimetused on järgmised: MC0,5_A sisaldab 0,05 g, MC2_A 0,2 g, MC2_B 0,2 g, ning MC3_B 0,3 g magneesiumoksiidi.

Kõikide süsiniknanomaterjalide valmistamiseks pürolüüsiti eelmainitud orgaanilisi segusid (nii A kui B sünteesil) N_2 atmosfääris 850 °C (kuumutuskiirus 3°C/min) juures 2 tundi, misjärel viidi läbi happetöötlus eesmärgiga saada lahti tahkest matriitsist, pehme matriits juba lagunes pürolüüsi käigus. Selleks uhmerdati saadud süsinikmaterjal ning lisati see 1 M vesinikkloriidhappe lahusesse, mida seejärel segati magnetsegajal toatemperatuuril 2 tundi. Seejärel materjal filtreeriti ja pesti MilliQ veega kasutades vaakumfiltratsioonisüsteemi kuni saavutati neutraalne pH. Filtreeritud materjal pandi üleöö ahju 60 °C juurde kuivama. Saadud süsinikmaterjal seejärel jahvatati kuulveskis 30 minutit kiirusel 400 p/min kasutades 1 cm diameetriga ZrO_2 kuule.

2.2 Siirdemetallide ja heteroaatomiga dopeeritud katalüsaatormaterjalide süntees

Dopeerimisel kasutatud siirdemetallide lahuste saamiseks lahustati 5 mg raud(II)atsetaati (95%, Sigma Aldrich) ja 5 mg koobalt(II)atsetaati (98+%, Alfa Aesar) 1 mL etanoolis, kasutades ultrahelivanni ühtlaste lahuste saamiseni. Katalüsaatormaterjali valmistamisel kaaluti esmalt välja 6,25 mg 1,10-fenantroliini (99+%, Acros Organics), mis on lämmastikuallikaks, millele lisati 100 µL eelnevalt valmistatud koobalt(II)atsetaadi ja 100 µL raud(II)atsetaadi lahust, misjärel töödeldi saadud segu ultraheliga 30 minutit. Seejärel lisati segule 25 mg süsinikmaterjali ja ca. 5 mL etanooli ning hoiti suspensiooni veel vähemalt 30 min ultrahelivannis kuni saavutati ühtlane süsiniku dispersioon. Saadud dispersioon kuivatati ahjus 60 °C juures. Kuivatatud segu pürolüüsiti N_2 atmosfääris 800 °C (kuumutuskiirus 50°C/min) juures 60 minutit ja seejärel jahutati kiiresti maha. Valmistatud katalüsaatormaterjalid on tähistatud kui MC-CoFeN, kus MC tähistab kasutatud mesopoorset süsinikku.

2.3 Füüsikalis-keemilised uuringud

Valmistatud süsiniknanomaterjalide ja katalüsaatormaterjalide eripinna ja poorse struktuuri määramiseks rakendati madaltemperatuurilist lämmastiku adsorptsiooni/desorptsiooni mõõtmisi kasutades seadet NOVAtouch LX2 Analyser (Quantachrome Instruments). Pooride koguruumala arvutamiseks kasutati adsorbeerunud lämmastiku ruumala P/P_0 = 0,97 juures. Materjalide eripinna, mikropooride ruumala ja pooride suurusjaotuse määramiseks rakendati lämmastiku adsorptsiooni-desorptsiooni isotermidele tihedusfunktsionaali teooria (ingl k *quenched solid density functional theory*, QSDFT) mudelit, kus võeti arvesse lõhe ja silindrilise kujuga poore. Mõõtmised teostas dr Maike Käärik Tartu Ülikooli keemia instituudist.

Materjalide pinnamorfoloogia uurimiseks kasutati kõrglahutusega skaneerivat elektronmikroskoopi (ingl k *high-resolution scanning electron microscope*, HR-SEM) Helios Nanolab 600 (FEI). Elementkoostise määramiseks teostati energiadispersiivne röntgenmikroanalüüs kasutades INCA Energy 350 (Oxford Instruments) mikroskoobiga ühendatud energiadispersiivset röntgenspektromeetrit (ingl k *energy-dispersive X-ray spectrometer*, EDX). Lisaks karakteriseeriti materjale skaneeriva läbistuselektronmikroskoopia (ingl k *scanning transmission electron microscopy*, STEM) meetodil kasutades elektronmikroskoopi Titan Themis 200 (FEI). Elementkaardistamise jaoks kasutati SuperX EDX (Bruker) spektromeetrit. Nii SEM kui STEM mõõtmised teostas dr Jekaterina Kozlova TÜ füüsika instituudist.

Mikro-Ramani spektroskoopia mõõtmistel kasutati tagasihajuva geomeetriaga inVia Renishaw spektromeetrit koos Olympus konfokaalse mikroskoobiga (50X objektiiv). Ramani spektrite registreerimisel kasutati Ar-ioon laserit lainepikkusel 514,5 nm. Piikide komponentideks lahutamiseks ning analüüsiks kasutati PeakAnalyser tarkvara koos OriginPro 9-ga ning rakendati Voigt funktsioone. Mõõtmised teostas dr Aleksei Treštšalov TÜ füüsika instituudist.

Röntgendifraktsioonanalüüs (ingl k *X-ray diffraction*, XRD) viidi läbi kasutades Bruker D8 Advance difraktomeetrit kasutades Ni-filtreeritud Cu Kα röntgenkiirguse allikat ja LynxEye detektorit. Mõõtmised teostas Jaan Aruväli TÜ ökoloogia- ja maateaduste instituudist.

Röntgenfotoelektronspektroskoopia (ingl k *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) mõõtmistel mõõdeti fotoelektronide energiaspektrid elektronspektromeetriga SCIENTA SES-100 kasutades fotoelektronide tekitamiseks röntgenkiirguse allikast Thermo XR3E2 saadud Mg Kα kiirgust footoni energiaga 1253,6 eV. Andmete analüüsil, piikide laialilahutamisel ja

mudelite sobitamisel kasutati Casa XPS tarkvara. Mõõtmised teostas dr Arvo Kikas TÜ füüsika instituudist.

2.4 Elektroodide valmistamine

Klaassüsinikelektroodid (GC20-SS, Tokai Carbon) pindalaga 0,196 cm^2 valmistati ette poleerides neid 1 ja 0,3 μm alumiiniumoksiidi pastaga (Buehler), mille järel puhastati elektroodid ultrahelivannis kasutades isopropanooli ja Milli-Q vett. Katalüsaatorite dispersioonid kontsentratsiooniga 5 mg/mL valmistati segades kokku 5 mg katalüsaatorpulbrit, 490 μL isopropanooli, 490 μL MilliQ vett ja 20 μL Nafion® lahust (5 wt%, IonPower) töödeldes segu ultraheliga ühtlase suspensiooni saamiseni. Seejärel kaeti elektroodid tilkhaaval saadud suspensiooniga kuni katalüsaatori lõplik kogus elektroodil oli 0,2 mg/cm^2.

2.5 Elektrokeemilised mõõtmised

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi aluselises keskkonnas (0,1 M KOH lahuses), kolmeelektroodilises süsteemis, kus võrdluselektroodiks oli küllastatud kalomelelektrood (ingl k *saturated calomel electrode*, SCE), abielektroodiks plaatinatraat ning tööelektroodiks uuritava katalüsaatormaterjaliga kaetud klaassüsinikelektrood. Mõõtmised teostati potentsiostaadiga PGSTAT128N (Metrohm Autolab) mida kontrolliti tarkvara GPES abil. Foonivoolu mõõtmiseks kasutati tsüklilist voltamperomeetriat ning elektrolüüdilahus küllastati argooniga (99,999%, Linde Gas). Hapniku redutseerumise uurimiseks küllastati lahus hapnikuga (99,999%, Linde Gas) ning kasutati pöörleva ketaselektroodi (ingl k *rotating disc electrode*, RDE) meetodit. Selleks ühendati elektrood rotaatoriga EDI101 (Radiometer) ning varieeriti pöörlemiskiirusi vahemikus 360-3100 p/min kasutades kontrollerit CTV101 (Radiometer). Hapniku redutseerumise mõõtmisel oli laotuskiiruseks 10 mV/s ning potentsiaali varieeriti vahemikus 0 (või 0,1) kuni -1,2 V. Stabiilsustestide käigus mõõdeti hapniku redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõver 1900 p/min juures, siis tsükleeriti elektroodi 10000 korda potentsiaalivahemikus 0 (või 0,1) kuni -0,4 V laotuskiirusel 200 mV/s hapnikuga küllasatutud elektrolüüdis, misjärel mõõdeti taaskord hapniku redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõver 1900 p/min juures.

2.6 Anioonivahetusmembraaniga kütuseelemendi mõõtmised

AEMFC testidel kasutati katoodkatalüsaatorina antud töös valmistatud MC1_A-CoFeN materjali ning võrdlusena kommertsiaalselt mesopoorset Fe-N-C (1020-02, Pajarito Powder) katalüsaatorit. Anoodkatalüsaatoriks oli PtRu/C (40/20 massi% Pt/Ru HiSPEC™ süsinikul, Thermo Scientific). Anioonivahetusmembraanina (AEM) kasutati PiperION membraani (20 µm, *self-supporting*, Versogen), ionomeerina oli kasutusel PiperION 5 massi% lahus (Versogen). Katoodkatalüsaatori dispersiooni valmistamiseks võeti 25,9 mg katalüsaatorpulbrit, millele lisati 4,32 mL 2-propanooli, 0,36 ml H_2O ja 0,212 ml ionomeeri lahust. Anoodkatalüsaatori dispersiooni valmistamiseks võeti 24,3 mg katalüsaatorpulbrit, millele lisati 4,05 mL 2-propanooli, 0,338 mL H_2O ja 0,199 mL ionomeeri lahust. Dispersioone töödeldi seejärel jääga jahutatud ultrahelivannis vähemalt 1,5 h. Membraan-elektrood süsteemi valmistamiseks kaeti gaasidifusioonikihid (Freudenberg H23C8) katalüsaatormaterjaliga kasutades käsispreipüstolit kuni saavutati soovitud katalüsaatori kogus elektroodil, anoodil oli see 0,65-0,68 mg_{PtRu}/cm^2, katoodil 0,8-0,85 mg/cm^2. Enne eksperimente leotati membraani ja elektroode 1 M KOH lahuses üle öö. Elektroodid ja AEM pressiti koos silikoontihenditega 5 cm^2 suurusesse testrakku (Fuel Cell Technologies Inc., USA) kasutades 7 Nm pöördemomenti. AEMFC testide teostamiseks kasutati Greenlight Fuel Cell Test Station (G40 Fuel Cell System, Hydrogenics, Kanada) testseadet. Mõõtmistel kasutati niisutatud H_2 ja O_2 gaase (gaaside voolukiirus 0,1 L/min; suhteline niiskus anoodil/katoodil 80/90%) temperatuuril 80 °C koos vasturõhuga 175 kPa. AEMFC testid teostas dr Jaana Lilloja.

