

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Kaur Muuli

**Fe ja Co ftalotsüaniinidega kaasdopeeritud süsinikfiibril
põhineva hapniku redutseerumise katalüsaatori
valmistamine kütuseelemendi katoodile**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Keemia

Juhendajad: Kaido Tammeveski, PhD

Marek Mooste, PhD

Tartu 2022

INFOLEHT

Fe ja Co ftalotsüaniinidega kaasdopeeritud süsinikfiibril põhineva hapniku redutseerumise katalüsaatori valmistamine kütuseelemendi katoodile

Käesolevas bakalaureusetöös uuritakse hapniku elektroredutseerumist ja hapniku eraldumisreaktsiooni erinevate koostisega elektroktramise viisil saadud materjalidel. Siin töös viidi materjali koostisesse kahe erineva siirdemetalli (Fe ja Co) ftalotsüaniiniühendid. Need ühendid on valitud, kuna vastavalt kirjandusele võivad need tõsta hapniku redutseerumisreaktsiooni ja eraldumisreaktsiooni elektrokatalüütilist aktiivsust. Materjale pürolüüsi 900 °C juures lämmastiku keskkonnas. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi 0,1 M KOH lahuses ja anioonvahetuspolümeer membraaniga kütuseelemendis. Füüsikalise karakteriseerimise jaoks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi energiat hajutava röntgenspektroskoopiaga ning röntgenfotoelektronspektroskoopiat. Materjalide poorsuse uurimiseks teostati N₂ adsorptsiooni-desorptsiooni mõõtmised.

CERCS klassifikatsioon: P401 Elektrokeemia

Oxygen electroreduction catalyst based on Fe- and Co-phthalocyanine co-doped carbon nanofibres for the application at the fuel cell cathode

In this thesis, oxygen reduction and oxygen evolution reactions were studied on carbon nanofibre-based materials. Two different transition metal phthalocyanine compounds were used (Fe and Co). These materials were chosen, because according to literature they could improve the electrocatalytic activity of oxygen reduction and evolution reaction. Catalyst materials were carbonised at 900 °C in nitrogen atmosphere. Electrochemical studies were performed in 0.1 M KOH solution and in anion-exchange membrane fuel cell. For physical characterization scanning electron microscopy with energy dispersing X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy were used. N₂ adsorption-desorption measurements were performed to investigate the porosity of the materials.

CERCS classification: P401 Electrochemistry

SISUKORD

INFOLEHT	2
SISUKORD.....	3
KASUTATUD LÜHENDID	4
SISSEJUHATUS	5
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	6
1.1. Elektrokeetruse meetod.....	6
1.2. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine.....	7
1.3. Hapniku redutseerumine metalloftalotsüaniiniga dopeeritud materjalidel	7
1.4. Bi- ja trimetalsed hapniku redutseerumise katalüsaatorid.....	9
1.5. Zn-õhk aku ja polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelement	11
2. MATERJALID JA METOODIKA.....	12
2.1. Katalüsaatormaterjalide valmistamine	12
2.2. Elektroodide valmistamine.....	13
2.3. Elektrokeemiline karakteriseerimine.....	13
2.4. Kütuseelemendi katsed.....	14
2.5. Füüsikaline karakteriseerimine	15
3. TULEMUSED JA ARUTELU	16
3.1 Elektrokeemilised uuringud 0.1 M KOH lahuses	16
3.2 Kütuseelemendi katoodkatalüsaatori uuringud	25
3.3 Pinnamorfoloogia, materjali koostise ja poorsuse uuringud	27
KOKKUVÕTE	33
KASUTATUD KIRJANDUS.....	34
TÄNUAVALDUS	39
LIHTLITSENTS	40

KASUTATUD LÜHENDID

AEMFC – anioonvahetusmembraaniga kütuseelement

Co(OAc)₂ – koobalt(II)atsetaat

CoPc – koobalt(II)ftalotsüaniin

CNF – süsiniknanofiibrid

CNT - süsiniknanotorud

CV – tsükliline voltamperomeetria

$E_{1/2}$ – hapniku redutseerumise poollainepotentsiaal

$E_{2\text{mA}}$ – potentsiaal, mille juures hapniku eraldumisreaktsiooni vool on 2 mA (10 mA cm⁻²)

E_{onset} – hapniku redutseerumise lainelähtepotentsiaal, määratud voolutugevusel -0.02 mA (-0.1 mA cm⁻²)

Fe(OAc)₂ – raud(II)atsetaat

FePc – raud(II)ftalotsüaniin

GC – klaassüsinik

GR - grafeen

OER - hapniku eraldumisreaktsioon

ORR – hapniku redutseerimisreaktsioon

PAN – polüakrüülnitriil

RDE – pöörleva ketaselektroodi meetod

SCE – küllastunud kalomelelektrood

SISSEJUHATUS

Viimase kümnendi jooksul on püütud asendada fossiilkütuste kasutamine alternatiivsete ja keskkonnasõbralike energiaallikatega. On teada, et fossiilkütused on keskkonnale äärmiselt kahjulikud ja nende põlemisel eralduvad saasteained mürgised [1]. Üks lahendus sellele oleks kütuseelemendid, mis muudavad keemilise energia otse elektrienergiaks. Siiaamaani on kütuseelementides kasutatud Pt-põhiseid katalüsaatoreid. Need kiirendavad katoodil toimuvat hapniku redutseerumisreaktsiooni. Paraku on väärismetallid kallid ning nende levimus piiratud, mis omakorda on piiranud kütuselementide kasutuselevõttu [2].

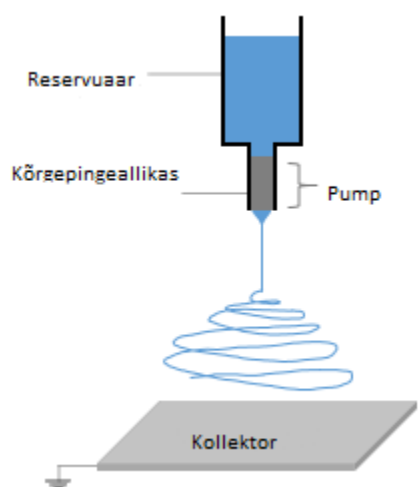
Üks anioonvahetusmembraaniga kütuseelementide laialdasemat kasutuselevõttu soodustav tegur on Pt-põhiste katoodkatalüsaatorite asemele odava ja kättesaadava katalüsaatori leidmine [3]. Viimasel ajal on seetõttu intensiivselt uuritud süsiniknanofiibreid [4]. Liu jt [5] on valmistatud katalüsaatormaterjale, kus dopeeriti süsinikfiibreid eraldi Fe või Co ftalotsüaniini ühenditega ning hapniku redutseerumist uuriti ainult happelises keskkonnas. Elektrokeemilised uuringud on näidanud, et pürolüüsi käigus saadud rauasisaldusega katalüsaatorid näitavad kõrgemat hapniku redutseerumise aktiivsust kui koobaltil põhinevad katalüsaatorid. Happelises keskkonnas rauda sisaldavad ühendid soodustavad samuti neljaelektronset redutseerumist ning Co ühendid pigem kahe-elektronset [6]. Erinevalt Liu jt [5] uurimusest kasutatakse käesolevas töös korraga kahe siirdemetalli, Fe ja Co, flatotsüaniini ühendeid süsiniknanofiibrite dopeerimiseks ja materjale uuritakse aluselises keskkonnas.

Varem on meie töörühma poolt uuritud koobalt(II)atsetaat ($\text{Co}(\text{OAc})_2$) ja raud(II)atsetaat ($\text{Fe}(\text{OAc})_2$) ühenditega kaasdopeeritud süsiniknanofiibritel hapniku redutseerumist aluselises keskkonnas [7]. Käesoleva bakalaureusetöö uurimusküsimus on, kas metalloftalotsüaniini ühenditel on eelis atsetaatide ees suure aktiivsusega hapniku redutseerumise katalüsaatori valmistamisel anioonvahetusmembraaniga kütuselemendi katoodile. Lisaks uuritakse valmistatud katalüsaatoritel hapniku eraldumisreaktsiooni. Seda tehakse, et saada teada, kas sünteesitud katalüsaator oleks kasutatav Zn-õhk akudes.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1. Elektroketruse meetod

Peeneid kiude, mis on tehtud elektrostaatilise jõu abil, on uuritud juba alates 18. sajandi lõpust. Varasemal ajal pandi rõhku pigem protsessi kirjeldamisele ja mõistmisele. Paraku oli kuni 1980. aastateni meetodi võimekus piiratud tehnoloogia tõttu [8]. Elektroketrus on elektroühdrodünaamiline protsess, mille käigus vedelik liigub elektrostaatilise jõu rakendamisel. Tekkinud kiud, mille diameetrid on nano- või mikromeetri skaalas, liiguvad nõela ja kollektori vahel staatilise jõu mõjul. Elektroketruse seade on toodud skeemil 1.



Skeem 1. Tüüpilise elektroketruse seadme skemaatiline esitus.

Elektri kasutamist kiudude ketramiseks proovis teadaolevalt esmakordselt professor Charles Vernon Boys 1888. aastal. Ta kasutas väikest isoleeritud nõud, mis oli ühendatud kõrgepingeallikaga ning ketras edukalt mesilasvahast, šellakist ning kolloodiumist peened kiud. Need ei olnud kahjuks piisavalt tugevad. Edu saavutas ta nii, et kinnitas ränidioksiidi tooriku ammunoole otsa ning kuumutas seda ja tulistas seda piki oma laboratooriumi, seda loetakse esimeseks katseks luua nanoskaalas olevaid kiude [9].

1.2. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine (ORR, ingl *oxygen reduction reaction*) on kineetiliselt aeglane, mistõttu pannakse suurt rõhku efektiivse katoodkatalüsaatori arendamisele. Hapniku redutseerumisreaktsioon on mitme astmeline reaktsioon ning selle rada sõltub katalüsaatori olemusest ja elektrolüüdi tüübist [10].

Hapniku redutseerimisreaktsioon toimub aluselises keskkonnas kaheelektronilise ($2e^-$) või neljalelektronilise ($4e^-$) reaktsioonina:



Reaktsioonile (2) võib järgneda peroksiidi edasine redutseerumine:



Selleks, et saavutada reaktsioonist maksimaalne energia, peaks katalüsaator toetama otsest $4e^-$ või kahe-astmelist $2e^-$ reaktsiooni, et vältida peroksiidi teket. Tekkinud peroksiid võib kahjustada kütuseelemendi ja Zn-õhk aku komponente ning vähendab nende töövõimet ja efektiivsust [3].

1.3. Hapniku redutseerumine metalloftalotsüaniiniga dopeeritud materjalidel

Paljutöötavaid tulemusi on näidanud heteroaatomiga dopeeritud süsiniknanomaterjalid ja metall-lämmastik-süsinik (M-N-C, ingl *metal-nitrogen-carbon*) katalüsaatorid, kus metallina kasutatakse siirdemetalle, enamjaolt rauda või koobaltit [3]. Metalloftalotsüaniiniga dopeeritud süsinikmaterjal on üks näide, kuidas asendada kallimad Pt-põhised katalüsaatorid [11]. Hapniku redutseerumiseks kasutatakse katalüsaatorikandjana erinevaid suure eripinnaga süsinikmaterjale, nt. grafeen, nanotorud, tahm, šungiit jt.

Makrotsüklilistel ühenditel, porfüriinidel ja ftalotsüaniinidel on neli lämmastikuaatomit, mis toimivad koordinatsioonikohtadena stabiilsete siirdemetalli ühendite loomisel [12]. Erinevate siirdemetallidega makrotsükleid on sünteesitud, sealhulgas ftalotsüaniine, ning nende hapniku redutseerumise aktiivsust on uuritud nii aluselises kui ka happelises keskkonnas [13–21]. Kuna siirdemetalli makrotsüklitel on suhteliselt kehv elektrijuhtivus, siis see mõjutab elektronide liikumist elektrokatalüütiliste protsessi ajal. Nende ühendite seondamine materjalidega, millel on kõrge elektrijuhtivus ja suur pindala, nt süsiniknanotorud (CNT, ingl *carbon nanotubes*) ja grafeen (GR, ingl *graphene*), peetakse ideaalseks viisiks parandamaks elektrokatalüütilist hapniku redutseerumise aktiivsust metallomakrotsüklitel [4].

Mooste jt [22] uurisid raud(II)ftalotsüaniiniga (FePc) või koobalt(II)ftalotsüaniiniga (CoPc) dopeeritud šungiiti nii aluselises kui ka happelises keskkonnas. Hapniku redutseerumisreaktsiooni mõõtmised viidi läbi O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses. Kuigi kommertsiaalselt kättesaadav Pt/C katalüsaator oli hapniku redutseerumiseks šungiidi põhistest materjalidest aktiivsem, saavutati parimad tulemused KOH lahuses töödeldud, FePc ühendiga modifitseeritud ja happesegus (0,5 M HNO₃ + 0,5 M H₂SO₄) töödeldud materjalil (SHUb-Fe/N-A) [22].

Zhang jt [23] uurisid grafeenile sadestatud FePc nanoklastreid. Materjal valmistati lahusti aurustumise teel. Stabilisaatorina kasutati polü(diallüüldimetüülammooniumkloriidi). FePc-GR märgistusega komposiit sünteesiti FePc ja GR segamise teel [23]. GR lisatakse materjali, et parandada selle O₂ redutseerumise aktiivsust. Kahjuks kaldub GR agregeeruma van der Waalsi jõudude mõjul ning see omakorda vähendab aktiivtsentrite arvu ning aktiivsust hapniku redutseerumisel [23]. Materjalil FePc-GR toimub neljaelektroniline hapniku redutseerumine, millega välditakse vesinikperoksiidi teket ning katalüsaatormaterjali kahjustamist. Samuti näitas materjal head stabiilsust ning vastupanu metanoolile.