3. Tulemused ja arutelu

3.1 Süsinikmaterjalide ja katalüsaatorite struktuur ja koostis

Magistritöö üheks põhiliseks eesmärgiks oli valmistada mesopoorseid süsinikke kasutades pooride tekitamiseks kahte erinevat matriitsi, pehme matriits Pluronic F127 ja kõva matriits MgO nanoosakesed. Kasutades kahte sarnast sünteesimeetodit, oli eesmärgiks leida sobivaim MgO kogus mõlema sünteesi, vastavalt A ja B, puhul.

Valmistatud süsiniknanomaterjalide ning Co,Fe,N-dopeeritud katalüsaatormaterjalide poorse struktuuri hindamiseks viidi läbi N_2 adsorptsiooni-desorptsiooni analüüs, mille põhjal määrati materjalide eripind (S), pooride koguruumala (V_{tot}) ja mikropooride ruumala (V_{μ}) (tabel 1). Lisaks koostati poorisuurusjaotuse graafik (joonis 3). Saadud tulemuste põhjal saab väita, et nii sünteesiga A kui B on võimalik valmistada kõrge eripinnaga mesopoorsed süsinikmaterjale.

Sünteesil A saadi kõrgeim eripind (921 m^2/g) ja suurim pooride koguruumala esialgse MgO kogusega (materjal MC1_A). Vähendades MgO kogust kaks korda (materjal MC0,5_A), jäi eripind peaaegu samaks, kuid vähenes pooride koguruumala ning suurenes mikropooride osakaal. Kui aga suurendada MgO kogust (materjal MC2_A), siis vähenevad eripind ja pooride ruumala märkimisväärselt, mis viitab sellele, et osaliselt võis poorne struktuur kokku kukkuda. A seeria võrdluseks on toodud tabelis 1 informatsioon ka varasemalt valmistatud MC_A materjali kohta, kus järgiti Adreoli jt. sünteesiprotseduuri, sh rakendades termilist kõvendamist 80 ˚C juures 24 h [36]. Käesolevas töös polnud antud etappi vaja, sest MgO käitus samaaegselt nii matriitsina kui ka toatemperatuurse kõvendina kuivamise käigus. Võrreldes MC_A materjali parameetreid sünteesil A valmistatud teiste materjalide omadega, on näha, et eripind on suurenenud MgO lisamisega (välja arvatud MC2_A puhul) ning sobivaima MgO koguse puhul, MC1_A, saadi suurema mesopooride osakaaluga süsinik (S_{meso} suurenes, V_{μ} vähenes). Seega on kahe matriitsi kasutamine kasulik.

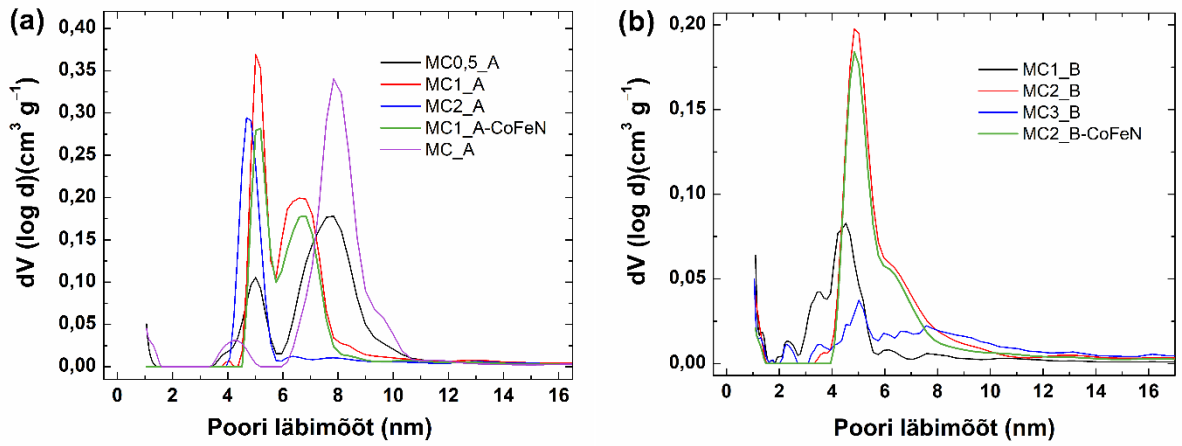
Sünteesi B puhul saadi kõrgeim eripind ja märkimisväärselt suurem pooride ruumala materjaliga MC2_B. Väiksema MgO koguse puhul (materjal MC1_B) ei ole pooride moodustumine olnud tõenäoliselt nii efektiivne, sest pooride ruumala on väike (0,36 cm^3/g) ning struktuur on enamjaolt mikropoorne. See viitab sellele, et just MgO abil moodustuvad enamuses mesopoorid antud sünteesil ning antud kogus matriitsi polnud piisav. Kui aga suurendada MgO kogust veelgi (materjal MC3_B), siis eripind ja pooride ruumala vähenevad, viidates taaskord struktuuri osalisele kokkukukkumisele.

Tabel 1. Süsinikmaterjalide ja katalüsaatorite eripind (S_{BET}; S_{DFT}), mikropooride eripind (S_{μ}), mesopooride eripind (S_{meso}), pooride koguruumala (V_{tot}), mikropooride ruumala (V_{μ}).

Katalüsaator	S_{BET} (m^2/g)	S_{DFT} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	V_{tot} (cm^3/g)	V_{μ} (cm^3/g)
MC_A	707	798	469	329	0,85	0,15
MC0,5_A	729	862	557	305	0,77	0,18
MC1_A	751	921	492	429	0,86	0,13
MC2_A	545	696	452	244	0,51	0,13
MC1_B	508	578	429	149	0,36	0,16
MC2_B	523	586	324	262	0,54	0,11
MC3_B	404	473	365	108	0,36	0,13
MC1_A-CoFeN	482	571	226	345	0,64	0,06
MC2_B-CoFeN	496	598	369	229	0,49	0,12

Analüüsi käigus leitud poorisuuruste graafikutelt (joonis 3) on näha, et nii A kui ka B seeria materjalide puhul on mesopoorid enamjaolt läbimõõduga 4 kuni 8 nm. Joonisel 3a on näha, et ainult Pluronic F127 matriitsiga valmistatud materjalil MC_A on maksimum ca. 8 nm kandis. Kui aga on kasutatud MgO matriitsi ka, siis tekib piik 4 nm kanti, viidates, et just need on MgO poolt tekitatud. Mõlemas seerias on näha, et suurendades MgO kogust (A: 0,5 kuni 1; B: 1 kuni 2), 4 nm suuruste pooride hulk suureneb.

Kõige paljulubavama pooride struktuuriga mesopoorseid süsinikke, vastavalt MC1_A ja MC2_B, dopeeriti koobalti, raua ja lämmastikuga ning antud materjalide karakteriseerimise tulemused on samuti toodud tabelis 1 ja joonisel 3. MC1_A materjali puhul on pärast dopeerimist eripind märgatavalt vähenenud ning vähenenud on mikropooride hulk, mis viitab sellele, et dopeerimise käigus on osa mikropoore blokeeritud dopantide poolt. Siiski on tegemist piisavalt kõrge eripinnaga katalüsaatormaterjaliga, mis sisaldab rohkelt mesopoore peamiselt 4-8 nm diameetriga. MC2_B dopeerimisel on aga poorsuse parameetrid peaaegu muutumatuks jäänud, mis võib viidata sellele, et dopeerimise käigus tekitati uusi defekte ja poore.

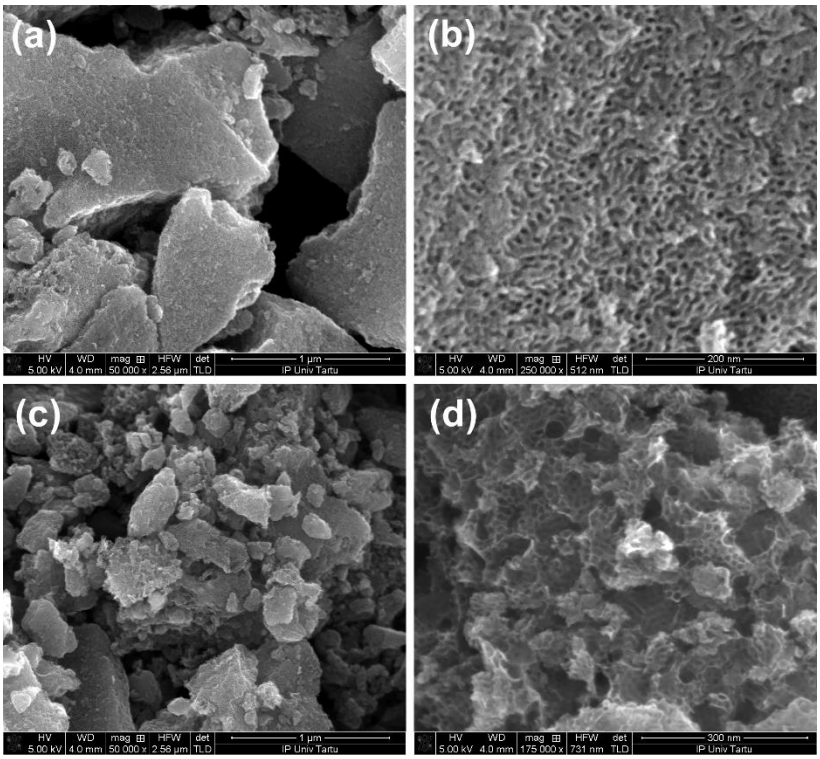


Joonis 3. (a) Sünteesil A ja (b) sünteesil B saadud materjalide pooride suurusjaotuskõverad.

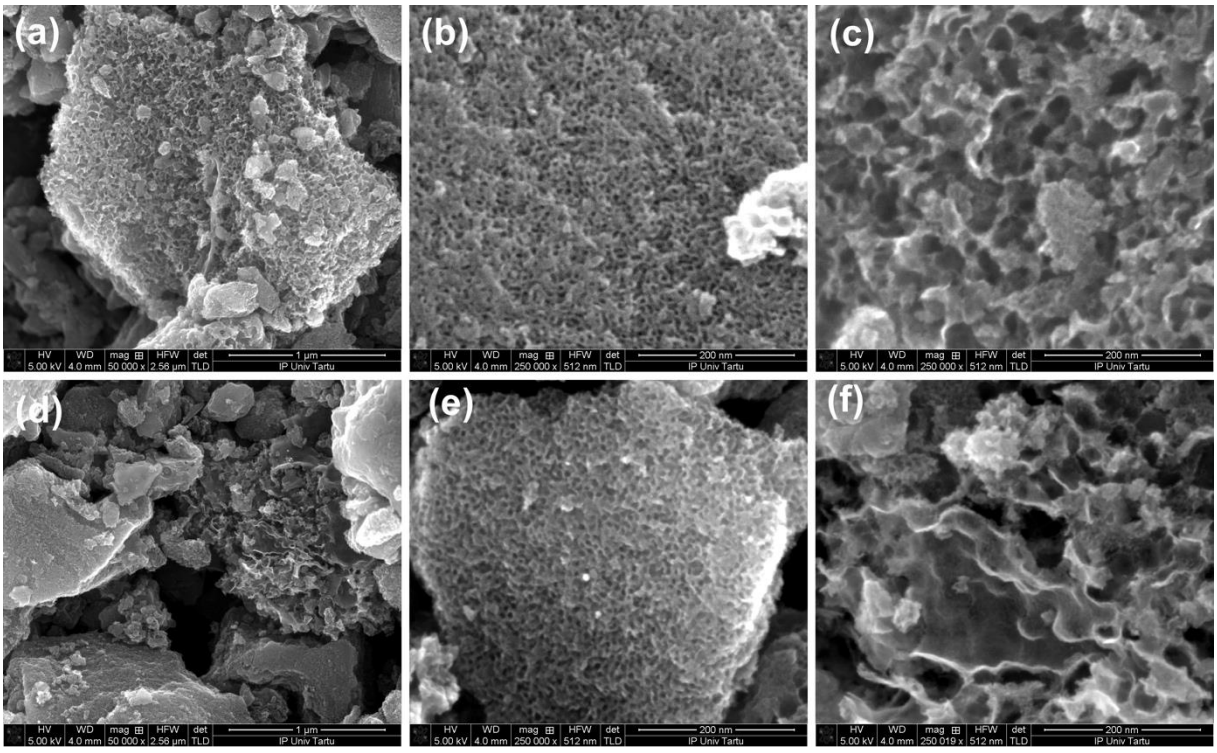
Valmistatud materjalide pinnamorfoloogia uurimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi. Joonistel 4 ja 5 on näidatud sünteesitud süsinikmaterjalide ja neile vastavate katalüsaatorite SEM mikrofotod. Kõik uuritud materjalid on väga poorsed ning sisaldavad süsiniku osakesi alates paarisajast nanomeetrist kuni mõne mikromeetrini.

Sünteesil A (joonis 4) valmistatud materjalid on väga poorsed, kusjuures tegemist on pigem korrapärase poorijaotusega mesopoorse süsinikuga (joonis 4a,b). Dopeerimise tagajärjel (joonis 4c,d) ei ole materjali üldine morfoloogia eriti muutunud – endiselt on tegemist pigem korrapärase mesopoorse struktuuriga, kus poorid on üsna kitsas vahemikus. Küll aga on võimalik täheldada mõningast avatuma ja defektsema struktuuri teket (joonis 4d), kus avaused on suurenenud, mis võiks parendada elektrokatalüütilist aktiivsust.

Sünteesil B (joonis 5) valmistatud materjalid on samuti väga poorsed, kuid tunduvalt vähem korrapärased. Nii MC2_B kui tema dopeeritud variant sisaldavad korrapärase pooride jaotusega osakesi, sarnaselt nagu sünteesil A saadud materjalid (joonis 5b,e), kuid enam on avatud struktuuri (joonis 5c,f): näha on ka lahtisi grafeenilaadseid liistakuid ning poore, mis on suuremad kui paarkümmend nanomeetrit. Dopeerimise tagajärjel antud materjali morfoloogia ei ole muutunud, nagu oli näha ka N_2 adsorptsiooni-desorptsiooni analüüsil. Mikrofotodelt oli näha üksikute metallisisaldavate osakeste esinemist, mõned neist üle 100 nm, mis tõenäoliselt on MgO osakesed.

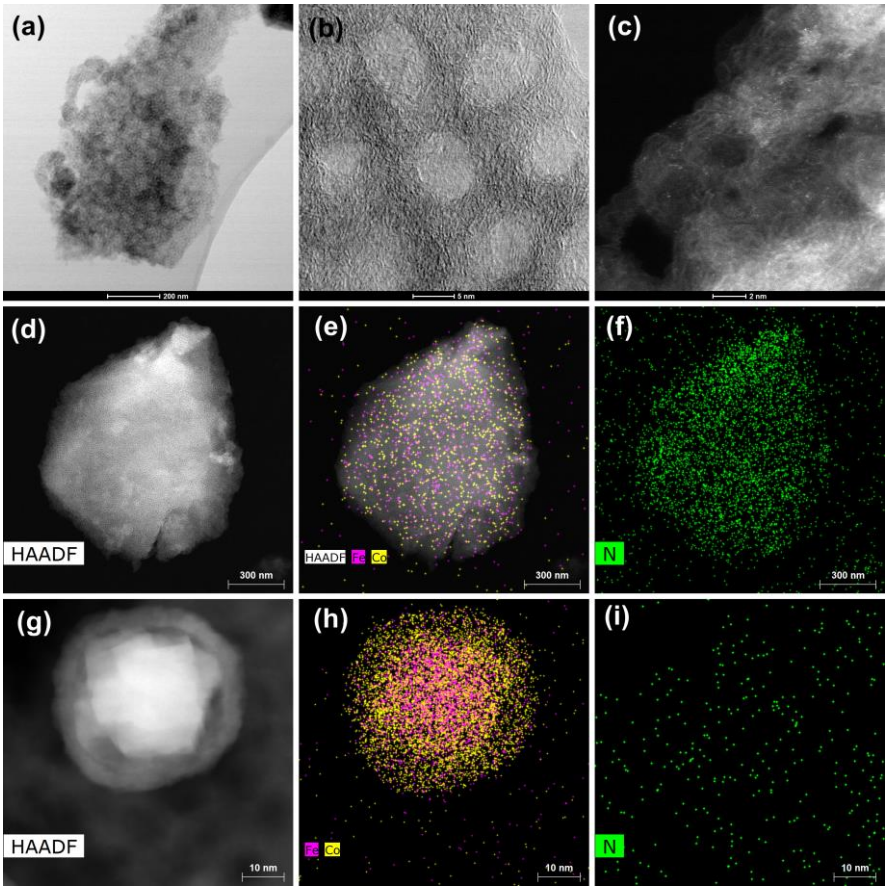


Joonis 4. Seeria A süsinikmaterjali ja katalüsaatori skaneeriva elektronmikroskoopia mikrofotod: (a, b) MC1_A; (d, e, f) MC1_A-CoFeN.



Joonis 5. Skaneeriva elektronmikroskoopia mikrofotod eri suurendustel: (a, b, c) MC2_B; (d, e, f) MC2_B-CoFeN.

MC1_A-CoFeN morfoloogiat uuriti süvitsi kasutades skaneerivat läbistuselektronmikroskoopiat (STEM) (joonis 6). STEM analüüs kinnitab, et antud materjal on väga poorse ning ühtlase struktuuriga. Selgelt olid näha poorid ca 5 nm diameetriga, mille seinad koosnevad grafitiseerunud süsinikukihtidest (joonis 6b), mis võiks olla kasulik stabiilsuse jaoks. Lähivaatefotodelt (joonis 6c) nähtub, et antud materjalis on metallid peamiselt atomaarselt dispergeeritud (valged erksad täpid). Lisatud metallide ja lämmastiku ühtlane jaotus süsinikmaterjali pinnal on illustreeritud ka elementkaardistamise kaudu (joonis 6d-f), mis tähendab, et dopeerimine on olnud edukas. Lisaks aatomdispergeeritud metallitsentritele täheldati ka üksikute suuremate metalliosakeste olemasolu. Ühe sellise elementkaardistamine (joonis 6 g-i) näitab, et tegemist on raua ja koobalti sulamiga.



Joonis 6. (a-c) STEM mikrofotod MC1_A-CoFeN materjalist ja (d-i) STEM-EDX elementkaardistamise tulemused.