1.4. Bi- ja trimetalsed hapniku redutseerumise katalüsaatorid

Kahe ja enama siirdemetalliga dopeeritud M-N-C katalüsaatorid on viimasel ajal välja pakutud teoreetilise võimalusena valmistada kõrgema hapniku redutseerumise aktiivsusega katalüsaatoreid kui seda on ainult ühe siirdemetalliga funktsionaliseeritud M-N-C materjalid [24,25].

Deng jt [26] uurisid NiCo/C-N katalüsaatorit, mille valmistamiseks nad kasutasid Ni ja Co soolasid, polüaniliini, CNT ja ditsüaandiamiidi. Valmistatud katalüsaator näitas kõrget aktiivsust O₂ redutseerumisel neutraalse pH-ga lahuses (0,5 M KNO₃) koos kõrge voolutihedusega ning stabiilsusega. Nad valmistasid tsink-õhk aku, kus tsink käitus anoodina ning katoodina kasutati süsinikpaberit, mis oli kaetud NiCo/C-N katalüsaatoriga. Aku näitas kõrget stabiilsust erinevate tühjendusvoolutiheduste korral. Samuti saab valmistatud katalüsaatormaterjali taaskasutada [26].

Alegre jt [27] uurisid elektrokedratud süsiniknanokiududest (CNF, ingl *carbon nanofibre*) katalüsaatorit, kuhu oli lisatud Ni ja Co korraga (NiCo/CNF) ning mida võrreldi CoO-Co/CNF materjaliga, mis oli valmistatud samadel tingimustel [27]. GC elektroodile kanti 50 µg cm⁻² materjali (NiCo/CNF) ning ORR ja hapniku eraldumisreaktsiooni (OER, *oxygen evolution reaction*) mõõtmised viidi läbi 1 M KOH lahuses. Nii ORR kui ka OER mõõtmiste puhul näitasid Pt-põhised katalüsaatorid paremaid lainealguspoteentsiaale. Hapniku redutseerumise puhul oli NiCo/CNF kokkuvõttes aktiivsem katalüsaator ning hapniku eraldumisreaktsiooni puhul olid samuti NiCo/CNF materjalil suuremad voolutihedused võrreldes Pt-põhise ja CoO-Co/CNF katalüsaatoritega [27]. Metalliline Ni või Ni-peroksiid on efektiivsed materjalid, et saavutada kõrge katalüütiline hapniku eraldumise aktiivsus aluselistes lahustes [28].

Sokka jt [7] valmistasid Co ja Fe kaasdopeeritud CNF materjali elektroketramise teel. Kiudusid valmistati koos ioonvedelikuga ja ilma ioonvedeliku lisandita. Materjalid valmistati kasutades ioonvedelikku (IL, ingl *ionic liquid*) 1-butüül-3-metüülimidasooliumatsetaati, koobalt(II)atsetaati, raud(II)atsetaati, polüakrüülnitriili (PAN) ja N,N-dimetüülformamiidi. Seejärel pürolüüsiti materjalid 800, 900 või 1000 °C juures N₂ keskkonnas. Parimad ORR lainealguspoteentsiaalid saavutasid Fe/Co/IL-CNF-800 ja Fe/Co-CNF-900 katalüsaatorid. Esimeses materjali sünteesis

kasutati IL lisandit, teises jäeti see välja [7]. Materjalidele järgnes ka happetöötlus ($0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ M HNO}_3$) eritingimustel, 8 h 50°C juures või 12 h 80°C juures. Pikem happetöötlus kõrgema temperatuuri juures suurendas hapniku redutseerumise aktiivsust [7]. Sellele järgnes materjalide testimine AEMFC katoodil. Kuigi Pt/C katalüsaator on võrreldes kahe materjaliga kõige aktiivsem, saavutas IL lisandiga ning happes töödeldud materjal (Fe/Co/IL-CNF-800b) 78% Pt/C võimsustiheduset. Saadud tulemus on analoogne pöörleva ketaselektroodi (RDE, ingl *rotating disc electrode*) meetodil saadud tulemustega $0,1 \text{ M KOH}$ lahuses. Materjali (Fe/Co/IL-CNF-800) head tulemused on seotud materjali poorse struktuuri ning aktiivtsentrite jaotusega. IL põhjustas nanokiu pinnale omapäraseid moodustusi, pakkudes kergesti ligipääsetavat pinda võrreldes materjaliga, kus IL lisandit ei olnud. Materjali kõrge poorsus on vajalik võimalikult suure arvu ORR aktiivtsentrite saavutamiseks. Poorid, mis on nanokiu pinnal on O_2 molekulidele kergesti ligipääsetavad, mille tõttu saavutatakse ka kõrgem aktiivsus võrreldes sügaval nanokiu sees olevate pooridega [7].

Kirjanduse põhjal on valmistatud ka trimetalseid CNF põhiseid M-N-C katalüsaatoreid, näiteks korraga Fe, Co ja Ni kaasdopeeritud materjali märgistusega FeCoNi-N/CNF Liu jt [21] töös. Antud juhul lisati elektrokedratud PAN nanofiibritele raud(III)nitraadi ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), koobalt(II)nitraadi ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) ja nikkel(II)nitraadi ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) lahuseid ning kuumtöödeldi 1000°C juures NH_3 keskkonnas. Uuriti nelja erineva metallisisalduse suhtega materjale: 1:1:1, 1:2:4, 1:4:2 ja 4:2:1 (Fe:Co:Ni vastavalt) [29]. Materjale uuriti happelises keskkonnas ($0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$). Suurimat aktiivsust ja stabiilsust hapniku redutseerumisel võrreldes Pt-põhise katalüsaatoriga näitas 4:2:1 suhtega materjal [29]. Samuti saavutati neljaelektroniline üleminek ORR puhul. Üheks aktiivsuse põhjuseks võib olla materjalis olevad poorid, mis on põhjustatud NH_3 keskkonnas toimunud töötamise tõttu. Aktiivsust võisid ka parandada kõrge lämmastiku sisaldus ning erinevate lämmastiktsentrite olemasolu [29].

1.5. Zn-õhk aku ja polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelement

Zn-õhk akud ja kütuseelemendid on olulised energiamuundamise ja salvestuse seadmed, mille arendamine ja laialdasem kasutuselevõtt soodustavad rohepöörde eesmärkide täitmist. Tsink-õhk aku on paljulubav energiasalvestustehnoloogia, mille eeliseks on suur mahtuvus, madal maksumus ning tuleohutus võrreldes Li-ioon akuga. Selle tõttu on saanud need suurt tähelepanu [30]. Kuigi tsink-õhk aku tehnoloogia ise on ammu välja töötatud, on kõige suurem väljakutse efektiivse õhk-katoodi valmistamine ja tsinkanoodi stabiilsuse parandamine [31]. Õhk-katoodi ülesanne Zn-õhk akudes on ORR (aku tühjaks laadimisel) ja OER (aku täislaadimisel) elektrokatalüüsi läbiviimine võimalikult soodsatel tingimustel [27]. Vastavaid tingimusi võimaldavad siiani Pt-rühma metallide (PGM) põhised katalüsaatorid, mille asenduseks on tarvis odavat ja efektiivset M-N-C materjali. Üks lisaprobleem on ka tsingi lahustumine [32]:



Viimasel ajal on märkimisväärselt uuritud AEMFC tehnoloogiat, kuna nendest kättesaadav võimsus on viimastel aastatel jõudnud järele küpsema tehnoloogiaga prootonvahetusmembraaniga kütuseelementidele (PEMFC, ingl *proton exchange membrane fuel cell*) [33]. AEMFC eeliseid PEMFC ees on odavamate katoodmaterjalide kasutusvõimalus ja M-N-C suurem elektrokatalüütiline aktiivsus O₂ redutseerumisel aluselise keskkonna tõttu. Mõlemat tüüpi polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelemendi laialdasemat kasutuselevõttu piiravaks üheks probleemiks on PGM põhised katoodkatalüsaatorid hapniku redutseerumise jaoks. Ka nende asenduseks on tarvis odavat ja efektiivset M-N-C katalüsaatorit. AEMFC puhul kasutatakse vesinikku kütusena ja hapnikku oksüdeerijana. Anoodil toimub H₂ järgmine oksüdeerumisreaktsioon:



Samaaegselt toimub katoodil eelistatult redutseerumisreaktsioon (1) ning selle käigus tekkinud hüdroksiidioonid transporditakse läbi anioonvahetusmembraani anoodile, kus need seonduvad vesinikiooniga e prootoniga moodustades vee [33]. Samaaegselt liiguvad e⁻ anoodilt katoodile tagades AEMFC elektroodide vahel elektrivoolu.

2. MATERJALID JA METOODIKA

2.1. Katalüsaatormaterjalide valmistamine

Käesolevas uurimistöös kasutati kahte erinevat polüakrüülniitrili (PAN) põhist materjali, mis on edasiarendused varasemas Sokka jt töös kasutatud materjalidest [7]. Nimetatud töös kasutati siirdemetalli allikana Fe ja Co atsetaate, kuid käesolevas töös on kasutusel Fe ja Co ftalotsüaniini ühendid (FePc, CoPc). Materjalid koosnevad elektrokedratud PAN-põhistest süsinikkiududest, mille koostisesse on viidud lisaks siirdemetalliühenditele ühel juhul ka poorimoodustaja IL (1-butüül-3-metüüllimidiasooliumatsetaat, [BMIm]Ac). Elektrokedratud materjalide koostised olid komponentide massidele vastavalt järgmised:

1. D-MN₄-PAN: 17% FePc (Alfa AesarTM) + 17% CoPc (Alfa AesarTM) + 66% PAN (M=150000, Sigma-Aldrich)

2. D-MN₄-PAN-IL : 10% [BMIm]Ac (IoLiTec) + 58% PAN + 16% FePc + 16% CoPc

Materjalid valmistati Tallinna Tehnikaülikoolis dr Viktoria Gudkova poolt ning elektroketruse tingimused on toodud tabelis 1.

Tabel 1 Materjalide valmistamise tingimused.

Materjal	Pinge	Kaugus nõela ja kollektori vahel	Nõela sisemine diameeter	Trumli kiirus	Lahuse pealeandmis-kiirus
D-MN ₄ -PAN	12,5 kV	14 cm	0,1 mm	4400 p min ⁻¹	1,0 ml h ⁻¹
D-MN ₄ -PAN-IL	12,5 kV	10-11 cm	0,1 mm	4400 p min ⁻¹	0,22 ml h ⁻¹

Mõlemat materjali kaaluti u 0,5 g ja pürolüüsi ahjus (MTF 12/38/400, Carbolite) 2 h jooksul N₂ (Linde Gas, 99,99%) atmosfääris. Soovitud temperatuurini 900 °C mindi kuumutuskiiirusega 10 °C min⁻¹ ja pärast pürolüüsi jahutati ahi toatemperatuurini. Pürolüüsitud materjali nimetuses on algne PAN asendatud tähistusega CNF, täpsemalt D-MN₄-CNF ja D-MN₄-CNF-IL.

Pärast pürolüüsi teostati materjalidele ka happetöötlus. Happetöötlus toimus järgmiselt: materjal viidi 40 ml lahusesse, kus oli 1,5 M HNO_3 (65% HNO_3 , Sigma-Aldrich) ja 1,5 M H_2SO_4 (96% H_2SO_4 , Sigma-Aldrich) ning kuumutati temperatuuril 100 °C 12 h, magnetsegaja pöörles kiirusega 900 p min⁻¹. Happetöötuse järel filtreeriti materjal 0,22 µm poorisuurusega polüsulfoonfiltriga (GVS Life Sciences). Teostati ka teistkordne pürolüüs täpselt samadel tingimustel nagu enne happetöötlust. Materjalide nimetused pärast happetöötlust omavad lisaks tähte A, täpsemalt D-MN₄-CNF-A ja D-MN₄-CNF-IL-A.

2.2. Elektroodide valmistamine

Klaassüsinik (GC) elektroodi valmistamiseks pressiti GC kettad (GC-20SS, Tokai Carbon) Teflon® hoidjasse. GC elektrood pindalaga 0,196 cm² poleeriti kahe erineva suurusega alumiiniumoksiidi pulbriga (1 ja 0,3 µm, Buehler). Tekkinud jäägid eemaldati ultrahelivannis (Branson 1510) töödeldes. Esialgu Milli-Q (Millipore, Inc.) vees 5 minutit ja 2-propanoolis (99.8%, Honeywell Riedel-de Haën) samuti 5 minutit. Elektrookeemilisteks katseteks 0,1 M KOH lahuses valmistati katalüsaatormaterjalist suspensioon, milles oli 8 mg katalüsaatormaterjali, 2 ml 2-propanooli ning 10 µl Nafioni lahust (5%, Aldrich). Pärast seda töödeldi suspensiooni ultrahelivannis 1,5 tundi. Elektroodile pipeteeriti suspensiooni viis korda 2 µl. Pipeteerimine toimus toatemperatuuril tõmbekapis. Katalüsaatormaterjali kanti elektroodile kokku 0,2 mg cm⁻².

2.3. Elektrookeemiline karakteriseerimine

Elektrookeemilised katsed teostati O₂ (99,999%, Linde Gas) või Ar (99,999%, Linde Gas) küllastunud 0,1 M KOH (85%, Sigma-Aldrich) lahuses. Kõikide katalüsaatormaterjalidega teostati korduskatsed, kuni saadi 3 kokkulangevat tulemust. Kasutati tsüklilise voltamperomeetria (CV, ingl *cyclic voltammetry*), potentsiaali laotuskiirusel (v) = 10 ja 100 mV s⁻¹ ja RDE (v = 10 mV s⁻¹ ja pöörlemiskiirus (ω) = 360, 610, 960, 1900, 3100, 4600 p min⁻¹) meetodeid. Mõõtmised teostati

kolmeelektroodses süsteemis. Süsteemi kuulusid abielektrood (Pt traat), võrdluselektroodina küllastunud kalomelelektrood (SCE, ingl *saturated calomel electrode*) ning tööelektroodina katalüsaatormaterjaliga kaetud GC elektrood. Enne katsete läbiviimist küllastati lahust gaasiga 30 minuti jooksul. Kõik elektrokeemilised eksperimendid viidi läbi toatemperatuuril ja kõik potentsiaali väärtused käesolevas töös on antud SCE suhtes. Kasutati Autolab PGSTAT128N potentsiostaati ning Nova 2.1 tarkvara. RDE mõõtmiseks olid kasutusel EDI101 rotaator ja CTV 101 kiiruseregulaator. Hapniku redutseerumise mõõtmised toimusid potentsiaalivahemikus 0 kuni -1,2 V ning hapniku eraldumise mõõtmised vahemikus 0 kuni 0,8 V. Kõik joonistel esitatud RDE meetodil saadud I - E kõverad ja potentsiaaliväärtused on iR -languse osas korrigeeritud. iR -langus on tingitud lahuse takistusest ning omab mõju registreeritud voolule vastavalt rakendatud potentsiaali suurusele. Mõõdetud pingelangus on saadud tulemustest maha lahutatud. Samuti teostati foonivoolude maha lahutamine RDE meetodil saadud hapniku redutseerumise I - E kõveratelt, foonivool mõõdeti argooniga küllastatud lahuses. Enne OER polarisatsioonikõvera mõõtmist tsükleeriti elektroodi 40 korda ($v = 200 \text{ mV s}^{-1}$) stabiliseerimise eesmärgil põhimõõtmisega samas potentsiaalivahemikus (0 V kuni 0,8 V).

2.4. Kütuseelemendi katsed

Membraani ja elektroodide süsteem (MEA, ingl *membrane-electrode assembly*) valmistati kasutades katalüsaatoriga kaetud gaasdifusiooni kihte (GDL, ingl *gas diffusion layer*, Sigracet 39 BB) ja AF2-HLE8-10-X (AEMION+ 10 μm , Ionomr Innovations Inc.) anioonvahetusmembraani (AEM, ingl *anion exchange membrane*). Katoodi GDL kaeti katalüsaatori suspensiooniga, mille koostises oli 12,5 mg D-MN₄-CNF-IL-A katalüsaatormaterjali, 1420 μl metanooli, 430 μl Milli-Q vett ja 195 μl heksametüül-p-terfenüül-polü(metüülbensimidiasool) anioonvahetuspolümeeri 3 wt% lahust metanoolis [34]. Anood GDL peale kantud katalüsaatori suspensiooni valmistamiseks kasutati 6,67 mg Pt-Ru/C, 689 μl metanooli, 196 μl Milli-Q vett ning 49 μl AP2-INN8-00-X (AEMION+ Powder, Ionomr Innovations Inc.) anioonvahetuspolümeeri 3 wt% lahust metanoolis. Lahusti aurustumise järel oli katalüsaatormaterjali kogus 2 mg cm^{-2} katoodil ja 0,8 mg_{Pt-Ru} cm^{-2}

anoodil. Katalüsaatoriga kaetud anood GDL ja katood GDL hoiti üksteisest eraldi 3 M KOH lahustes 24 h. AEM hoiti omakorda eraldi 3 M KOH lahuses 4 ööpäeva ning lahust vahetati iga 24 h järel. Seejärel kolm nimetatud komponenti pressiti kokku silikoontihenditega 5 cm² rakku (Fuel Cell Technologies Inc., USA) kasutades dünamomeetrilist mutrivõtit, mis oli seadistatud 9 Nm pingutusmomendile. AEMFC ühikraku mõõtmised teostati Greenlight kütuseelemendi testimise seadmega (G40 Fuel Cell System Hydrogenics, Kanada). Rakku juhiti 1 dm³ min⁻¹ voolukiirusega niisutatud H₂ ja O₂ gaase temperatuuril 65 °C vasturõhuga 200 kPa. Katse ajal oli mõlema gaasi suhteline niiskus 70%. Kütuseelemendi katset korraldati kokku kolm eraldi korda.

2.5. Füüsikaline karakteriseerimine

Füüsikalise karakteriseerimise jaoks valmistati proovid ette ilma Nafioni lahust kasutamata. Skaneeriva elektronmikroskoopia mõõtmised teostati katalüsaatormaterjaliga kaetud Si plaatidel, kasutades kõrglahutusega skaneerivat elektronmikroskoopi Helios Nanolab 600 (FEI). Elementkoostise ning jaotuse määramiseks kasutati energiajaotusega röntgenspektroskoopiat (EDX, ingl *energy-dispersive X-ray spectroscopy*), millega oli seotud INCA Energy 350 EDS spektromeeter. SEM-EDX mõõtmised teostas Markus Otsus.

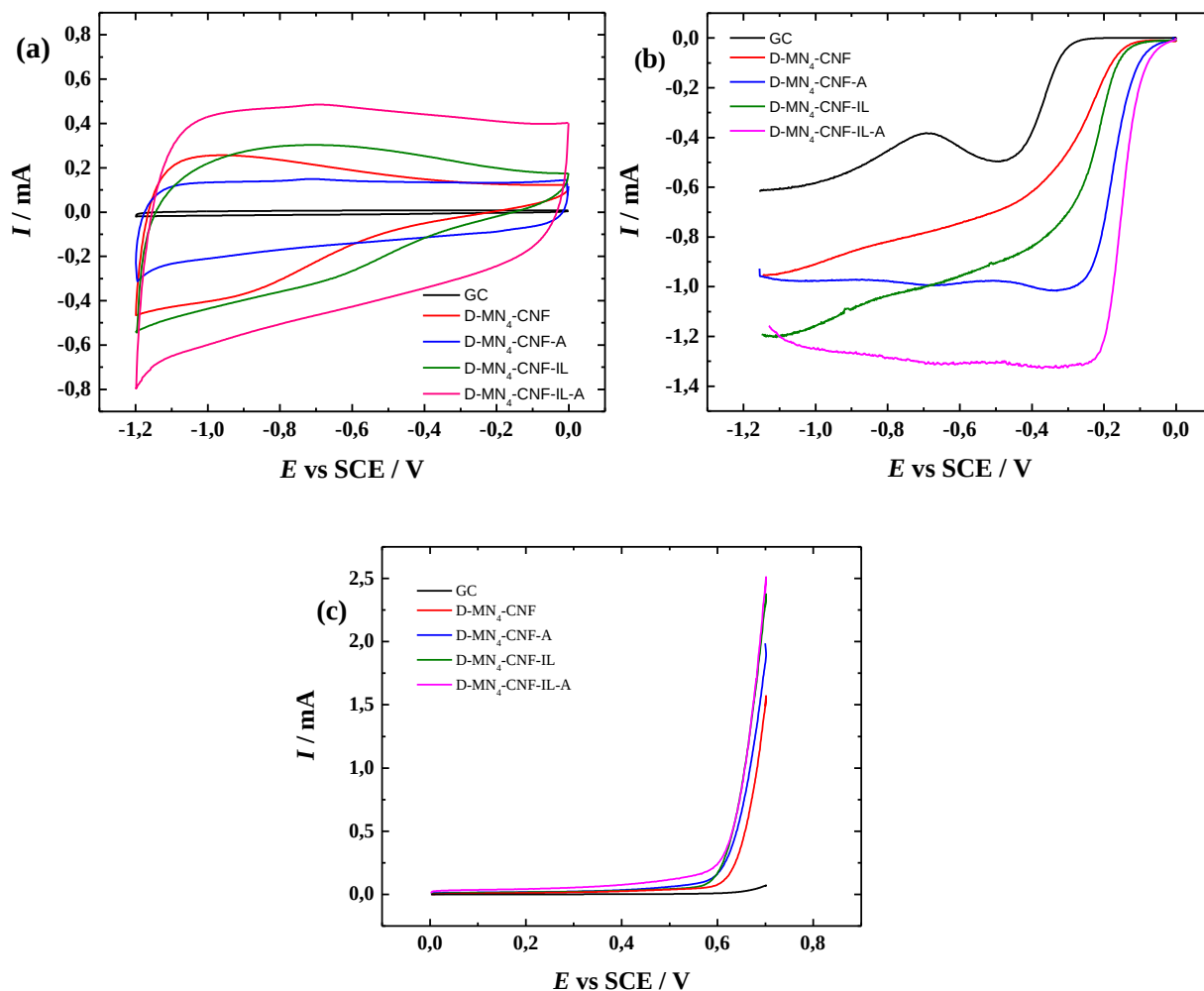
Röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS, ingl *X-ray photoelectron spectroscopy*) mõõtmised tehti katalüsaatormaterjaliga kaetud GC plaatidel, kasutades SCIENTA SES-100 spektromeetrit. Ergastamiseks kasutati mittemonokromaatilise Mg K_α röntgenkiirgusega footonite allikat (1253.6 eV). Analüüsikambris rõhk spektrite kogumise ajal oli alla 10⁻⁹ torri. Spektrite analüüsiks kasutatav tarkvara oli Casa XPS (versioon 2.3.17). Mõõtmised teostas dr Arvo Kikas.

Materjalide poorsuse leidmiseks kasutati Brunaer-Emmett-Telleri meetodit (BET). Madalal temperatuuril (77 K) viidi läbi N₂ adsorptsiooni-desorptsiooni mõõtmised kasutades NOVAtouch LX2 (Quantachrome Instruments) seadet. Enne mõõtmisi proov degaseeriti vaakumis 12 tundi 300° C juures. Materjalide eripind (S_{BET}) arvutati välja kasutades BETi teooriat ja pooride koguruumala (V_{kogu}) arvutati välja P/P_0 väärtusel 0,97 (P – gaasi rõhk, P_0 – gaasi küllastusrõhk). N₂ adsorptsiooni-desorptsiooni mõõtmised teostas dr Maike Käärik.

3. TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 Elektrokeemilised uuringud 0.1 M KOH lahuses

Joonis 1a näitab tsüklilise voltamperomeetria tulemusi katalüsaatormaterjalidega kaetud ja katmata GC elektrodil, mis on mõõdetud Ar-küllastatud 0,1 M KOH lahuses. CV mõõdetakse nii, et võrdluselektroodi suhtes potentsiaali suurendatakse või vähendatakse konstantsel potentsiaali laotuskiirusel ning samal ajal registreeritakse vool tööelektroodil. Tsüklilisel voltamperogrammil registreeritud vool on sõltuvuses materjali eripinnaga ehk siis eripinna kasvades kasvab ka vool. Katalüsaatormaterjalidega kaetud elektrodide CV kõveratele vastav pindala on suurem kui katmata GC elektroodi puhul ning seetõttu on ka mahtuvuslik vool oluliselt suurem. Selline käitumine näitab katalüsaatormaterjalide kõrget eripinda võrreldes GC elektrodiga ja katalüsaatori head elektrijuhtivust [35]. Võrreldes 2D klaassüsiniku pinnaga on eripind kõrge tänu fiibrite 3D struktuurile ja poorsusele. Juhtivus on hea tänu fiibri süsinikskeetile, mis koosneb peamiselt sp^2 süsinikust [36]. Joonisel 1b on näha RDE meetodil registreeritud hapniku redutseerimise polarisatsioonikõveraid, mis registreeriti O_2 -küllastatud 0,1 M KOH lahuses. Võrreldes GC elektrodiga näitavad kõik materjalid kõrgemat hapniku redutseerumise aktiivsust vastavalt hapniku redutseerumise lainelaguspotentsiaali väärtustele (E_{onset}) ja redutseerimisvoolu suurustele. E_{onset} väärtused erinevatel materjalidel on toodud tabelis 2. Kõige aktiivsemateks materjalideks E_{onset} põhjal olid D-MN₄-CNF-IL-A ja D-MN₄-CNF-A. E_{onset} määrati potentsiaalil, kui voolutugevus oli -0,02 mA (-0,1 mA cm⁻²). Joonisel 1c on toodud RDE meetodil registreeritud O_2 eraldumise polarisatsioonikõverad $\omega = 1900$ p min⁻¹. Hapniku eraldumisreaktsiooni kulgedes peab elektrod pöörlema, kuna materjali pinnale tekivad mikroskoopilised hapnikumullid ning need segavad elektrolüüdi ligipääsu reaktsiooni toimimiseks. Kõige aktiivsemateks materjalideks hapniku eraldumisreaktsiooni jaoks osutusid D-MN₄-CNF-IL ja D-MN₄-CNF-IL-A kuna nende puhul registreeriti kõige suurem vool potentsiaalide 0,6 ja 0,7 V vahel.



Joonis 1. D-MN₄-CNF, D-MN₄-CNF-IL, D-MN₄-CNF-A ja D-MN₄-CNF-IL-A materjalidega kaetud ja katmata GC elektroodil registreeritud (a) tsüklilised voltamperogrammid, (b) hapniku redutseerumise ja (c) hapniku eraldumise polarisatsioonikõverad (b, c) pöörleva ketaselektroodi meetodil. (a, c) Ar-küllastatud või (b) O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses. (a) $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (b, c) $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ja $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

Tabelist 2 on näha, et mõlema materjali hapniku redutseerumislaine alguspotentsiaali (E_{onset}) väärtused suurenesid märgatavalt pärast happetöötlust. Hapniku redutseerumise poollainepotentsiaal ($E_{1/2}$) on määratud kasutades voolu väärtust -1,1 V juures. Saadud vool on jagatud kahega ning on leitud sellele voolule vastav potentsiaali väärtus. $E_{1/2}$ muutus D-MN₄-CNF puhul pärast happetöötlust positiivsemaks ning sama juhtus D-MN₄-CNF-IL materjali puhul. $E_{1/2}$ väärtuse suurenemine tähendab kõrgemat elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel.