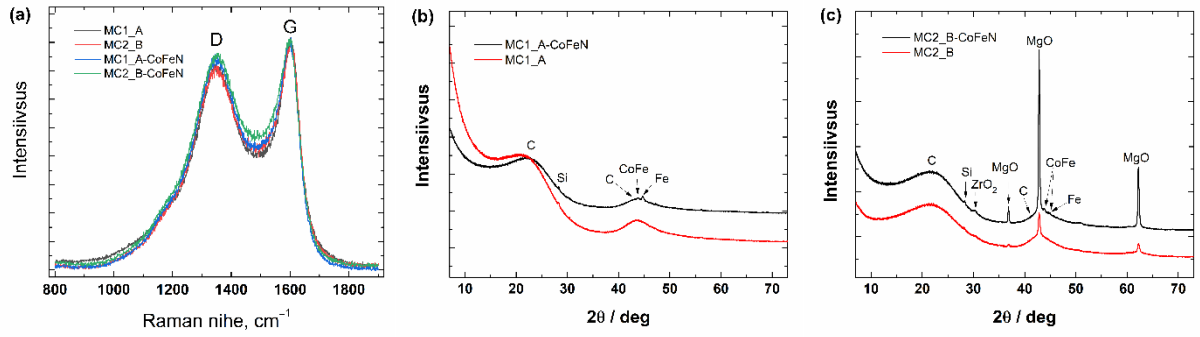
Mikro-Ramani spektroskoopiat rakendati valmistatud materjalide karakteriseerimiseks ning mõõdetud spektrid on toodud joonisel 7a. Kõigi materjalide spektrid näitavad süsinikmaterjalidele iseloomulikke kahte laia maksimumi: korrapärase grafiitse süsiniku (G) piik asub 1590 cm^{-1} ja ebakorrapärase süsiniku (D) piik 1350 cm^{-1} juures. Valmistatud süsinik-

ja katalüsaatormaterjalide struktuurse ebakorrapärasuse astme hindamiseks määrati D1 ja G-piikide laius (W) poole maksimumi juures ning D1 ja G piikidealuse integreeritud pindala suhe (I_{D1}/I_G) (tabel 2). G ja D piikide laiused ja I_{D1}/I_G suhe suurenevad koos ebakorrapära suurenemisega, viidates seega materjali defektsele struktuurile. Kõrged I_{D1}/I_G suhte väärtused näitavad, et nii valmistatud mesopoorsed süsinikud kui ka katalüsaatormaterjalid on rohke ebakorrapäraga ning vähese grafiitsusega. Pärast dopeerimist täheldati mõlema sünteesi puhul kõigi kolme parameetri suurenemist, mille põhjal võib väita, et süsinikmaterjalide dopeerimine suurendab materjali defektsust ja ebakorrapära. Võrreldes sünteesi A ja B on näha suurenenud ebakorrapära sünteesi B puhul.

Tabel 2. Ramani spektrite põhjal arvutatud süsinikkandjate ja vastavate katalüsaatorite I_{D1}/I_G, W_{D1}, ja W_G väärtused.

Materjal	I_{D1}/I_G	W_{D1}, cm^{-1}	W_G, cm^{-1}
MC1_A	2,8	183	74
MC2_B	3,0	197	77
CoFeN MC1-A	3,9	200	78
CoFeN MC2-B	4,4	216	78

Süsinik- ja katalüsaatormaterjalide kristallograafilise struktuuri ja koostise uurimiseks kasutati XRD meetodit. Joonisel 7 on välja toodud materjalide MC1_A, MC2_B ja nendele vastavate katalüsaatorite XRD analüüside tulemused. Mõlema sünteesi puhul viitab lauge piik 25° juures amorfsele süsinikustruktuurile. Dopeeritud katalüsaatormaterjalide puhul esinevad lisaks süsinikule nii raua kui ka koobalti ja raua sulamist koosnevatele nanoosakestele vastavad madalad piigid. Nagu ka STEM analüüsist kajastus, on eelnimetatud nanoosakesi materjalis vähe, millest tulenevalt on ka piigi intensiivsus madal. Sünteesi B puhul (joonis 7c) esinevad lisaks väga silmatorkavad magneesiumoksiidi piigid, mis on katalüsaatori puhul oluliselt intensiivsemad. Sellest võib järeldada, et sünteesi B puhul on materjali alles jäänud osaliselt matriitsi nanoosakesed pärast happetöötlust, mis olid nähtavad ka SEM mikrofotodelt. Piigi intensiivsuse suurenemine viitab sellele, et dopeerimise käigus on kuumtöötlusel magneesiumoksiidi osakesed aglomereerunud, seda potentsiaalselt struktuuri kahjustumise tagajärjel, mida kinnitab ka Ramani spektroskoopia analüüsis kajastuv defektsuse suurenemine. Räni madal piik mõlema sünteesi puhul osutab saasteainele, mis pärineb proovihoidjast või kasutatud klaasnõudest. Sünteesi B puhul esineb ka ZrO_2 piik, mis tuleneb kuulveskis jahvatamise etapist sünteesis.



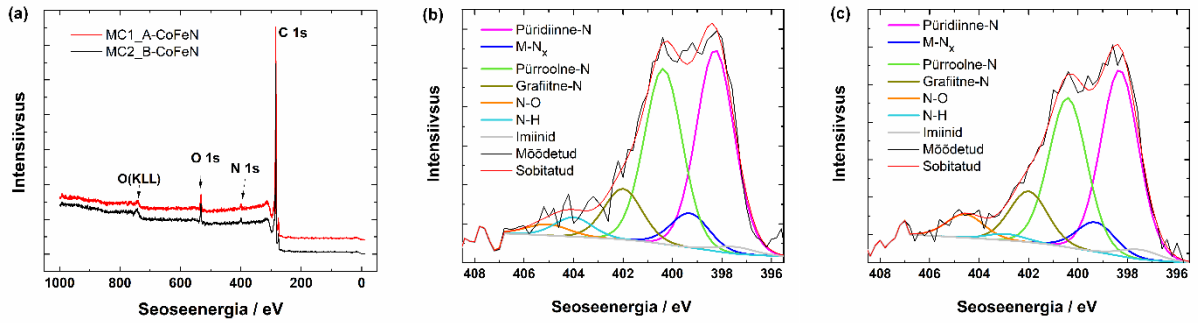
Joonis 7. Materjalide MC1_A, MC2_B ja nendele vastavate katalüsaatorite Ramani spektrid (a), ning difraktogrammid (b; c).

Dopeeritud katalüsaatormaterjalide pinna elemendilise koostise uurimiseks kasutati SEM-EDX ja XPS meetodeid. SEM-EDX tulemused näitasid, et nii MC1_A-CoFeN kui ka MC2_B-CoFeN sisaldavad ca. 0,5 massi% rauda ja 0,5 massi% koobaltit. Lämmastikusisaldused on antud materjalides vastavalt 4,5 ja 3,1 massi%. Need tulemused näitavad, et siirdemetallide ja lämmastikuga dopeerimine õnnestus mõlema süsinikalusmaterjaliga. Lisaks dopantidele sisaldasid mõlemad materjalid väikeses koguses räni (kuni 0,5 massi%) ning kloori (0,1 massi%), viimane on sisse jäänud happetöötlusest. MC2_B-CoFeN materjalis oli sisse jäänud 4,7 massi% magneesiumit, mis oli samuti nähtav XRD analüüsi tulemustest, mis tähendab, et antud materjaliga ei õnnestunud happepesu täielikult.

Mõlema materjali XPS üldspektrites on tuvastatud lisaks süsinikule ja hapnikule materjalide pinnal ka lämmastikku, millest saab järeldada süsinikkandja edukat dopeerimist heteroaatomiga (joonis 8a). Lämmastikusisaldused olid peaaegu samad neis materjalides, vastavalt 1,9 ja 2,0 at% MC1_A-CoFeN ja MC2_B-CoFeN puhul. Dopeerimisel kasutatud koobalti ja raua piigid joonisel 8a puuduvad, sest nende sisaldus materjalis on väga madal: mõlema materjali puhul saadi raua sisalduseks materjalis ~ 0,1 at% ja koobalti sisaldus ~ 0,2 at%.

Lisaks lämmastiku olemasolu kinnitamisele on oluline uurida lämmastiktsentrite tüüpi, mis mängivad olulist rolli hapniku redutseerumisel. N-tsentrite uurimiseks analüüsiti spektrit lähemalt N 1s piirkonnas ja see lahutati komponentideks (joonis 8b ja 8c, tabel 3). Mõlema katalüsaatori puhul on püridiinne (398 eV) ja pürroolne lämmastik (400,5 eV) kõige intensiivsemate piikidega, kusjuures püridiinse lämmastiku suhteline sisaldus oli vahemikus 40,2-40,9 % ja pürroolse vormi sisaldus 33,0-35,1%. Sisalduselt kolmas on grafiitne lämmastik (402 eV), mida oli materjalides 10,3-11,3%. Lisaks sisaldavad mõlemad katalüsaatormaterjalid lämmastikuga koordineeritud siirdemetallide tsentreid (M-N_x). Saadud tulemused näitavad, et

dopeerimine on mõlema sünteesi puhul edukalt läbi viidud ning mõlemad katalüsaatorid sisaldavad sarnases koguses eri liiki lämmastikku sisaldavaid aktiivtsentreid. Aluselises keskkonnas peetakse hapniku redutseerumisreaktsiooni puhul aktiivseimateks lämmastikuvormideks M-N_x ja püridiinset lämmastikku [28,30,37]. Samuti on varasemates uuringutes kirjeldatud eri liiki lämmastiku tsentrite olemasolu kasulikkust: grafiitsel lämmastikutsentril hapniku redutseerumise tulemusel moodustunud HO_2^- ioon võib edasi redutseeruda OH^- iooniks püridiinsel lämmastikutsentril, kusjuures pürroolne lämmastik katalüüsib potentsiaalselt mõlemat protsessi hapniku redutseerumise 2+2e^- reaktsiooniteel [38]. M-N_x tsentrid võivad hapniku elektroredutseerumist läbi viia nii otsese 4-elektronilise kui ka 2+2e^- reaktsioonitee kaudu [39].



Joonis 8. (a) Katalüsaatormaterjalide XPS analüüsi üldspektrid. Komponentideks lahutatud N 1s spekter (b) MC1_A-CoFeN ja (c) MC2_B-CoFeN materjali kohta.

Tabel 3. Lämmastiku vormide suhteline sisaldus (%) katalüsaatorites MC1_A-CoFeN ja MC2_B-CoFeN.