E_{onset} näitab madalamaid rakendatavaid potentsiaale hapniku redutseerumise alustamiseks. Seega ka suurema E_{onset} väärtusega materjal on aktiivsem hapniku redutseerumise katalüsaator.

Tabel 2. Hapniku redutseerimisreaktsiooni alguspotentsiaal (E_{onset}), poollainepotentsiaal ($E_{1/2}$), hapniku eraldumisreaktsiooni potentsiaal 10 mA cm⁻² juures ($E_{2\text{mA}}$) ja ΔE väärtused erinevate katalüsaatormaterjalidega kaetud elektroodidel, mis on saadud O₂- ja Ar-küllastatud 0,1 M KOH lahuses (vt joonised 1b ja c).

Katalüsaatormaterjal	E_{onset} (V)	$E_{1/2}$ (V)	$E_{2\text{mA}}$ (V)	ΔE (V)
GC	-0,29	-	-	-
D-MN ₄ -CNF	-0,12	-0,31	-	-
D-MN ₄ -CNF-A	-0,04	-0,17	0,72	0,89
D-MN ₄ -CNF-IL	-0,10	-0,26	0,69	0,95
D-MN ₄ -CNF-IL-A	-0,04	-0,14	0,69	0,83

Suurus ΔE (tabel 2) iseloomustab katalüsaatormaterjalide elektrokatalüütilist käitumist kahe reaktsiooni (OER ja ORR) korral. See on oluline parameeter bifunktsionaalse katalüsaatori kirjeldamisel mõlema hapniku reaktsiooni jaoks. Mida väiksem on ΔE väärtus, seda madalam peab olema rakendatud potentsiaal OERi jaoks ning samas positiivsem ORRi jaoks. Praktikas on see oluline taaslaetavate Zn-õhk akude korral [30]. Mida madalam on ΔE väärtus, seda paremini materjal aku õhuelektroodil hapnikureaktsioonide katalüsaatorina töötab. Alati ei pruugi see kehtida korraga mõlema reaktsiooni korral. Üks materjal võib olla väga hea OER katalüsaator, kuid halb ORR katalüsaator ning teise materjali puhul võivad vastavad väärtused olla vastupidi. Samas nende kahe materjali ΔE väärtused võivad olla ka sarnased. ΔE väärtus vastab $E_{2\text{mA}}$ ja $E_{1/2}$ omavahelisele erinevusele (V):

$$\Delta E = E_{2\text{mA}} - E_{1/2} \quad (6)$$

Materjali D-MN₄-CNF-IL ΔE väärtus vähenes happetöötuse järel 0,95 V pealt 0,83 V juurde. D-MN₄-CNF puhul ei olnud võimalik ΔE väärtust leida, kuna materjal ei olnud piisavalt aktiivne, et saavutada 2 mA (10 mA cm⁻²) voolutugevust OERi puhul. Tuues võrdluseks Tkesheliadze jt töö [22], siis oli selles šungiidil põhineval katalüsaatoril saadud madalaim ΔE väärtus 0,93 V. Selles töös uuritud materjalil D-MN₄-CNF-IL-A oli parim ΔE väärtus 0,83 V. Sellest võib järeldada, et käesoleva töö materjali D-MN₄-CNF-IL-A võiks olla sobivaim katalüsaator edasi testimiseks ka Zn-õhk akudes võrreldes šungiidi-põhise materjaliga. Samas on meie töörühmas hiljuti avaldatud kahe metalloftalotsüaniini ühenditega kaasdopeeritud CNT põhiseid katalüsaatoreid kirjeldav artikkel, milles valmistatud materjalide ΔE väärtused olid D-MN₄-CNF-IL-A omaga võrreldes veel madalamad (nt FeCoN-MWCNT korral 0,77 V) [37]. Seega tuleks käesoleva töö aluseks olevate materjalide koostist ja valmistamist veel edasi optimeerida, et saavutada parem bifunktsionaalne CNF-põhine katalüsaator Zn-õhk akus testimiseks.

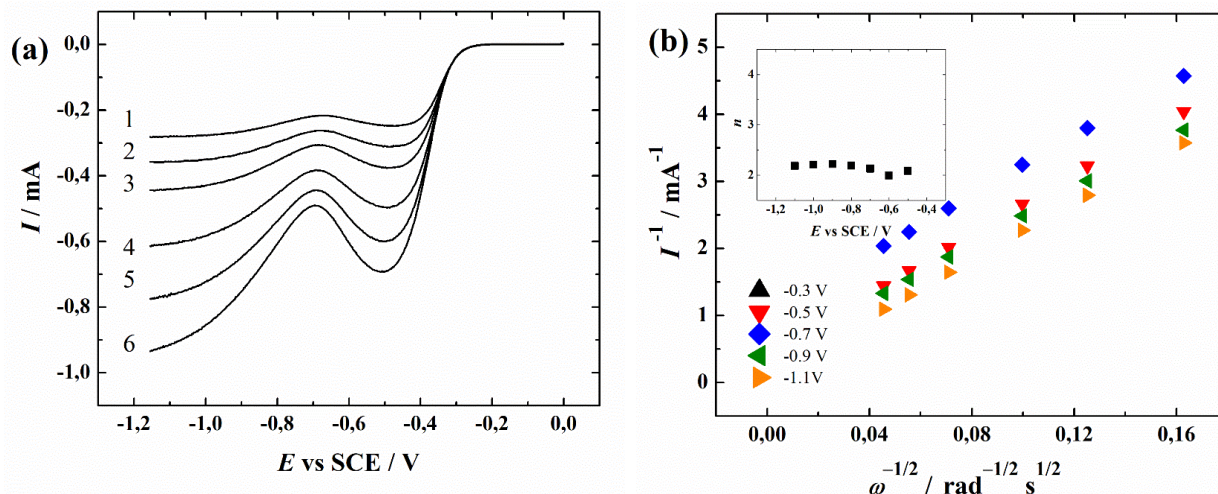
Edasi pühendutakse käesolevas peatükis peamiselt ainult hapniku redutseerumise tulemustele. Võrreldes Sokka jt artikliga [7], kus kasutati süsinikfiibrite dopeerimiseks Fe ja Co ftalotsüaniini ühendite asemel vastavaid atsetaate, siis E_{onset} väärtused ei erine palju. Samas $E_{1/2}$ väärtused on käesolevas töös positiivsemad, mis näitab kõrgemat hapniku redutseerumise elektrokatalüütilist aktiivsust. Võrdlemaks saadud tulemusi teistes töödes valmistatud materjalidega on pigem usaldusväärsem $E_{1/2}$, kuna E_{onset} määramine ei pruugi alati olla nii ühene kui $E_{1/2}$ puhul. Sokka jt [7] artiklis kahe kõige parema materjali $E_{1/2}$ väärtused olid Fe/Co/IL-CNF-A800 ja Fe/Co-CNF-A900 puhul vastavalt -0,19 ja -0,20 V. Käesoleva projekti materjalide puhul (D-MN₄-CNF-A ja D-MN₄-CNF-IL-A) on $E_{1/2}$ väärtused positiivsemad, mis viitavad kõrgemale hapniku redutseerumise aktiivsusele aluselises keskkonnas. Sellele võib olla kaks põhjust: kangema happelahuse kasutamine kõrgemal temperatuuril katalüsaatormaterjalide happetöötusel või FePc ja CoPc kasutamine atsetaatide asemel. Seega saab ka osalist kinnitust töö eesmärgiks seatud hüpotees, et siirdemetalli ftalotsüaniini ühenditel on eelis atsetaatide ees suure aktiivsusega hapniku redutseerumise katalüsaatori valmistamisel. Seda siinkohal küll ainult kütuseelemendi poolreaktsiooni (ORR) uuringute raames.

Võrreldes eelpool kirjeldatud materjali Kumar jt. [37] töös avaldatud hea bifunktsionaalse aktiivsusega FeCoN-MWCNT materjali $E_{1/2}$ väärtusega (-0,15 V) on D-MN₄-CNF-IL-A tõenäoliselt natuke efektiivsem ORR katalüsaator. Samas jällegi võrreldes Sokka jt. [7] töös välja toodud vastavate andmetega kommertsiaalse Pt/C katalüsaatori kohta ($E_{1/2} = -0,13$ V) on viimane omakorda jällegi natuke parem kui D-MN₄-CNF-IL-A. Siiski tuleb välja tuua, et nimetatud 10 mV erinevus on niivõrd väike, et ühe materjali paremust teise üle ei saa üheselt ja täiesti kindlalt väita. Küll aga saame öelda, et D-MN₄-CNF-IL-A elektrokatalüütiline hapniku redutseerumise aktiivsus on väga lähedane kommertsiaalse Pt/C omale 0,1 M KOH lahuses.

Joonistel 2a-b, 3a-d, 4a-d on esitatud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevatel pöörlemiskiirustel 0,1 M KOH lahuses ja nende alusel koostatud Koutecky-Levichi (K-L) sõltuvusgraafikud, mille seestmistel joonistel on esitatud üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalst. Üleminevate elektronide arvu leidmiseks kasutati K-L võrrandit [35]:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d} = -\frac{1}{nFAkc_{O_2}^b} - \frac{1}{0,62nFAD_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}c_{O_2}^b\omega^{1/2}} \quad (7)$$

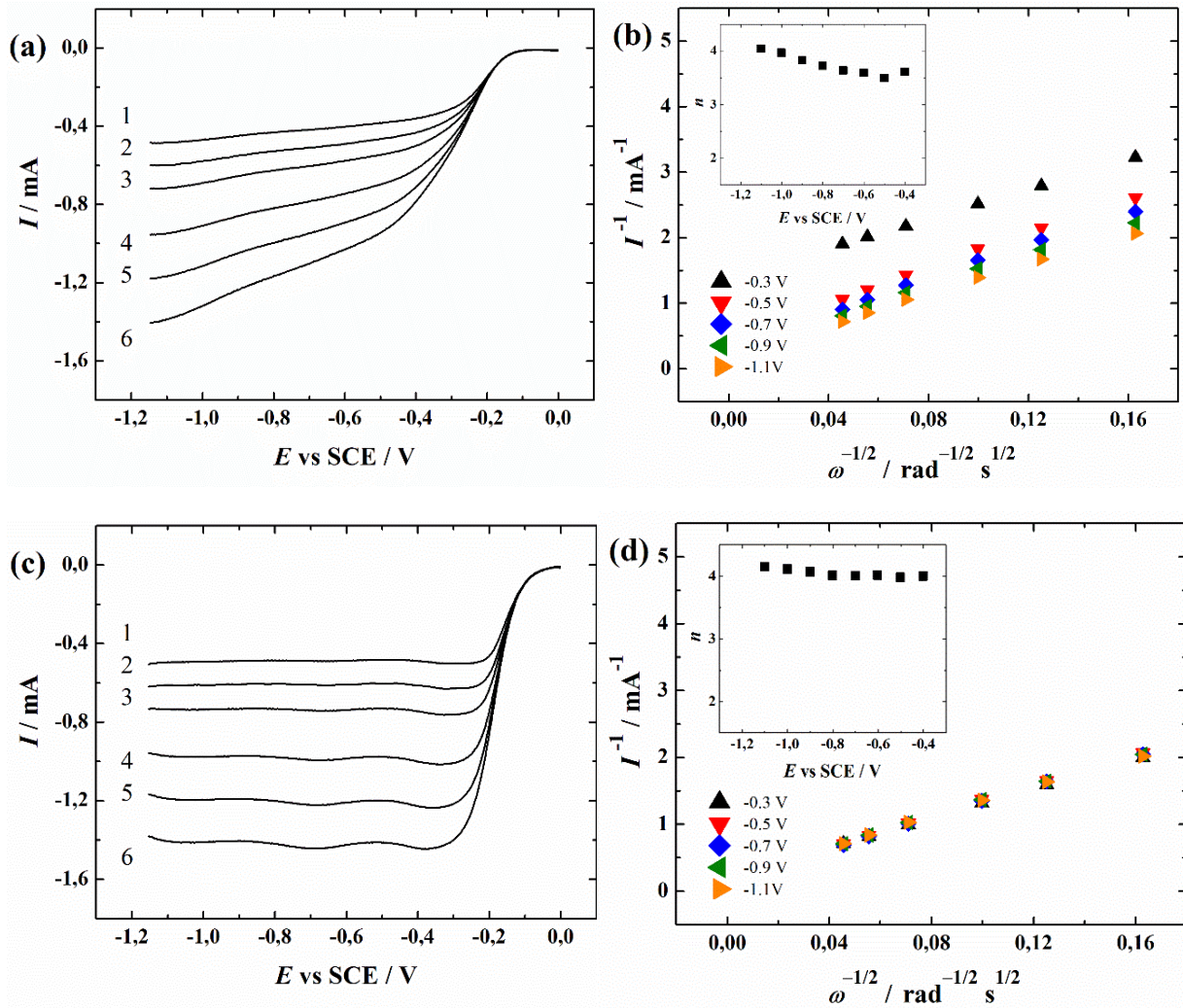
Võrrandis olevad suurused on järgnevad: I – mõõdetud vool, I_k ja I_d on vastavalt kineetiliselt limiteeritud vool ja difusioonilimeeritud vool, n – üleminevate elektronide arv, k – hapniku elektrokeemilise redutseerumise kiiruskonstant (cm s^{-1}), F – Faraday konstant (96485 C mol^{-1}), A – GC elektroodi geomeetriline pindala (cm^2), ω – elektroodi pöörlemiskiirus (rad s^{-1}), $C^{b_{O_2}}$ – hapniku kontsentratsioon lahuses ($1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, 0,1 M KOH [35]), D_{O_2} – hapniku difusioonikoefitsient lahuses ($1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 0,1 M KOH [35]) ja v – lahuse kinemaatiline viskoossus ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 0,1 M KOH [35]).



Joonis 2. (a) Hapniku redutseerimise polarisatsioonikõverad GC elektroodil mõõdetuna pöörleva ketaselektroodimeetodil O_2 -küllastatud 0,1 M KOH lahuses, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega =$ (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100, (6) 4600 p min^{-1} . (b) Polarisatsioonikõveratest saadud K-L sõltuvused GC elektroodil, (b) sisemisel joonisel on toodud O_2 molekuli kohta ülekantud elektronide arv (n).

Joonisel 2b on näha, et katmata GC elektroodil on üleminevate elektronide arv O_2 molekuli kohta ligikaudu kaks. See näitab teiste katalüsaatoritega võrreldes suhteliselt madalat elektrokatalüütilist aktiivsust ning ka seda, et toimub hapniku redutseerumine peroksiidiks vastavalt reaktsioonile (2).

Nagu nähtub jooniselt 3a on materjal D-MN₄-CNF võrreldes poleeritud GC elektroodiga palju aktiivsem hapniku redutseerumise katalüsaator. Üleminevate elektronide arv O_2 molekuli kohta on D-MN₄-CNF puhul 3-4 vahel ning happes töödeldud vastava materjali (D-MN₄-CNF-A) korral ühtlaselt nelja juures. Saadud n väärtuste puhul võib toimuda O_2 redutseerumine nimetatud materjalidel nii $2\text{e}^- + 2\text{e}^-$ teel (valemid 2 ja 3) või ka otsese 4e^- reaktsiooni teel (valem 1). Samas ei ole välistatud ka nende kõigi kolme samaaegse kombinatsioon tänu erinevat tüüpi reaktsioonitsentrite esinemisele M-N-C katalüsaatorite koostises.



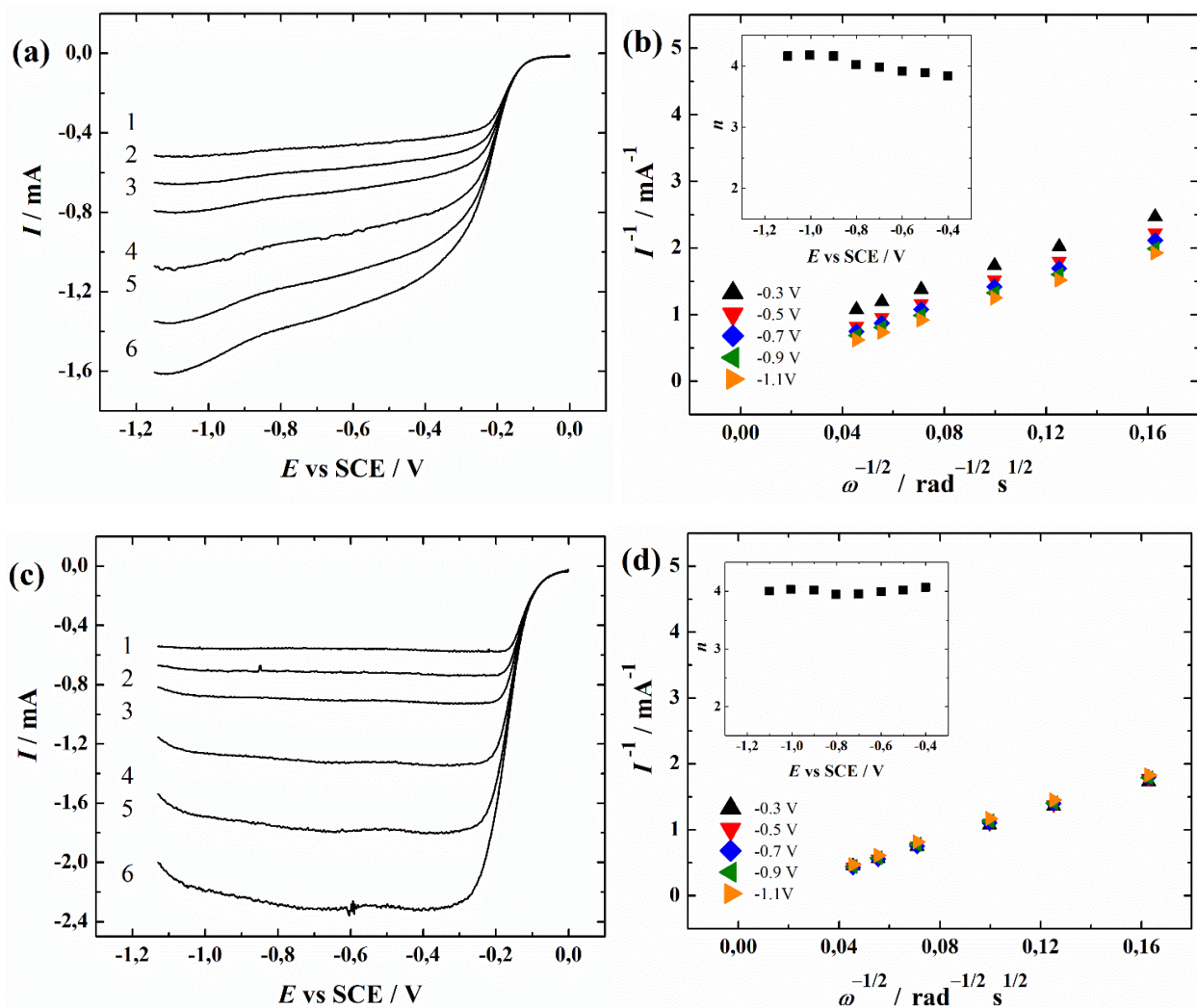
Joonis 3. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) D-MN₄-CNF ja (c) D-MN₄-CNF-A materjalidel mõõdetuna RDE meetodil O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega =$ (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100, (6) 4600 p min⁻¹. Polarisatsioonikõveratest saadud K-L sõltuvused (b) D-MN₄-CNF ja (d) D-MN₄-CNF-A materjalidel. (b, d) sisemistel joonistel on välja toodud üleminevate elektronide arvu (n) sõltuvus potentsiaalist.

Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõvera piirkondi saab jagada kolme kategooriasse. Esiteks kõige positiivsematel potentsiaalidel (joonis 3c, 0 kuni u -0,15 V) on kineetiliselt limiteeritud ala, kus ORR summaarset kiirust limiteerib aeglane laenguülekanne. Nimetatud piirkonnale on iseloomulik asjaolu, et voolutugevus ei sõltu elektroodi pöörlemiskiirusest. Kõige negatiivsematel uuritud potentsiaalidel (joonis 3c, u -0,3 kuni -1,2 V) on massiülekanne poolt limiteeritud ala, kus

reaktsiooni summaarset kiirust limiteerib hapniku difusioon lahusest elektrodile. Viimast nimetatakse ka difusioonlimiteeritud režiimiks ning seda iseloomustab selge sõltuvus pöörlemiskiiruse ja voolu vahel tänu erinevale hulgale elektrodile kantavale hapnikule. Nende kahe piirkonna vahele jääb segakineetika ala (joonis 3c, u -0,15 kuni -0,3 V), kus kineetiliselt limiteeritud reaktsioon läheb järk-järgult üle massiülekande poolt limiteerituks. Segakineetika alast massiülekande alasse ülemineku potentsiaali aitavad hinnata K-L sirged. Kui K-L sirged langevad kokku ja nende ekstrapoleerimisel läbib sirge y -telje 0 punkti, siis toimub O_2 redutseerumine difusioonlimiteeritud režiimis. Jooniste 3b ja d võrdluses on näha, et materjali D-MN₄-CNF-A puhul kulgeb O_2 redutseerumine difusioonlimiteeritud tingimustes kõikidel toodud potentsiaalidel, samas kui D-MN₄-CNF korral difusioonlimiteeritud voolu uuritud potentsiaalivahemikus ei saavutata. Hapniku redutseerumine kulgeb ainult difusioonlimiteeritud režiimis, kui kineetilise voolu komponent K-L võrrandis läheneb nullile ning seega kogu registreeritud hapniku redutseerumise vool vastab difusioonlimiteeritud hapniku redutseerumisele. Antud tähelepanekud kinnitavad, et happes töödeldud D-MN₄-CNF-A on aktiivsem ORR katalüsaator kui D-MN₄-CNF. Hapetöötuse käigus toimub pinna keemiline oksüdatsioon, mille tulemusel tuuakse materjali hapnikku sisaldavad funktsionaalrühmad [38]. Seetõttu ka materjali hüdrofiilsus kasvab happega töötlemisel. Käesolevas töös viidi katsed läbi vesilahuses ning katalüsaator märgub selle tõttu paremini. Ainult hapetöötus üksi võib alandada materjali elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel, kuid teistkordse pürolüüsi järel on aktiivsus kõrgem kui hapetöötuse eelsel materjalil. Vahepealne aktiivsuse langus võib olla tingitud Fe osakeste lahustumisest ja lämmastiku tsentrite protoneerumisest [39].

Ioonvedelikku sisaldavast süsinikfiibrist tehtud materjal D-MN₄-CNF-IL (joonis 4a) on aktiivsem ORR katalüsaator võrreldes ilma ioonvedelikuta valmistatud materjaliga D-MN₄-CNF (joonis 3a), kuna hapniku redutseerumisele vastavad voolude absoluutväärtused on suuremad kõikidel pöörlemiskiirustel D-MN₄-CNF-IL korral. Suuremat aktiivsust võib põhjustada IL roll poorimoodustajana [36] ning lisaks võib IL ka mõjutada FePc ja CoPc dispergeerimist nanofiibris. Võrreldes D-MN₄-CNF materjaliga kulgeb D-MN₄-CNF-IL korral ORR difusioonlimiteeritud protsessina potentsiaalivahemikus -0,9 kuni -1,1 V. D-MN₄-CNF-IL-A on hapniku redutseerumise kineetika ja üleminevate elektronide arvu poolest väga sarnane jällegi materjalile D-MN₄-CNF-A.

Käesolevas uurimistöös on K-L valemi järgi arvutatud n väärtused ligikaudu 4 erinevate platoo voolude väärtustega elektroodide korral (joonised 3d ja 4d). Siiski on materjali D-MN₄-CNF-IL-A O₂ redutseerimise voolu väärtused kõrgemad kõigil pöörlemiskiirustel ning ka $E_{1/2}$ väärtus on positiivsem võrreldes materjaliga D-MN₄-CNF-A.



Joonis 4. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) D-MN₄-CNF-IL ja (c) D-MN₄-CNF-IL-A materjalidel mõõdetuna RDE meetodil O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega =$ (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100, (6) 4600 min^{-1} . Polarisatsioonikõveratest saadud K-L sõltuvused (b) D-MN₄-CNF-IL ja (d) D-MN₄-CNF-IL-A materjalidel. (b, d) sisemistel joonistel on välja toodud üleminevate elektronide arvu (n) sõltuvus potentsiaalst.

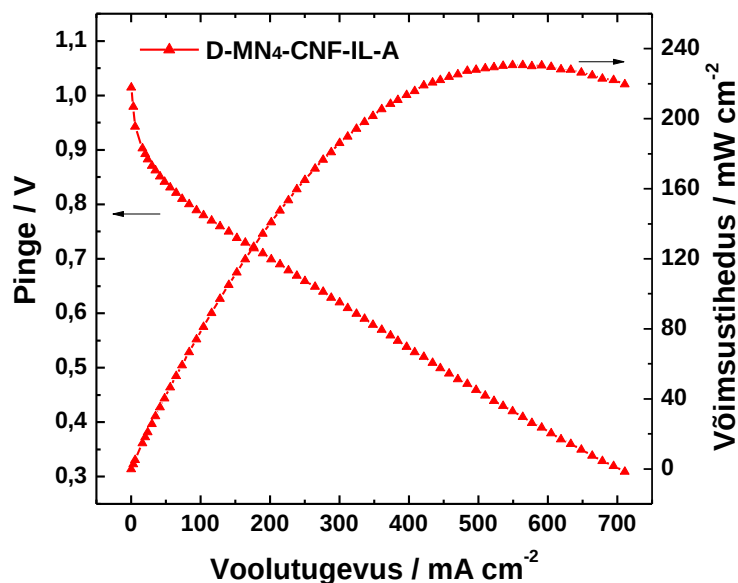
Võrdlusena Sokka jt [7] artiklis mõõdetud materjalidel Fe/Co-CNF-900 ja Fe/Co-CNF-A900 oli üleminevate elektronide arv (n) vahemikus 3-4. Käesolevas projektis oli see nii ainult D-MN₄-CNF puhul. Teiste materjalide puhul oli üleminevate elektronide arv ligikaudu neli. K-L võrrand eeldab elektrolüüdilahuse laminaarset voolamist elektroodi pinnal, kuid praktikas ei pruugi see alati nii olla. Seda seetõttu, et pinnale kantud nanofiibermaterjal ei pruugi moodustada elektroodil siledat kihti ning laminaarne voolavus ei ole tagatud.

Kogutud andmete põhjal on just D-MN₄-CNF-IL-A materjal sobilik edasi uurida ka anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi katoodkatalüsaatorina, et saada lõplik vastus käesoleva töö uurimisküsimusele.