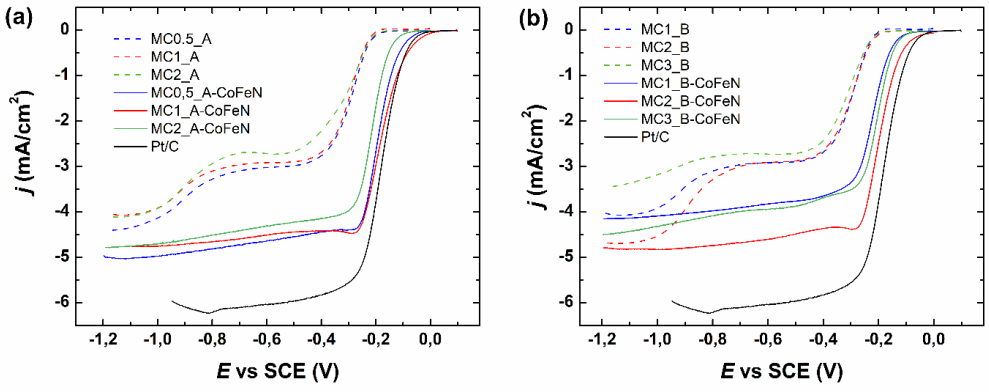
Katalüsaator	Imiinid	Püridiinne N	M-N_x	Pürroolne N	Grafiitne N	N-O	N-H
MC1_A-CoFeN	1,5	40,2	6,7	35,1	10,3	2,6	3,6
MC2_B-CoFeN	2,0	40,9	6,4	33,0	11,3	4,9	1,5

3.2 Hapniku redutseerumine

Sünteesidel A ja B saadud süsinikmaterjalide ja vastavate dopeeritud elektrokatalüsaatorite hapniku redutseerumise aktiivsust uuriti 0,1 M KOH lahuses kasutades pöörleva ketaselektroodi meetodit, ning mõõdetud polarisatsioonikõverad on toodud joonisel 9. Süsinikmaterjalid näitasid madalaimat hapniku redutseerumisreaktsiooni elektrokatalüütilist aktiivsust: mõlema sünteesiseeria, A ja B, puhul jäi kõigil neil hapniku redutseerumise

lainealguspotentsiaal (E_{onset}, defineeritud kui potentsiaal, mille juures voolutihedus on –0,1 mA/cm^2) vahemikku -0,20 kuni -0,21 V. Joonisel 9 olevatel polarisatsioonikõveratel on näha süsinikmaterjalidel kahte redutseerumislainet, mida on täheldatud dopeerimata süsinikmaterjalide puhul [40]. Võrreldes süsinikmaterjale ja nendel põhinevaid katalüsaatoreid on näha, et dopeerimise järel on märgatavalt suurenenud katalüsaatorite lainealguspotentsiaalide väärtused (tabel 4, joonis 9), seega on toimunud hapniku redutseerumise elektrokatalüütilise aktiivsuse suurenemine.

Seeria A puhul on kõige aktiivsemaks katalüsaatoriks MC1_A-CoFeN, mille lainealguspotentsiaali (E_{onset} = -0,01 V) ja ka poollainepotentsiaali ($E_{1/2}$ = -0,18 V) väärtused on kõige suuremad. Antud tulemus on võrreldav kommertsiaalse Pt/C katalüsaatori elektrokatalüütilise aktiivsusega (E_{onset} = -0,03 V, $E_{1/2}$ = -0,18 V). Teiste sama seeria katalüsaatorite puhul on nende lainealgus- ja ka poollainepotentsiaalid negatiivsema väärtusega (tabel 4), seega on nad vähem elektrokatalüütiliselt aktiivsed. Sünteesil B saadud Co,Fe,N-dopeeritud katalüsaatoritest saavutati parimad mõõtmistulemused MC2_B-CoFeN materjaliga, mille lainealguspotentsiaal on -0,04 V ning poollainepotentsiaal -0,20 V. Sama sünteesi teiste katalüsaatorite lainealguspotentsiaalid jäid vahemikku -0,10 kuni -0,11 V ja poollainepotentsiaalid vahemikku -0,21 kuni -0,23 V. Kõikide Co,Fe,N-dopeeritud katalüsaatorite polarisatsioonikõveratel esineb üks hapniku redutseerumislaine. Võrreldes kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga, kus toimub neljaelektroniline reaktsioonitee, on mõlema seeria/sünteesi puhul difusioonlimiteeritud voolutiheduste väärtused läbivalt madalamad (Joonis 9), mis viitab potentsiaalselt madalamatele üleminevate elektronide arvule.

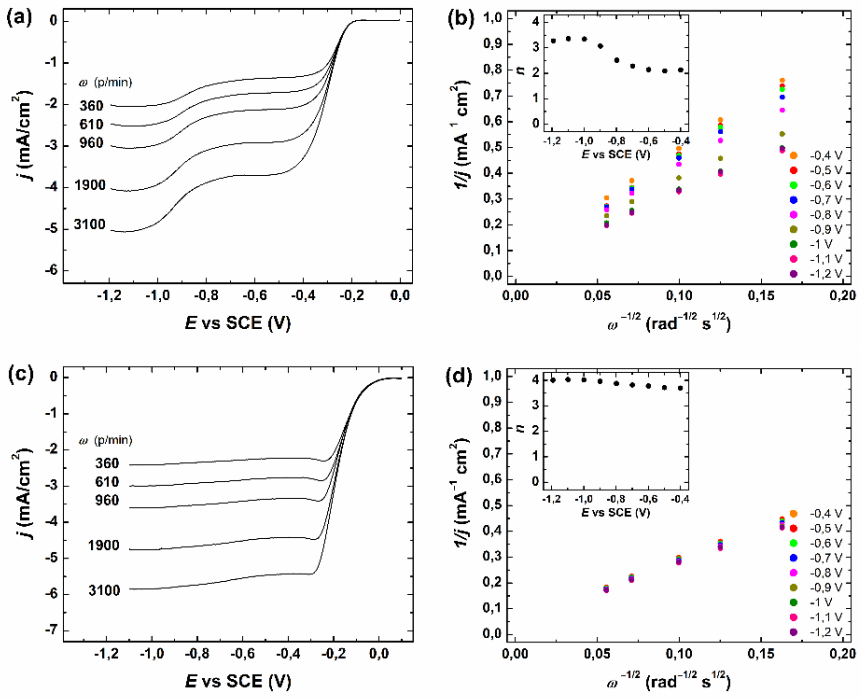


Joonis 9. Sünteesil A (a) ja sünteesil B (b) valmistatud süsinikmaterjalide ja vastavate katalüsaatormaterjalide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses (ω = 1900 p/min, ν = 10 mV/s).

Katalüsaatormaterjalide hapniku redusteerumise reaktsioonitee uurimiseks registreeriti RDE polarisatsioonikõverad erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel (joonis 10). Massiülekandest põhjustatud efekti korrigeerimiseks hapniku redutseerumise aktiivsuse mõõtmisel tõstetakse elektroodi pöörlemiskiirust, et suurendada O_2 massiülekande kiirust elektroodi pinnale. Selleks, et paremini hinnata hapniku redutseerumise protsessi, arvutati saadud andmete põhjal välja üleminevate elektronide arv ühe O_2 molekuli kohta Koutecky-Levichi võrrandi abil (võrrand 6)[2]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_{l,c}} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0.62nFAC_0^* D_0^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}}} \qquad (6)$$

kus j, j_k ja $j_{l,c}$ on vastavalt mõõdetud voolutihedus, kineetiline voolutihedus ja difusioonlimiteeritud voolutihedus. Difusioonlimiteeritud voolu määrab ülekantavate elektronide arv (n), Faraday konstant (F), elektroodi geomeetriline pindala (A), lahustunud O_2 kontsentratsioon lahuses (C_0*), O_2 difusioonikoefitsient (D_0), lahuse kinemaatiline viskoossus (ν) ja elektroodi pöörlemiskiirus (ϖ). j_k leidmiseks ekstrapoleeritakse sirged Koutecky–Levichi graafikul (j^{-1} vs $\omega^{-1/2}$) lõpmatule pöörlemiskiirusele [2].



Joonis 10. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad katalüsaatormaterjalidel (a) MC1_A ja (c) MC1_A-CoFeN hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel ja nende polarisatsioonikõverate põhjal saadud Koutecky-Levichi sõltuvused koos üleminevate elektronide arvuga (n) erinevatel potentsiaalidel.

Koutecky-Levichi sõltuvused mesopoorse süsinikmaterjali, MC1_A, puhul (joonis 10b) näitavad, et hapniku redutseerumisprotsess kulgeb laias potentsiaalivahemikus segakineetika tingimustes. Pärast dopeerimist (materjal MC1_A-CoFeN) on aga Koutecky-Levichi sõltuvused (joonis 10d) peaaegu lineaarsed ning ekstrapoleerimisel läbivad sirged y-telge nullpunkti lähedalt, viidates seega, et hapniku elektroredutseerumine on limiteeritud massiülekande poolt.

Tabelis 4 on välja toodud süsinikmaterjalide ja vastavate katalüsaatorite lainealguspotentsiaal (E_{onset}), poollainepotentsiaal ($E_{1/2}$), ning arvutatud üleminevate elektronide arv (n).

Tabel 4. Sünteesitud süsinikmaterjalide ja vastavate katalüsaatorite E_{onset}, $E_{1/2}$ ja n-i väärtused.

Katalüsaator	E_{onset} (V)	$E_{1/2}$ (V)	n
MC0.5_A	-0,20	-	2,2-3,6
MC1_A	-0,21	-	2,1-3,4
MC2_A	-0,21	-	2,0-3,2
MC1_B	-0,21	-	2,1-3,4
MC2_B	-0,20	-	2,2-3,6
MC3_B	-0,21	-	2,1-2,4
MC0.5_A-CoFeN	-0,06	-0,19	3,6-4,0
MC1_A-CoFeN	-0,01	-0,18	3,7-4,0
MC2_A-CoFeN	-0,10	-0,22	3,4-4,0
MC1_B-CoFeN	-0,11	-0,23	3,2-3,7
MC2_B-CoFeN	-0,04	-0,20	3,5-3,8
MC3_B-CoFeN	-0,10	-0,21	3,4-3,8

Olulist rolli süsinikmaterjalide ja vastavate katalüsaatorite sünteesis mängib magneesiumoksiidi kogus. Võrreldes tabelis 4 välja toodud süsinikmaterjalide lainealguspotentsiaale võib väita, et magneesiumoksiidi koguse muutmine puhta süsinikmaterjali elektrokatalüütilisele aktiivsusele oluliselt ei mõjunud.