3.2 Kütuseelemendi katoodkatalüsaatori uuringud

AEMFC katse jaoks koostati MEA, mille jaoks kasutati Pt-Ru/C anoodkatalüsaatorit, Aemion+ (10 μm) anioonvahetusmembraani ning D-MN₄-CNF-IL-A katoodkatalüsaatorit. Vastava kütuseelemendi ühikraku polarisatsioonikõver on toodud joonisel 5. Avatud ahela pinge (OCV, ingl *open circuit voltage*) oli antud süsteemis 1,02 V. Avatud ahela pinge määratakse rakul enne või pärast polarisatsioonikõvera mõõtmist sellises seades, et rakk ei ole ühendatud vooluringi. Vooluringi ühendamise järel mõõdeti raku polarisatsioonikõver, mis kirjeldab raku anoodi ja katoodi vahel registreeritud voolutugevuse sõltuvust raku pingest. Voolutugevusest arvutati välja voolutihedus kasutades raku elektroodi pindala (5 cm^2). Käesolevas töös registreeritud polarisatsioonikõveral saab eristada kahte erinevat piirkonda. OCV väärtuse poolne kõvera osa vastab aktivatsioonipolarisatsioonile (1,02 kuni u 0,85 V) ja lineaarne osa vastab oomilisele polarisatsioonile (u 0,85 kuni 0,3 V). Võimsustiheduse kõver arvutati välja polarisatsioonikõvera voolutiheduse väärtusest korrutades need läbi vastavate raku pinge väärtustega. Selgus, et maksimaalne võimsustihedus (P_{max}) 231 mW cm^{-2} saavutati 0,42 V ja 549 mA cm^{-2} juures. Võrreldes Sokka jt [7] uurimistöös läbiviidud AEMFC mõõtmistega oli seal kõige kõrgema P_{max} väärtusega mitteväärismetallkatalüsaatorist katoodmaterjal Fe/Co/IL-CNF-800b ($P_{\text{max}} = 195 \text{ mW}$

cm⁻²). Küll aga saadi kommertsiaalse Pt/C katoodkatalüsaatoriga nimetatud töös parem tulemus ($P_{\max} = 250 \text{ mW cm}^{-2}$) võrreldes siinse D-MN₄-CNF-IL-A katoodkatalüsaatoriga. Seega jääb AEMFC rakenduses käesolevas töös valmistatud D-MN₄-CNF-IL-A puhul saavutatud võimsustihedus siiski kommertsiaalse Pt/C katoodile alla.



Joonis 5. AEMFC ühikraku polarisatsiooni- ja võimsustiheduse kõverad H₂ ja O₂ gaasidega süsteemis. MEA koostati kasutades AEMION+ (10 µm) anioonvahetusmembraani, D-MN₄-CNF-IL-A katoodkatalüsaatorit (2 mg cm⁻²) ja Pt-Ru/C (0,8 mg_{Pt-Ru} cm⁻²) anoodkatalüsaatorit. T=65 °C.

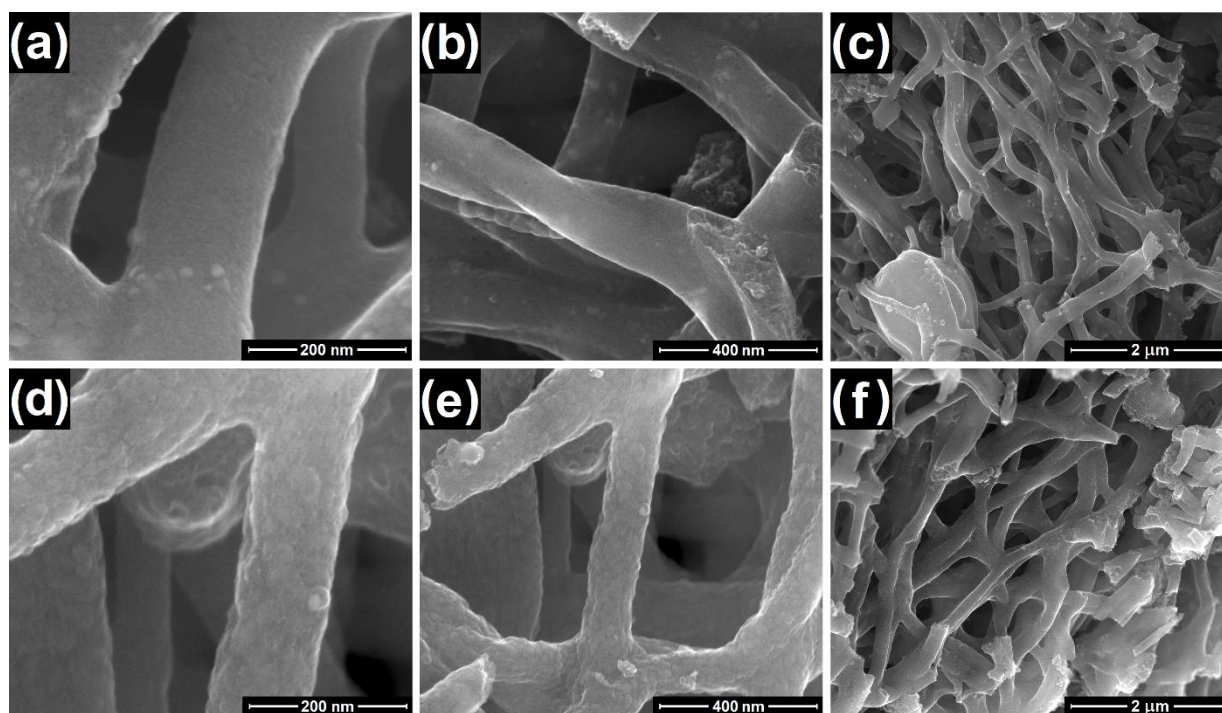
Sellest saab järeldada, et metalloftalotsüaniinid on atsetaatidega võrreldes eelistatumad, et valmistada elektrokedratud CNF materjalil põhinevaid ORR katoodkatalüsaatoreid AEMFC jaoks. Siiski on mõned teised sarnastest tingimustes uuritud mitteväärismetall katoodkatalüsaatorid näidanud paremaid AEMFC tulemusi kui D-MN₄-CNF-IL-A hoolimata sarnastest poolreaktsiooni (ORR) tulemustest 0,1 M KOH lahuses, nt FeMn-N-MPC ($P_{\max} = 474 \text{ mW cm}^{-2}$), N,P-SiCDC/CNT ($P_{\max} = 538 \text{ mW cm}^{-2}$) [34,40]. Üks põhjuseid, miks toodud AEMFC võimsustihedused võivad niivõrd palju omavahel erineda, seisneb kütuseelemendis endas. Tegu on mitmekomponentse ja mitmemõõtmelise integreeritud seadmega, kus on korraga omavahel seotud nanoskaalal nii massiülekanne kui ka massaktiivsused ning seetõttu ei pruugi mõnevõrra teistsuguste tingimustega poolreaktsiooni uuringud 0,1 M KOH lahuses anda ühest

võrdlusmaterjali [41]. Samuti on hea AEMFC jõudluse jaoks väga tähtis vee kogus elektroodidel, mis sõltub omakorda elektrokeemilise reaktsiooni iseloomust, vt valemid (1) ja (5) [42]. Oluline tegur on ka katalüsaatormaterjali integreerimine anioonvahetuspolümeeriga [43]. Näiteks Hyun jt leidsid hiljutises töös seose $P_{\max}$ väärtuse ja anioonvahetuspolümeeri ühtlasema jaotuse vahel katoodkatalüsaatori kihis. Samuti leiti samas töös, et anoodi üleujutust, mida soosib seal reaktsiooni käigus tekkiv vesi, saab vältida suurendades anoodkatalüsaatorkihi poorsust [44]. Võttes arvesse kõiki neid aspekte, on mõnevõrra selgem miks M-N-C katalüsaatorite hapniku redutseerumise aktiivsus 0,1 M KOH lahuses ja AEMFC katoodi puhul ei ole tihtipeale erinevate tööde vahel üheselt võrreldav. Seetõttu võivad AEMFC mõõtmised olla kütuseelementide katoodkatalüsaatorite arendamiseks veelgi olulisemad kui poolreaktsiooni uuringud 0,1 M KOH lahuses. Kahjuks on AEMFC mõõtmised märkimisväärselt töö-, aja- ja kapitalimahukamad kui poolreaktsiooni uuringud ning seega tuleb M-N-C katoodkatalüsaatorite esmane optimeerimine hapniku redutseerumise aktiivsuse järgi teostada üldjuhul siiski poolreaktsiooni katsetes.

3.3 Pinnamorfoloogia, materjali koostise ja poorsuse uuringud

Füüsikalise karakteriseerimise mõõtmised on teostatud peamiselt ainult kütuseelemendi katoodil testitud D-MN₄-CNF-IL-A katalüsaatorile, et selgitada välja viimase kõrge hapniku redutseerumise aktiivsuse põhjused. SEM piltidel joonisel 6 on näha D-MN₄-CNF-IL ja D-MN₄-CNF-IL-A fiibrite ristseotud struktuur ja diameeter umbes 100-200 nm. Tuues võrdluseks Liu jt töö, kus kasutati ainult FePc või CoPc elektrokedratud CNF materjale, olid fiibrite diameetrid pärast pürolüüsi 400-500 nm [5]. Sokka jt töös, kus kasutati Co ja Fe atsetaate FePc ja CoPc asemel, saavutati fiibrite diameetrik 450-700 nm [7]. Väiksema diameetriga fiibrid võivad hapniku elektrokatalüüsile kaasa aidata, kuna suurem fiibri pindala on saadaval ORR jaoks sama materjali koguse juures. Vaadates materjale enne ja pärast happetöötlust on näha, et töötlus mõjutab pinnamorfoloogiat märgatavalt. Selle käigus on muutunud materjal poorsemaks, mis vihjab suuremale materjali eripinnale, mis omakorda võimaldab omada ka suuremat hulka hapniku redutseerumise aktiivtsentreid fiibri pinnaühiku kohta. Varasemas Sokka jt töös [7] ei olnud

happetöötuse mõju Co ja Fe atsetaatidega valmistatud fiibritele SEM piltidel otseselt nähtav. Küll aga kasutati käesolevas töös palju karmimaid happetöötuse tingimusi. Karmimad happetöötuse tingimused ja väiksem fiibri diameeter võivad mõlemad aidata seletada D-MN₄-CNF-IL-A puhul AEMFC katoodil saadud suuremat võimsustihedust ja 0,1 M KOH lahuses suuremat hapniku redutseerumise aktiivsusest võrreldes varasema Fe/Co/IL-CNF-800b katalüsaatoriga.



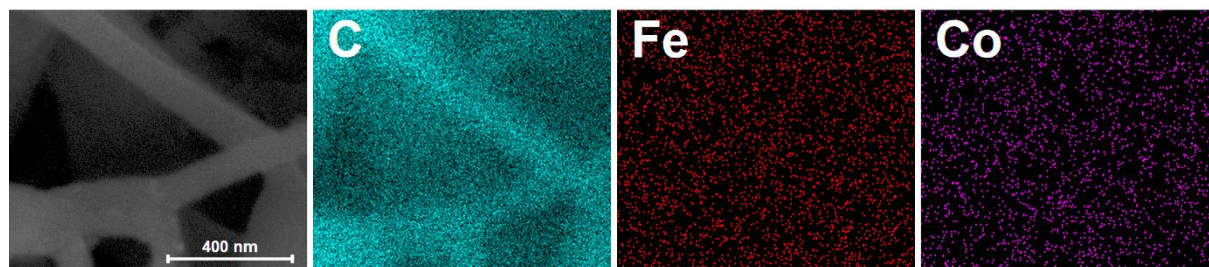
Joonis 6. SEM pildid (a, b, c) D-MN₄-CNF-IL ning (d, e, f) D-MN₄-CNF-IL-A materjalidest.

Materjalide D-MN₄-CNF-IL ja D-MN₄-CNF-IL-A koostist uuriti EDX abil. Tabelist 3 on näha, et peale happetöötust on siirdemetallide sisaldus vähenenud vähemalt neli korda. Varasemas Sokka jt töös, kus kasutati vähem karme happetöötuse tingimusi, 0,5 M HNO₃ ja 0,5 M H₂SO₄ segu 80 °C juures 12 h, vähenes siirdemetallide sisaldus kõigest ca. 25-35% [7]. Käesoleva töö materjalide koostises leitud Al ja Na jäägid võivad pärineda klaasviaalidest, mida kasutati ultrahelivannis suspensioonide hoidmiseks ultraheli töötuse ajal.

Tabel 3. EDX analüüsil määratud katalüsaatormaterjalide koostis (wt%).

Katalüsaatormaterjal	C	N	O	Na	Al	Fe	Co
D-MN ₄ -CNF-IL	84.8	4.8	4.1	0.2	0.0	3.3	2.8
D-MN ₄ -CNF-IL-A	90.5	5.0	3.2	0.1	0.1	0.6	0.6

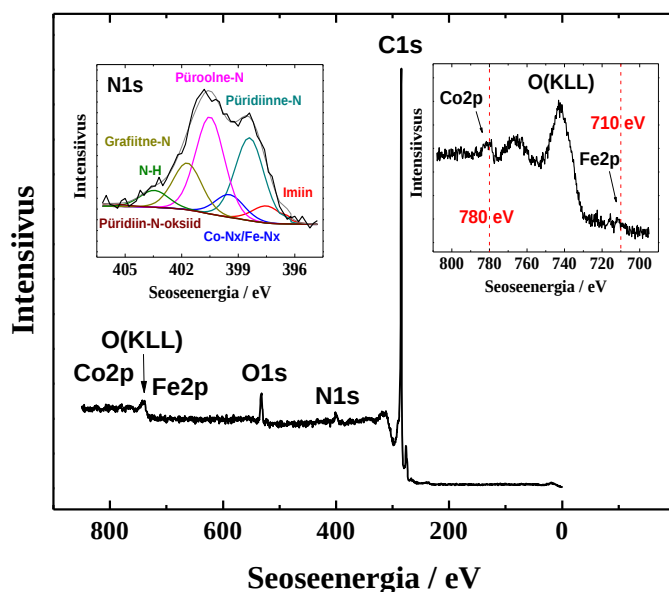
Fe ja Co jaotuse määramiseks kasutati SEM-EDX kaardistamist D-MN₄-CNF-IL-A materjali puhul. Joonisel 7 on näha metallide ühtlast jaotust. On tõenäoline, et märkimisväärne kogus siirdemetallide ftalotsüaniinidest D-MN₄-CNF-IL koostises võrreldes D-MN₄-CNF-IL-A materjaliga võisid olla MN₄ tsentrites fiibrite sees ning ei olnud elektrolüüdilahusele kättesaadavad või olid aglomereerunud siirdemetalli nanoosakesteks või klastriteks, mis ei ole nii aktiivsed hapniku redutseerumise elektrokatalüüsiks võrreldes MN₄ tsentritega. Siirdemetallide võimalikult ühtlane jaotus viitab ka MN₄ tsentrite üksteisest võimalikult eraldi paiknemisele, mis omakorda võib tagada katalüsaatori suurema hapniku redutseerumise aktiivsuse võrreldes ühte kohta aglomereerunud MN₄ tsentritega materjaliga. Eraldi paiknevatele tsentritele jõuab tõenäoliselt ajaühikus suurem hulk O₂ molekule võrreldes tihedalt koos paiknevate tsentritega.



Joonis 7 Elementide kaardistamine SEM-EDX meetodil D-MN₄-CNF-IL-A materjalil.

Elementide sisalduse katalüsaatorite pindmises kihis määramiseks kasutati XPS meetodit (joonis 8) ja see teostati ainult D-MN₄-CNF-IL-A materjali puhul. Kõige intensiivsem piik C1s, mis asub ca. 284-285 eV juures vastab kõige suurema sisaldusega katalüsaatormaterjali komponendile ning selleks on peamiselt sp² süsinik [36]. Fe ja Co hulk oli nii madal, et ei olnud võimalik kindlalt määrata millises oksüdatsiooniastmes vastavad metallid olid. Need metallid on pärit FePc ja CoPc koostisest, mida kasutati algsete fiibrite valmistamiseks. Seda toetab ka fakt, et XPS piigid on ca

710 ja 780 eV juures, mis kirjandusallikate põhjal viitavad Fe-Nx ja Co-Nx tsentrite olemasolule [5]. Lisaks metalliühenditele, märkimisväärne N hulk võib tuleneda PAN või IL koostisest, mis selgitaks tugevamat XPS signaali N1s piirkonnas, võrreldes Co2p või Fe2p piirkondadega. N1s spektri korral on näha tabelis 4, et püridiinne-N, püroolne-N ja grafiitne-N moodustavad suure osa N1s spektrist. Püridiinset-N ja grafiitset-N peetakse lämmastiku liikideks, mis tõstavad hapniku redutseerumise aktiivsust [3]. Samuti on välja pakutud, et püroolne-N võib suurendada süsinikupõhise katalüsaatori aktiivsust O₂ redutseerimise osas [34]. Lisaks leiti kooskõlas Co2p ja Fe2p piirkonna spektriga ka Co-Nx ja Fe-Nx piike ka N1 spektris. Antud lämmastiku vormi leidub FePc või CoPc sisaldavates katalüsaatormaterjalides ning need vastavad tõenäoliselt kõrge hapniku redutseerumise aktiivsusega MN₄ tsentritele.



Joonis 8. XPS ülevaate spekter D-MN₄-CNF-IL-A materjalist. Kõrgresolutsiooniga N1 spekter ning Fe2p ja Co2p regiooni spekter. Intensiivsuse telg vastab suhtelistele ühikutele.

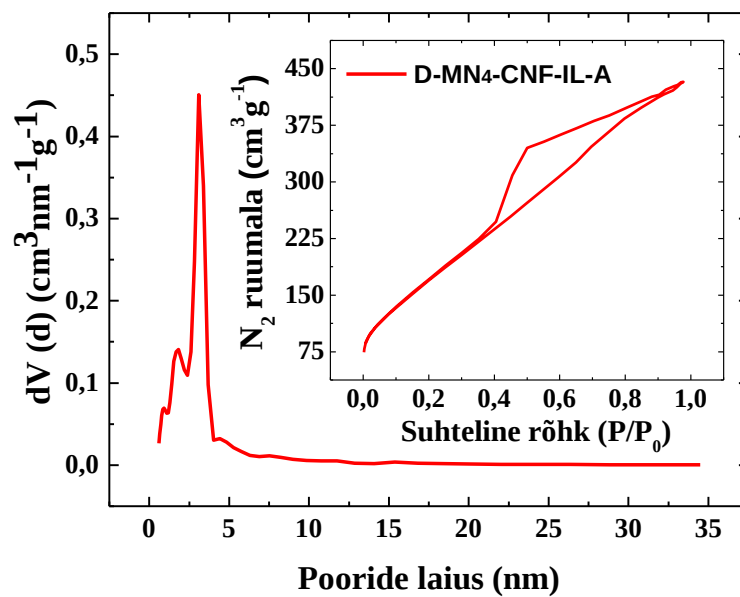
Fe-Nx ja veel lisa siirdetalli-Nx (nt Co-Nx) olemasolu samas katalüsaatoris pakutakse kirjanduse põhjal välja võimalusena, et valmistada tööstusliku tootmise potentsiaaliga mitteväärismetall-katalüsaator võrreldes ainult Fe-Nx tsentreid sisaldava materjaliga [24,25]. See on ka üks põhjuseid kahe ja enama siirdemetalliga funktsionaliseeritud lämmastikku sisaldaval süsinikmaterjalil põhinevate katalüsaatorite uurimiseks. Tõenäoliselt on XPS meetodil kinnitatud

Co-Nx ja Fe-Nx tsentrite üheaegne olemasolu kõige märkimisväärses kõrge hapniku redutseerumise aktiivsuse põhjus D-MN₄-CNF-IL-A katalüsaatori puhul käesolevas töös. Lisaks võivad anda täiendava panuse ka peamised N1s komponendid, püridiinne-N, püroolne-N ja grafiitne-N.

Tabel 4 Erinevate lämmastiku vormide suhteline sisaldus (%) katalüsaatormaterjalis, mis on määratud XPS mõõtmistel (vt joonis 8).

Katalüsaator-materjal	Imiin	Püridiinne	Co-Nx/ Fe-Nx	Püroolne	N-H	Püridiinne N-oksiid	Grafiitne
D-MN ₄ -CNF-IL-A	5,9	29,1	7,9	34,0	5,9	1,0	16,3

Lisaks teostati ka N₂ adsorptsiooni-desorptsiooni uuringd D-MN₄-CNF-IL-A materjali puhul, vt joonis 9. Leiti, et poori laiuse maksimum on 3,1 nm juures ning BET eripinnaks saadi 612 m² g⁻¹. Lisaks leiti, et pooride koguruumala oli 0,67 cm³ g⁻¹ ning nendest omakorda mikropoore oli 0,14 cm³ g⁻¹. Seega on tegu mikro-mesopoorse materjaliga. Mikropoore peetakse vajalikeks, et saavutada kõrge M-Nx tsentrite tihedus, mesopoorid samal ajal soodustavad kiiret massiülekanne [7,34]. Võrreldes Sokka jt [7] töös kõige suurema S_{BET} eripinnaga materjali, milleks oli Fe/Co-CNF-900b väärtusega 452 m²g⁻¹ on käesoleva töö katalüsaatormaterjali pindala u 1,3 korda suurem. Suurem S_{BET} pindala võib tuleneda erinevast PAN sisaldusest metallide suhtes ning metalloftalotsüaniinide kasutamisest atsetaatide asemel. Kõrge S_{BET} väärtus tuleb kasuks D-MN₄-CNF-IL-A materjali puhul, kuna see näitab võimalust, et materjalil on palju vaba süsiniku pinda sh poorides, kus saavad omakorda paikneda võimalikult suurel hulgal kõrge hapniku redutseerumise aktiivsusega Co-Nx ja Fe-Nx tsentrid (vt. joonis 8). Kõrge S_{BET} väärtus võib tuleneda kõrge FePc, CoPc ja IL suhtelisest sisaldusest PAN suhtes elektroketruse lahuses. Pürolüüsi käigus IL ja osa metalloftalotsüaniini ühendeid tõenäoliselt lagunevad tagades suure poorsusega materjali. Lisaks võib vastavalt SEM piltidele kõrgele poorsusele kaasa aidata ka happetöötluse mõju materjali pinnale (vt. joonis 6). Kokkuvõttes mõjuvad N₂ adsorptsiooni-desorptsiooni uuringute järgi D-MN₄-CNF-IL-A katalüsaatori kõrgele hapniku redutseerumise aktiivsusele kindlasti soodustavalt nii kõrge eripind kui ka mikro-mesopoorse fiibri struktuur.



Joonis 9. Pooride suurusjaotus ning N_2 adsorptsioon-desorptsioon isothermid D-MN₄-CNF-IL-A katalüsaatormaterjali korral.

KOKKUVÕTE

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti hapniku redutseerumisreaktsiooni ja eraldumisreaktsiooni Fe ja Co ftalotsüaniini sisaldavatel elektrokedratud süsinikkiududel põhinevatel katalüsaatoritel aluselises keskkonnas. Materjalid pürolüüsi 900 °C juures inertgaasi keskkonnas. Mõlemat valmistatud katalüsaatorit (D-MN₄-CNF ja D-MN₄-CNF-IL) töödeldi ka 1,5 M HNO₃ + 1,5 M H₂SO₄ vesilahuses ning pürolüüsi uuesti 900 °C juures, saadud materjalid nimetati vastavalt D-MN₄-CNF-A ja D-MN₄-CNF-IL-A. Kõiki katalüsaatoreid uuriti elektrokeemiliselt 0,1 M KOH lahuses Ar- ja O₂-küllastatud keskkonnas. Kõige aktiivsemaks ORR katalüsaatoriks osutus D-MN₄-CNF-IL-A, millel registreeriti kõige kõrgemad hapniku redutseerumise voolud kõigil pöörlemiskiirustel. Lisaks oli sellel kõige positiivsem $E_{1/2}$ väärtus ning üleminevate elektronide arv oli ligikaudu neli uuritud potentsiaalide vahemikus. Kõige positiivsem E_{onset} oli kahel materjalil: D-MN₄-CNF-A ning D-MN₄-CNF-IL-A. Käesolevas töös valmistatud metalloftalotsüaniinide põhised materjalid osutusid aktiivsemateks ORR katalüsaatoriteks kui varasemas Sokka jt poolt [7] kirjeldatud atsetaaside põhised analoogsed süsinikfiibermaterjalid nii poolreaktsiooni uuringutes 0,1 M KOH lahuses kui ka AEMFC katoodil (D-MN₄-CNF-IL-A, $E_{1/2} = -0,13$ V ja $P_{\text{max}} = 231$ mW cm⁻²). Suurem hapniku redutseerumise aktiivsus siinses töös võib tuleneda kangema happelahuse kasutamisest kõrgemal temperatuuril katalüsaatormaterjalide happetöötlusel. Füüsikaline karakteriseerimine tehti peamiselt D-MN₄-CNF-IL-A materjalile. Katalüsaatormaterjali aktiivsuse selgitamiseks uuriti materjali pinnamorfoloogiat, koostist ning füüsikalisi omadusi erinevate meetoditega. SEM-EDX meetodiga leiti fiibrite diameetrid ning katalüsaatormaterjalide koostis. XPS andmete kaudu leiti tõenäolised aktiivsed ORR tsentrid materjalis, milleks on Co-Nx, Fe-Nx, püriidin-N, grafiit-N, püroolne-N. N₂ adsorptsiooni-desorptsiooni mõõtmised näitasid materjali mikro-mesopoorset struktuuri ja kõrget eripinda. Kõik toodud omadused on olulised kõrge hapniku elektroredutseerumise aktiivsuse saavutamiseks.

KASUTATUD KIRJANDUS

- (1) Steele, B. Material Science and Engineering: The Enabling Technology for the Commercialisation of Fuel Cell Systems. *J. Mater. Sci.* **2001**, 36, 1053–1068. <https://doi.org/10.1023/A:1004853019349>.
- (2) Liang, Z.; Zheng, H.; Cao, R. Importance of Electrocatalyst Morphology for the Oxygen Reduction Reaction. *ChemElectroChem* **2019**, 6, 2600–2614. <https://doi.org/10.1002/celec.201801859>.
- (3) Sarapuu, A.; Kibena-Pöldsepp, E.; Borghei, M.; Tammeveski, K. Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Heteroatom-Doped Nanocarbons and Transition Metal–Nitrogen–Carbon Catalysts for Alkaline Membrane Fuel Cells. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6 (3), 776–804. <https://doi.org/10.1039/C7TA08690C>.
- (4) Zhao, Y.-M.; Yu, G.-Q.; Wang, F.-F.; Wei, P.-J.; Liu, J.-G. Bioinspired Transition-Metal Complexes as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Chem. – Eur. J.* **2019**, 25 (15), 3726–3739. <https://doi.org/10.1002/chem.201803764>.
- (5) Liu, K.; Kattel, S.; Mao, V.; Wang, G. Electrochemical and Computational Study of Oxygen Reduction Reaction on Nonprecious Transition Metal/Nitrogen Doped Carbon Nanofibers in Acid Medium. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (3), 1586–1596. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10334>.
- (6) Lei, Y.; Wang, Q.; Peng, S.; Ramakrishna, S.; Zhang, D.; Zhou, K. Electrospun Inorganic Nanofibers for Oxygen Electrocatalysis: Design, Fabrication, and Progress. *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10 (45), 1902115. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902115>.
- (7) Sokka, A.; Mooste, M.; Käär, M.; Gudkova, V.; Kozlova, J.; Kikas, A.; Kisand, V.; Treshchalov, A.; Tamm, A.; Paiste, P.; Aruväli, J.; Leis, J.; Krumme, A.; Holdcroft, S.; Cavaliere, S.; Jaouen, F.; Tammeveski, K. Iron and Cobalt Containing Electrospun Carbon Nanofibre-Based Cathode Catalysts for Anion Exchange Membrane Fuel Cell. *Int. J. Hydrog. Energy* **2021**, 46 (61), 31275–31287. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.025>.
- (8) Ghosal, K.; Agatemor, C.; Tucker, N.; Kny, E.; Thomas, S. CHAPTER 1 Electrical Spinning to Electrospinning: A Brief History. In *Electrospinning: From Basic Research to Commercialization*; The Royal Society of Chemistry, 2018; pp 1–23. <https://doi.org/10.1039/9781788012942-00001>.
- (9) Tucker, N. Chapter 3 The Development of Electrospinning Technologies for Commercial Application. In *Electrospinning: Principles, Practice and Possibilities*; The Royal Society of Chemistry, 2015; pp 34–56. <https://doi.org/10.1039/9781849735575-00034>.