Matriitsi koguse olulisus on märgatav aga katalüsaatorite aktiivsuste puhul, kus selgub, et parimateks süsinikukandjateks sobivad seeriast A MC1_A ja seeriast B MC2_B: antud materjalide puhul on katalüsaatoritel lainealguspotentsiaalid suurimate väärtustega ning üleminevate elektronide arvud vastavatest seeriatest samuti suurimad. Need mespoorsed

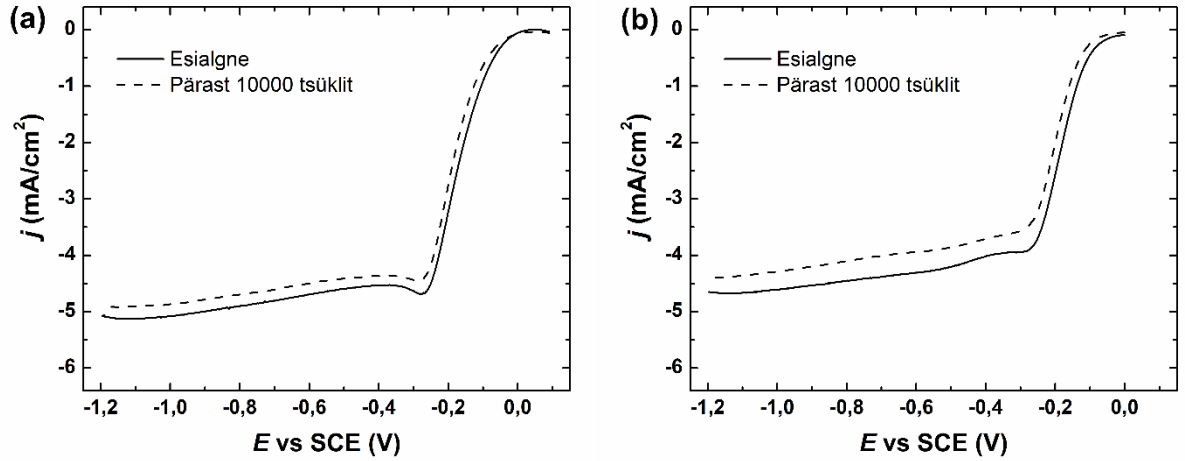
süsinikud olid ka N_2 adsorptsiooni-desorptsiooni analüüsi (tabel 1, joonis 3) kohaselt kõige soodsama poorse struktuuriga vastavates sünteesiseeriates – neil oli kõrgeim eripind ja rohkelt mesopoore.

Sünteesi A puhul on saadud parimad tulemused esialgse magneesiumoksiidi kogusega: antud sünteesi parim katalüsaator on MC1_A-CoFeN. Samuti on eelnimetatud materjali üleminevate elektronide arv suurim antud sünteesiseerias (n = 3,7-4,0). Teised sama seeria katalüsaatorid on magneesiumoksiidi koguste muutmisel madalamate lainealgus- ja poollainepotentsiaalidega, samuti on MgO matriitsi koguse muutmisega langenud hapniku redutseerumisreaktsiooni käigus üleminevate elektronide arv, mis jääb vahemikku 3,4-4,0. Seega võib järeldada, et antud sünteesi optimaalseim struktuur on saavutatav MC1_A süsinikmaterjalis kasutatud magneesiumoksiidi kogustega.

Sünteesil B valmistatud katalüsaatorite lainealguspotentsiaale võrreldes selgub, et magneesium(II)oksiidi koguse kahekordne suurendamine suurendas ka materjali elektrokatalüütilist aktiivsust. Antud sünteesi kõige aktiivsem materjal on MC2_B-CoFeN, kusjuures katalüsaatori lainealguspotentsiaal on -0,04 V, ning poollainepotentsiaal -0,20 V. Antud sünteesi puhul muutus matriitsi originaalkoguse kolmekordsel suurendamisel materjali aktiivsus kehvemaks (E_{onset} = 0,10 V; $E_{1/2}$ = 0,21 V). Seda selgitab asjaolu, et eripind vähenes, sest poorne struktuur potentsiaalselt muutus. Samuti on katalüsaatori MC2_B-CoFeN üleminevate elektronide arv suurim (n = 3,5-3,8) võrreldes teiste sama sünteesi katalüsaatoritega, mis jäid vahemikku 3,2-3,8. Antud sünteesis jäi kõikide katalüsaatorite üleminevate elektronide arv alla 4, millest saab järeldada, et ei saavutatud neljaelektronilist hapniku redutseerumise reaktsiooniteed.

Lisaks kõrgele elektrokatalüütilisele aktiivsusele peavad katalüsaatormaterjalid olema rakenduste jaoks hea pikaajalise stabiilsusega. Stabiilsustestid viidi läbi kõigi MC1_A-CoFeN ja MC2_B-CoFeN katalüsaatoritega, rakendades 10000 potentsiaalitsüklit hapnikuga küllastunud 0,1 M KOH lahuses. Joonisel 11 on esitatud mõlema katalüsaatori stabiilsustesti tulemused. Materjalil MC1_A-CoFeN (joonis 11a) stabiilsustesti tulemustes kajastub mõningane aktiivsuse langus: lainealguspotentsiaal muutus 15 mV ning poollainepotentsiaal 14 mV. Eelnimetatud katalüsaatori difusioonlimiteeritud voolud vähenesid vähesel määral. Materjaliga MC2_B-CoFeN (joonis 11b) toimus märgatav aktiivsuse langus, kusjuures lainealguspotentsiaal muutus 26 mV ning poollainepotentsiaal 14 mV. Samuti on MC2_B-CoFeN puhul näha ka difusioonivoolude märgatavat muutust, mis võib tuleneda hapniku

redutseerumisel üleminevate elektronide arvu vähenemisest. Antud katalüsaatorite stabiilsustesti tulemusi võrreldes võib väita, et sünteesil A valmistatud katalüsaator MC1_A-CoFeN on stabiilsem. Katalüsaator MC2_B-CoFeN madalam stabiilsus võib olla tingitud tema ebakorrapärasemast ja defektiderikkast struktuurist nagu oli näha Ramani spektroskoopia analüüsil (tabel 2, joonis 7a). Võrreldavad stabiilsustulemused on saadud ka varasemalt sarnaselt valmistatud süsinikmaterjaliga [38].



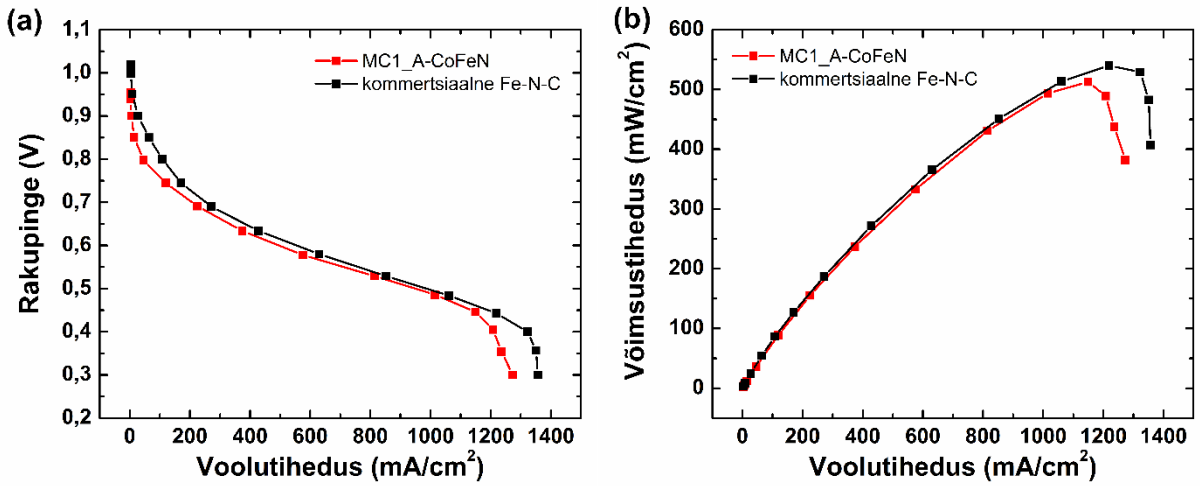
Joonis 11. Katalüsaatorite MC1_A-CoFeN (a) ja MC2_B-CoFeN (b) stabiilsustestid hapnikuga küllastunud 0,1 M KOH lahuses (ω = 1900 p/min, v = 10 mV/s).

Saadud tulemuste põhjal võib väita, et kõige aktiivsem katalüsaator mõlema sünteesi puhul on MC1_A-CoFeN, kus mesopoorne süsinikmaterjal valmistati sünteesimeetodil A esialgse magneesiumoksiidi kogusega.

3.3 Kütuseelemendi testimine

Hapniku redutseerumise esialgsetest uuringutest kasutades RDE meetodit oli näha, et on õnnestunud valmistada hapniku redutseerumise reaktsiooni suhtes aktiivsed katalüsaatormaterjalid, mis lisaks omavad soovitud mesopoorset struktuuri. Suurima elektrokatalüütilise aktviivsuse ja parima stabiilsusega katalüsaatoriga (materjal MC1_A-CoFeN) teostati ka anioonivahetusmembraaniga kütuseelemendi test, et hinnata tema praktilist rakendatavust. Anoodkatalüsaatoriks oli PtRu/C ja membraaniks PiperION. Võrdlusena teostati AEMFC test ka kommertsiaalse Fe-N-C katoodkatalüsaatoriga (Pajarito Powder, USA), mis on samuti mesopoorne, kuid mille valmistamisel on kasutatud ränipõhist matriitsi.