- (10) Shao, M.; Chang, Q.; Dodelet, J.-P.; Chenitz, R. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (6), 3594–3657. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>.
- (11) Praats, R.; Käärik, M.; Kikas, A.; Kisand, V.; Aruväli, J.; Paiste, P.; Merisalu, M.; Sarapuu, A.; Leis, J.; Sammelselg, V.; Douglin, J. C.; Dekel, D. R.; Tammeveski, K. Electroreduction of Oxygen on Cobalt Phthalocyanine-Modified Carbide-Derived Carbon/Carbon Nanotube Composite Catalysts. *J. Solid State Electrochem.* **2021**, *25* (1), 57–71. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04543-z>.
- (12) Jasinski, R. A New Fuel Cell Cathode Catalyst. *Nature* **1964**, *201* (4925), 1212–1213. <https://doi.org/10.1038/2011212a0>.
- (13) Collman James P.; Devaraj Neal K.; Decréau Richard A.; Yang Ying; Yan Yi-Long; Ebina Wataru; Eberspacher Todd A.; Chidsey Christopher E. D. A Cytochrome c Oxidase Model Catalyzes Oxygen to Water Reduction Under Rate-Limiting Electron Flux. *Science* **2007**, *315* (5818), 1565–1568. <https://doi.org/10.1126/science.1135844>.
- (14) Collman James P.; Fu Lei; Herrmann Paul C.; Zhang Xumu. A Functional Model Related to Cytochrome c Oxidase and Its Electrocatalytic Four-Electron Reduction of O₂. *Science* **1997**, *275* (5302), 949–951. <https://doi.org/10.1126/science.275.5302.949>.
- (15) Sahu, S.; Goldberg, D. P. Activation of Dioxygen by Iron and Manganese Complexes: A Heme and Nonheme Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (36), 11410–11428. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05251>.
- (16) Li, W.; Yu, A.; Higgins, D. C.; Llanos, B. G.; Chen, Z. Biologically Inspired Highly Durable Iron Phthalocyanine Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (48), 17056–17058. <https://doi.org/10.1021/ja106217u>.
- (17) Wasylenko, D. J.; Rodríguez, C.; Pegis, M. L.; Mayer, J. M. Direct Comparison of Electrochemical and Spectrochemical Kinetics for Catalytic Oxygen Reduction. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (36), 12544–12547. <https://doi.org/10.1021/ja505667t>.
- (18) Matson, B. D.; Carver, C. T.; Von Ruden, A.; Yang, J. Y.; Raugei, S.; Mayer, J. M. Distant Protonated Pyridine Groups in Water-Soluble Iron Porphyrin Electrocatalysts Promote Selective Oxygen Reduction to Water. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (90), 11100–11102. <https://doi.org/10.1039/C2CC35576K>.
- (19) Chatterjee, S.; Sengupta, K.; Mondal, B.; Dey, S.; Dey, A. Factors Determining the Rate and Selectivity of 4e⁻/4H⁺ Electrocatalytic Reduction of Dioxygen by Iron Porphyrin Complexes. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (7), 1744–1753. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00192>.
- (20) Masa, J.; Ozoemena, K.; Schuhmann, W.; Zagal, J. H. Oxygen Reduction Reaction Using N₄-Metallomacrocyclic Catalysts: Fundamentals on Rational Catalyst Design. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2012**, *16* (07n08), 761–784. <https://doi.org/10.1142/S1088424612300091>.

- (21) Liu, Y.; Yue, X.; Li, K.; Qiao, J.; Wilkinson, D. P.; Zhang, J. PEM Fuel Cell Electrocatalysts Based on Transition Metal Macrocyclic Compounds. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *315*, 153–177. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.02.002>.
- (22) Mooste, M.; Tkesheliadze, T.; Kozlova, J.; Kikas, A.; Kisand, V.; Treshchalov, A.; Tamm, A.; Aruväli, J.; Zagal, J. H.; Kannan, A. M.; Tammeveski, K. Transition Metal Phthalocyanine-Modified Shungite-Based Cathode Catalysts for Alkaline Membrane Fuel Cell. *Int. J. Hydrog. Energy* **2021**, *46* (5), 4365–4377. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.231>.
- (23) Zhang, Y.; Wu, H.; Zhao, W.; Li, X.; Yin, R.; Qian, L.; Qi, Y.; Yang, K. Iron (II) Phthalocyanine Nanoclusters - Graphene Sandwich Composite for Oxygen Reduction Reaction Catalysts. *Mater. Des.* **2017**, *130*, 366–372. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.05.074>.
- (24) Zhang, W.; Chao, Y.; Zhang, W.; Zhou, J.; Lv, F.; Wang, K.; Lin, F.; Luo, H.; Li, J.; Tong, M.; Wang, E.; Guo, S. Emerging Dual-Atomic-Site Catalysts for Efficient Energy Catalysis. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (36), 2102576. <https://doi.org/10.1002/adma.202102576>.
- (25) Zhang, J.; Huang, Q.; Wang, J.; Wang, J.; Zhang, J.; Zhao, Y. Supported Dual-Atom Catalysts: Preparation, Characterization, and Potential Applications. *Chin. J. Catal.* **2020**, *41* (5), 783–798. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63536-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63536-7).
- (26) Deng, Z.; Yi, Q.; Li, G.; Chen, Y.; Yang, X.; Nie, H. NiCo-Doped C-N Nano-Composites for Cathodic Catalysts of Zn-Air Batteries in Neutral Media. *Electrochim. Acta* **2018**, *279*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.069>.
- (27) Alegre, C.; Modica, E.; Di Blasi, A.; Di Blasi, O.; Busacca, C.; Ferraro, M.; Aricò, A. S.; Antonucci, V.; Baglio, V. NiCo-Loaded Carbon Nanofibers Obtained by Electrospinning: Bifunctional Behavior as Air Electrodes. *Renew. Energy* **2018**, *125*, 250–259. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.089>.
- (28) Wang, Z.; Li, M.; Fan, L.; Han, J.; Xiong, Y. Fe/Ni-N-CNFs Electrochemical Catalyst for Oxygen Reduction Reaction/Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Media. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *401*, 89–99. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.242>.
- (29) Liu, Q.; Cao, S.; Fu, Y.; Guo, Y.; Qiu, Y. Trimetallic FeCoNi-N/C Nanofibers with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction in Sulfuric Acid Solution. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *813*, 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.017>.
- (30) Wang, H.-F.; Xu, Q. Materials Design for Rechargeable Metal-Air Batteries. *Matter* **2019**, *1* (3), 565–595. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.008>.
- (31) Pei, P.; Wang, K.; Ma, Z. Technologies for Extending Zinc-Air Battery's Cyclelife: A Review. *Appl. Energy* **2014**, *128*, 315–324. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.095>.
- (32) Hwang, B.; Oh, E.-S.; Kim, K. Observation of Electrochemical Reactions at Zn Electrodes in Zn-Air Secondary Batteries. *Electrochim. Acta* **2016**, *216*, 484–489. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.056>.

- (33) Mustain, W. E. Understanding How High-Performance Anion Exchange Membrane Fuel Cells Were Achieved: Component, Interfacial, and Cell-Level Factors. *Curr. Opin. Electrochem* **2018**, *12*, 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.11.010>.
- (34) Lilloja, J.; Kibena-Pöldsepp, E.; Sarapuu, A.; Käärik, M.; Kozlova, J.; Paiste, P.; Kikas, A.; Treshchalov, A.; Leis, J.; Tamm, A.; Kisand, V.; Holdcroft, S.; Tammeveski, K. Transition Metal and Nitrogen-Doped Mesoporous Carbons as Cathode Catalysts for Anion-Exchange Membrane Fuel Cells. *Appl. Catal. B Environ.* **222**, 306, 121113. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121113>.
- (35) Mooste, M.; Kibena-Pöldsepp, E.; Matisen, L.; Tammeveski, K. Oxygen Reduction on Anthraquinone Diazonium Compound Derivatised Multi-Walled Carbon Nanotube and Graphene Based Electrodes. *Electroanalysis* **2017**, *29* (2), 548–558. <https://doi.org/10.1002/elan.201600451>.
- (36) Mooste, M.; Kibena-Pöldsepp, E.; Vassiljeva, V.; Kikas, A.; Käärik, M.; Kozlova, J.; Kisand, V.; Külaviir, M.; Cavaliere, S.; Leis, J.; Krumme, A.; Sammelselg, V.; Holdcroft, S.; Tammeveski, K. Electrospun Polyacrylonitrile-Derived Co or Fe Containing Nanofibre Catalysts for Oxygen Reduction Reaction at the Alkaline Membrane Fuel Cell Cathode. *ChemCatChem* **2020**, *12* (18), 4568–4581. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000658>.
- (37) Kumar, Y.; Kibena-Pöldsepp, E.; Kozlova, J.; Rähn, M.; Treshchalov, A.; Kikas, A.; Kisand, V.; Aruväli, J.; Tamm, A.; Douglin, J. C.; Folkman, S. J.; Gelmetti, I.; Garcés-Pineda, F. A.; Galán-Mascarós, J. R.; Dekel, D. R.; Tammeveski, K. Bifunctional Oxygen Electrocatalysis on Mixed Metal Phthalocyanine-Modified Carbon Nanotubes Prepared via Pyrolysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (35), 41507–41516. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06737>.
- (38) Datsyuk, V.; Kalyva, M.; Papagelis, K.; Parthenios, J.; Tasis, D.; Siokou, A.; Kallitsis, I.; Galiotis, C. Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes. *Carbon* **2008**, *46* (6), 833–840. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.012>.
- (39) Kramm, U. I.; Herranz, J.; Larouche, N.; Arruda, T. M.; Lefèvre, M.; Jaouen, F.; Bogdanoff, P.; Fiechter, S.; Abs-Wurmbach, I.; Mukerjee, S.; Dodelet, J.-P. Structure of the Catalytic Sites in Fe/N/C-Catalysts for O₂-Reduction in PEM Fuel Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (33), 11673–11688. <https://doi.org/10.1039/C2CP41957B>.
- (40) Palm, I.; Kibena-Pöldsepp, E.; Mooste, M.; Kozlova, J.; Käärik, M.; Kikas, A.; Treshchalov, A.; Leis, J.; Kisand, V.; Tamm, A.; Holdcroft, S.; Atanasov, P.; Tammeveski, K. Nitrogen and Phosphorus Dual-Doped Silicon Carbide-Derived Carbon/Carbon Nanotube Composite for the Anion-Exchange Membrane Fuel Cell Cathode. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5* (3), 2949–2958. <https://doi.org/10.1021/acsam.1c03627>.
- (41) Ferriday, T. B.; Middleton, P. H. Alkaline Fuel Cell Technology - A Review. *Int. J. Hydrog. Energy* **2021**, *46* (35), 18489–18510. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.203>.

- (42) Zhang, B.; Hua, Y.; Gao, Z. Strategies to Optimize Water Management in Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Power Sources* **2022**, 525, 231141. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231141>.
- (43) Ramaswamy, N.; Mukerjee, S. Alkaline Anion-Exchange Membrane Fuel Cells: Challenges in Electrocatalysis and Interfacial Charge Transfer. *Chem. Rev.* **2019**, 119 (23), 11945–11979. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00157>.
- (44) Hyun, J.; Jeon, J. Y.; Doo, G.; Jung, J.; Choi, S.; Lee, D.-H.; Lee, D. W.; Kwen, J.; Jo, W.; Bae, C.; Kim, H.-T. Tailoring Catalyst Layer Structures for Anion Exchange Membrane Fuel Cells by Controlling the Size of Ionomer Aggregates in Dispersion. *Chem. Eng. J.* **2022**, 427, 131737. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131737>.

TÄNUAVALDUS

Sooviks tänada oma juhendajaid Marek Moostet ja professor Kaido Tammeveskit lõputöö juhendamise eest. Samuti sooviks tänada Markus Otsust, kes viis läbi SEM-EDX mõõtmised, Arvo Kikast XPS analüüsi teostamise eest ning Maike Käärikut BET eripinna mõõtmise eest. Tänan ka kõiki laborikaaslast, kes abivalmis ning aitasid luua meeldiva töökeskkonna.

LIHTLITSENTS

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kaur Muuli,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Fe ja Co ftalotsüaniinidega kaasdopeeritud süsinikfiibril põhineva hapniku redutseerumise katalüsaatori valmistamine kütuseelemendi katoodile“,

mille juhendajad on Marek Mooste ja Kaido Tammeveski,

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

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

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

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

Kaur Muuli

26.05.2022