Saadud AEMFC tulemused (joonis 12) näitavad, et antud töös valmistatud mesopoorne väärismetallivaba katalüsaator näitab kommertsiaalse materjaliga võrreldavat tulemust. Polarisatsioonikõverate võrdlusest (joonis 12a) nähtub, et kineetilises alas, madalamatel voolutihedustel ja kõrgematel pingetel, on MC1_A-CoFeN katalüsaator veidi vähem aktiivne kui Fe-N-C. Voolutiheduste suurenedes ning massitranspordi poolt limiteeritud alas aga näitavad materjalid äärmiselt sarnast käitumist, millest võib järeldada, et magistritöös valmistatud süsinikalusmaterjal on optimaalse poorse struktuuriga AEMFC rakenduse jaoks. Kütuseelemendis saavutatud maksimaalsed võimsustihedused olid vastavalt 540 ja 513 mW/cm^2 kasutades kas Fe-N-C või MC1_A-CoFeN katoodkatalüsaatorit (joonis 12b). Maksimaalne jõudlus üle 500 mW/cm^2 on väga hea tulemus võrreldes kirjanduses saaduga kasutades väärismetallivabu katoodkatalüsaatoreid [41,42]. Sealhulgas on antud töös saadud AEMFC tulemus parem kui varasemalt saadud Co,Fe,N-dopeeritud mesopoorse süsinikuga, kus dopeerimine ja süsiniku valmistamine teostati sarnaselt [38]. Oluline on märkida, et mõõtmistingimused ja membraan on erinevad, mis võivad saadud tulemust arvestatavalt mõjutada [43,44].



Joonis 12. AEMFC polarisatsiooni (a) ja võimsustiheduse (b) kõverad kasutades materjali MC1_A-CoFeN katoodkatalüsaatorina.

Kokkuvõte

Käesoleva magistritöö eesmärk oli valmistada mesopoorse struktuuriga elektrokatalüütiliselt aktiivne katalüsaatormaterjal anioonivahetusmembraaniga kütuseelemendi katoodi jaoks. Katalüsaatorite hapniku redutseerumise aktiivsust uuriti 0,1 M KOH lahuses pöörleva ketaselektroodi meetodil ning aktiivseimate katalüsaatoritega viidi läbi ka stabiilsustestid. Mesopoorsed süsinikkandjad valmistati kahel sünteesimeetodil, mõlema puhul kasutati nii pehmet kui ka kõva matriitsi, kusjuures kõva matriitsi koguseid varieeriti sünteesiprotsessi optimeerimisel. Pehme matriitsina oli kasutusel Pluronic F127 ja kõva matriitsina MgO. Siirdemetallidest kasutati katalüsaatorite valmistamisel rauda ja koobaltit ning heteroaatomina lämmastikku. Töö käigus valmistati matriitside kombineerimisel kokku kuus mesopoorset süsinikmaterjali ja kuus nendel põhinevat dopeeritud katalüsaatormaterjali. Mõlema sünteesiga õnnestus valmistada mesopoorseid süsinikke, millel oli kõrge eripind (kuni >900 m^2/g) ja pooride diameeter jäi peamiselt vahemikku 4-8 nm. Selgus, et magneesiumoksiidi kogus süsinikmaterjali sünteesil mängib olulist rolli poorse struktuuri moodustumisel, mõjutades seeläbi ka katalüsaatormaterjali elektrokatalüütilist aktiivsust. Tulemustest lähtus, et optimaalseim magneesiumoksiidi kogus sünteesi A puhul oli 0,1 g (materjal MC1_A) ja sünteesi B puhul 0,2 g (materjal MC2_B): antud süsinikkandjatel põhinevate katalüsaatorite (vastavalt MC1_A-CoFeN ja MC2_B-CoFeN) lainealguspotentsiaalid, poollainepotentsiaalid ning hapniku redutseerumisel üleminevate elektronide arv olid suurimate väärtustega. Katalüsaatori MC1_A-CoFeN poollainepotentsiaali väärtuseks saadi -0,18 V ning üleminevate elektronide arvuks 3,7-4,0, katalüsaatori MC2_B-CoFeN poollainepotentsiaal oli -0,20 V ning üleminevate elektronide arv 3,5-3,8. Dopeerimine oli kõigi katalüsaatormaterjalide puhul edukas: SEM-EDX tulemused näitasid, et nii MC1_A-CoFeN kui ka MC2_B-CoFeN materjal sisaldavad ca. 0,5 massi% rauda ja 0,5 massi% koobaltit ning lämmastikusisaldused on antud materjalides vastavalt 4,5 ja 3,1 massi%. Stabiilsustesti tulemusena selgus, et neist kahest katalüsaatorist on stabiilsem materjal MC1_A-CoFeN, mille lainealguspotentsiaal muutus 15 mV ning poollainepotentsiaal 14 mV. Materjaliga MC2_B-CoFeN toimus suurem aktiivsuse langus: lainealguspotentsiaal muutus 26 mV ning poollainepotentsiaal 14 mV. Mõlema sünteesimeetodi puhul osutus kõige aktiivsemaks katalüsaatoriks dopeeritud süsinikmaterjal MC1_A-CoFeN. Anioonivahetusmembraaniga kütuseelemendi testis saavutati selle katoodiga maksimaalseks võimsustiheduseks 513 mW/cm^2, mis oli võrreldav kommertsiaalse väärismetallivaba katalüsaatormaterjaliga jõudlusega. Magistritöö raames õnnestus valmistada mesopoorne mitteväärismetallkatalüsaator, mida saab kasutada kütuseelemendi katoodina..

Summary

The aim of this Master's thesis was to prepare an electrocatalytically active mesoporous catalyst material for the anion-exchange membrane fuel cell cathode. The electrocatalytic activity of prepared materials towards oxygen reduction was investigated in 0.1 M KOH solution using the rotating disc electrode method; stability tests were conducted with the most active electrocatalysts. Mesoporous carbon supports were prepared using two synthesis methods and combining two templates: Pluronic F127 as soft and MgO nanoparticles as hard template. The amount of MgO was varied during the synthesis optimisation. Iron and cobalt were used as transition metal additives in the preparation of the catalysts, and nitrogen was used as the heteroatom dopant. A total of six mesoporous carbon nanomaterials were prepared and doped to obtain electrocatalysts. With both syntheses, mesoporous carbons with a high specific surface area (up to >900 m^2/g) and pore diameters mainly in the range of 4-8 nm were obtained. The amount of magnesium oxide in the synthesis of the carbon material significantly influenced the formation of the porous structure, thereby also affecting the electrocatalytic activity of the catalyst materials. Based on the results, the most optimal amount of magnesium oxide for synthesis A was 0.1 g (material MC1_A) and 0.2 g (material MC2_B) for synthesis B. These materials had the highest onset and half-wave potentials for oxygen reduction and the highest number of electrons transferred per oxygen molecule (*n*). The half-wave potential value of catalyst MC1_A-CoFeN was -0.18 V, and the n value was 3.7-4.0; the half-wave potential of catalyst MC2_B-CoFeN was -0.20 V, and *n* was 3.5-3.8. Doping was successful for all catalyst materials: SEM-EDX results showed that both MC1_A-CoFeN and MC2_B-CoFeN material contain ca. 0.5 wt% of iron and 0.5 wt% of cobalt, the nitrogen contents were 4.5 and 3.1 wt%, respectively. During stability testing, it was revealed that the MC1_A-CoFeN material is more stable of the two, with a change in onset potential of 15 mV and half-wave potential of 14 mV. With the material MC2_B-CoFeN, there was a more significant decrease in activity: the onset potential changed by 26 mV and the half-wave potential by 14 mV. From both synthesis methods, the doped carbon material MC1_A-CoFeN turned out to be the most active electrocatalyst for oxygen reduction. In an anion-exchange membrane fuel cell test, a maximum power density of 513 mW/cm^2 was achieved with MC1_A-CoFeN on the cathode, which was comparable to the performance of a commercial noble metal-free catalyst material. As a result of the Master's thesis, a mesoporous non-precious metal catalyst that holds promise for application as a cathode catalyst in the anion-exchange membrane fuel cell was prepared.

Kasutatud kirjandus

[1] J.O. Abe, A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja, O.M. Popoola, Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, Int. J. Hydrogen Energy 44 (2019) 15072–15086. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068.

[2] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, Chem. Rev. 116 (2016) 3594–3657. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462.

[3] A. Sarapuu, E. Kibena-Põldsepp, M. Borghei, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on heteroatom-doped nanocarbons and transition metal-nitrogen-carbon catalysts for alkaline membrane fuel cells, J. Mater. Chem. A 6 (2017) 776-804. https://doi.org/10.1039/C7TA08690C.

[4] K. Kisand, A. Sarapuu, J.C. Douglin, A. Kikas, A. Treshchalov, M. Käärik, H.-M. Piirsoo, P. Paiste, J. Aruväli, J. Leis, V. Kisand, A. Tamm, D.R. Dekel, K. Tammeveski, Templated Nitrogen-, Iron-, and Cobalt-Doped Mesoporous Nanocarbon Derived from an Alkylresorcinol Mixture for Anion-Exchange Membrane Fuel Cell Application, ACS Catal. 12 (2022) 14050–14061. https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03683.

[5] D. Akal, S. Öztuna, M.K. Büyükakin, A review of hydrogen usage in internal combustion engines (gasoline-Lpg-diesel) from combustion performance aspect - ScienceDirect, Int. J. Hydrogen Energy 45 (2020) 35257–35268. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.001.

[6] P.P. Edwards, V.L. Kuznetsov, W.I.F. David, N.P. Brandon, Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future, Energy Policy 36 (2008) 4356–4362. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.036.

[7] P. Nikolaidis, A. Poullikkas, A comparative overview of hydrogen production processes, Renewable Sustainable Energy Rev. 67 (2017) 597–611. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044.

[8] Q. Hassan, S. Algburi, A.Z. Sameen, H.M. Salman, M. Jaszczur, Green hydrogen: A pathway to a sustainable energy future, Int. J. Hydrogen Energy 50 (2024) 310–333. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.321.

[9] EG&G Technical Services, Inc., Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), U.S. Department of Energy, 2004.

[10] D.R. Dekel, Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells, J. Power Sources 375 (2018) 158–169. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.117.

[11] G. Das, J.-H. Choi, P.K.T. Nguyen, D.-J. Kim, Y.S. Yoon, Anion Exchange Membranes for Fuel Cell Application: A Review, Polymers 14 (2022) 1197. https://doi.org/10.3390/polym14061197.

[12] E. Yeager, Electrocatalysts for O_2 reduction, Electrochim. Acta 29 (1984) 1527–1537. https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)85006-9.

[13] F. Si, Y. Zhang, L. Yan, J. Zhu, M. Xiao, C. Liu, Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts, Elsevier B.V., 2014, 133-170. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00004-5.

[14] S. Bajracharya, A. ElMekawy, S. Srikanth, D. Pant, 6 - Cathodes for microbial fuel cells, in: K. Scott, E.H. Yu (Eds.), Microbial Electrochemical and Fuel Cells, Woodhead Publishing, Boston, 2016: pp. 179–213. https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-375-1.00006-X.

[15] W. E. Mustain, M. Chatenet, M. Page, Y. Seung Kim, Durability challenges of anion exchange membrane fuel cells, Energy Environ. Sci. 13 (2020) 2805–2838. https://doi.org/10.1039/D0EE01133A.

[16] M. Rahman, M. Ara, M. Alim, M. Uddin, A. Najda, G. Albadrani, A. Sayed, S. Mousa, M. Abdel Daim, Mesoporous Carbon: A Versatile Material for Scientific Applications, International J. Mol. Sci. 29 (2021) 4498; https://doi.org/10.3390/ijms22094498.

[17] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.M. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report), Pure Appl. Chem. 66 (1994) 1739–1758. https://doi.org/10.1351/pac199466081739.

[18] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 7743–7746. https://doi.org/10.1021/jp991673a.

[19] R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, Ordered Mesoporous Carbons, Adv. Mater. 13 (2001) 677–681. https://doi.org/10.1002/1521-4095(200105)13:9<677::AID-ADMA677>3.0.CO;2-C.

[20] M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, S.H. Joo, Characterization of Ordered Mesoporous Carbons Synthesized Using MCM-48 Silicas as Templates, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 7960–7968. https://doi.org/10.1021/jp000861u.

[21] A. Stein, B. E. Wilson, S. G. Rudisill, Design and functionality of colloidal-crystal-templated materials—chemical applications of inverse opals, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 2763–2803. https://doi.org/10.1039/C2CS35317B.

[22] M. Inagaki, S. Kobayashi, F. Kojin, N. Tanaka, T. Morishita, B. Tryba, Pore structure of carbons coated on ceramic particles, Carbon 42 (2004) 3153–3158. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.07.029.

[23] T. Morishita, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Przepiórski, A.W. Morawski, H. Konno, M. Inagaki, A review of the control of pore structure in MgO-templated nanoporous carbons, Carbon 48 (2010) 2690–2707. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.03.064.

[24] Z. Yang, Y. Zhang, Z. Schnepp, Soft and hard templating of graphitic carbon nitride, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 14081–14092. https://doi.org/10.1039/C5TA02156A.

[25] S. Mehdipour-Ataei, E. Aram, Mesoporous Carbon-Based Materials: A Review of Synthesis, Modification, and Applications, Catalysts 13 (2023) 2. https://doi.org/10.3390/catal13010002.

[26] C. Liang, Z. Li, S. Dai, Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 3696–3717. https://doi.org/10.1002/anie.200702046.

[27] J. Lilloja, E. Kibena-Põldsepp, A. Sarapuu, J.C. Douglin, M. Käärik, J. Kozlova, P. Paiste, A. Kikas, J. Aruväli, J. Leis, V. Sammelselg, D.R. Dekel, K. Tammeveski, Transition-Metal- and Nitrogen-Doped Carbide-Derived Carbon/Carbon Nanotube Composites as Cathode Catalysts for Anion-Exchange Membrane Fuel Cells, ACS Catal. 11 (2021) 1920–1931. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03511.

[28] K. Artyushkova, A. Serov, S. Rojas-Carbonell, P. Atanassov, Chemistry of Multitudinous Active Sites for Oxygen Reduction Reaction in Transition Metal–Nitrogen–Carbon Electrocatalysts, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 25917–25928. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07653.

[29] S. Ratso, A. Zitolo, M. Käärik, M. Merisalu, A. Kikas, V. Kisand, M. Rähn, P. Paiste, J. Leis, V. Sammelselg, S. Holdcroft, F. Jaouen, K. Tammeveski, Non-precious metal cathodes for anion exchange membrane fuel cells from ball-milled iron and nitrogen doped carbide-derived carbons, Renewable Energy 167 (2021) 800–810. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.11.154.

[30] S. Kattel, P. Atanassov, B. Kiefer, Catalytic activity of Co–N_x/C electrocatalysts for oxygen reduction reaction: a density functional theory study, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 148–153. https://doi.org/10.1039/C2CP42609A.

[31] X. Peng, V. Kashyap, B. Ng, S. Kurungot, L. Wang, J.R. Varcoe, W.E. Mustain, High-Performing PGM-Free AEMFC Cathodes from Carbon-Supported Cobalt Ferrite Nanoparticles, Catalysts 9 (2019) 264. https://doi.org/10.3390/catal9030264.

[32] K. Kisand, A. Sarapuu, D. Danilian, A. Kikas, V. Kisand, M. Rähn, A. Treshchalov, M. Käärik, M. Merisalu, P. Paiste, J. Aruväli, J. Leis, V. Sammelselg, S. Holdcroft, K. Tammeveski, Transition metal-containing nitrogen-doped nanocarbon catalysts derived from 5-methylresorcinol for anion exchange membrane fuel cell application, J. Colloid Interface Sci. 584 (2021) 263–274. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.114.

[33] K. Li, Y. Li, W. Peng, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, Bimetallic Iron–Cobalt Catalysts and Their Applications in Energy-Related Electrochemical Reactions, Catalysts 9 (2019) 762. https://doi.org/10.3390/catal9090762.

[34] S.H. Lee, J. Kim, D. Chung, J.M. Yoo, H. Lee, M. Kim, B. Mun, S. Kwon, Y.-E. Sung, T. Hyeon, Design Principle of Fe-N-C Electrocatalysts: How to Optimize Multimodal Porous Structures?, J. Am. Chem. Soc. 141 (2019) 2035–2045. https://doi.org/10.1021/jacs.8b11129.

[35] Q. Jia, N. Ramaswamy, U. Tylus, K. Strickland, J. Li, A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, J. Anibal, C. Gumeci, S.C. Barton, M.-T. Sougrati, F. Jaouen, B. Halevi, S. Mukerjee, Spectroscopic insights into the nature of active sites in iron–nitrogen–carbon electrocatalysts for oxygen reduction in acid, Nano Energy 29 (2016) 65–82. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.025.

[36] S. Andreoli, P. Benito, M.V. Solmi, G. Fornasari, A. Villa, B. Wu, S. Albonetti, Insights into the Synthesis and Surface Functionalization of Mesoporous Carbon for Catalytic Applications, ChemistrySelect 2 (2017) 7590–7596. https://doi.org/10.1002/slct.201700924.

[37] S.K. Singh, K. Takeyasu, J. Nakamura, Active Sites and Mechanism of Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis on Nitrogen-Doped Carbon Materials, Adv. Mater. 31 (2019) 1804297. https://doi.org/10.1002/adma.201804297.

[38] J. Lilloja, M. Mooste, E. Kibena-Põldsepp, A. Sarapuu, A. Kikas, V. Kisand, M. Käärik, J. Kozlova, A. Treshchalov, P. Paiste, J. Aruväli, J. Leis, A. Tamm, S. Holdcroft, K. Tammeveski, Cobalt-, iron- and nitrogen-containing ordered mesoporous carbon-based catalysts for anion-exchange membrane fuel cell cathode, Electrochim. Acta 439 (2023) 141676. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141676.

[39] I. Matanovic, K. Artyushkova, P. Atanassov, Understanding PGM-free catalysts by linking density functional theory calculations and structural analysis: Perspectives and challenges, Curr. Opin. Electrochem. 9 (2018) 137–144. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.03.009.

[40] J. Lilloja, E. Kibena-Põldsepp, M. Merisalu, P. Rauwel, L. Matisen, A. Niilisk, E.S.F. Cardoso, G. Maia, V. Sammelselg, K. Tammeveski, An Oxygen Reduction Study of Graphene-Based Nanomaterials of Different Origin, Catalysts 6 (2016) 108. https://doi.org/10.3390/catal6070108.

[41] M.M. Hossen, M.S. Hasan, M.R.I. Sardar, J. bin Haider, Mottakin, K. Tammeveski, P. Atanassov, State-of-the-art and developmental trends in platinum group metal-free cathode catalyst for anion exchange membrane fuel cell (AEMFC), Appl. Catal., B 325 (2023) 121733. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121733.

[42] A. Sarapuu, J. Lilloja, S. Akula, J.H. Zagal, S. Specchia, K. Tammeveski, Recent Advances in Non-Precious Metal Single-Atom Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Low-Temperature Polymer-Electrolyte Fuel Cells, ChemCatChem 15 (2023) e202300849. https://doi.org/10.1002/cctc.202300849.

[43] N. Ramaswamy, S. Mukerjee, Alkaline Anion-Exchange Membrane Fuel Cells: Challenges in Electrocatalysis and Interfacial Charge Transfer, Chem. Rev. 119 (2019) 11945–11979. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00157.

[44] W.E. Mustain, Understanding how high-performance anion exchange membrane fuel cells were achieved: Component, interfacial, and cell-level factors, Curr. Opin. Electrochem. 12 (2018) 233–239. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.11.010.

Tänuavaldus

Soovin tänada oma juhendajaid Jaana Lilloja ja Kaido Tammeveskit. Samuti soovin tänada spetsialiste, kes viisid läbi antud töös sünteesitud süsinik- ja katalüsaatormaterjalide füüsikalis-keemilise karakteriseerimise, nendeks on: dr Maike Käärik, dr Jekaterina Kozlova, dr Aleksei Treštšalov, Jaan Aruväli, dr Arvo Kikas.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Johanna Katariina Piir,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Co-, Fe- ja N-dopeeritud mesopoorsed süsinikupõhised elektrokatalüsaatorid anioonivahetusmembraaniga kütuseelemendi katoodile“,

mille juhendajad on Jaana Lilloja 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 Commonsi litsentsiga CC BY NC ND 4.0, 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.

Johanna Katariina Piir

27.05.2024