

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia instituut

Johanna Hints

**HAPNIKU REDUTSEERUMINE KARBIIDSET PÄRITOLU
SÜSINIKALUSMATERJALIDEL JA RAUA NING LÄMMASTIKUGA
MODIFITSEERITUD KATALÜSAATORITEL ALUSELISES VESILAHUSES**

Bakalaureuse töö (12 EAP)

Juhendaja: Rutha Jäger, PhD

Tartu 2020

Infoleht

HAPNIKU REDUTSEERUMINE KARBIIDSET PÄRITOLU SÜSINIKALUSMATERJALIDEL JA RAUA NING LÄMMASTIKUGA MODIFITSEERITUD KATALÜSAATORITEL ALUSELISES VESILAHUSES

Käesolevas töös uuriti ränikarbiidist sünteesitud süsinikmaterjalide (C(SiC)) järelaktiveerimisaja mõju hapniku redutseerumisreaktsioonile (ORR) aluselises vesilahuses kasutades pöörleva ketaselektroodi ning tsüklilise voltamperomeetria meetodeid. Kuna tulemustest selgus, et C(SiC) järelaktiveerimine mõjutab ORRi aktiivsust vähesel määral, valiti edasiseks Fe-N/C materjali sünteesiks algne järelaktiveerimata süsinikmaterjal, mida modifitseeriti $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ning 2,2'-bipüridiiniga. Kaks materjali sünteesiti planetaarses kuulveskis kasutades kuivsynteesi meetodit ning märgsynteesi (etanooli keskkonnas). Mõlemad materjalid olid väga hea ORRi aktiivsusega 0,1 M KOH lahuses ning leiti, et sünteesitingimused ei mõjutanud oluliselt ORRi aktiivsust ning materjalide ORRi aktiivsused olid võrreldavad kirjanduses toodud katalüsaatoritega (Fe-N/C ning Pt/C).

Märksõnad: C(SiC), ORR, CO_2 järelaktiveerimine, planetaarse kuulveskiga süntees, Fe-N/C katalüsaator

CERCS klassifikatsioon: P401, elektrokeemia

OXYGEN REDUCTION REACTION ON CARBIDE DERIVED CARBON MATERIALS AND IRON AND NITROGEN DOPED CATALYSTS IN ALKALINE SOLUTION

The effect of activation time of carbide derived carbon on oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline solution was studied. Rotating disc electrode and cyclic voltammetry methods were used. Based on ORR measurements data the pristine carbon material was chosen for further modification with $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ and 2,2'-bipyridine. Two catalysts were synthesized via ballmilling by the dry and wet method (using ethanol). The ORR activity of the synthesized materials in alkaline solution was studied and it was found that the synthesis environment had a negligible effect on the ORR. Both synthesized materials had very good catalytic activities towards ORR and showed similar ORR activity compared to materials reported in the literature.

Keywords: C(SiC), ORR, CO_2 activation, synthesis via ballmilling, Fe-N/C catalyst

CERCS classification: P401, electrochemistry

Sisukord

Sissejuhatus	4
Kirjanduse ülevaade.....	5
Hapniku redutseerumine aluselises keskkonnas	5
Hapniku redutseerumine süsinikmaterjalidel.....	6
Hapniku redutseerumine Fe-N/C materjalidel	7
Pöörleva ketaselektroodi meetod	8
Tsükliline voltamperomeetria	10
Eksperimentaalne osa.....	11
Süsiniku süntees ja järelaktiveerimine	11
Fe-N/C materjalide süntees	11
Eksperimendi ettevalmistus	13
Mõõtmismetoodika	14
Skaneeriv elektronmikroskoopia	15
Tulemused ja arutelu.....	16
Hapniku redutseerumine süsinikmaterjalidel.....	16
Fe-N/C materjalide füüsikaline karakteriseerimine	22
Hapniku redutseerumine Fe-N/C materjalidel	24
Kokkuvõte	30
Summary	31
Tänuõnad	32
Kasutatud kirjandus.....	33

Sissejuhatus

Enamik tänapäeval kasutatavatest sõidukitest on sisepõlemismootoritega, mis saastavad kütuse põlemisel tekkivate ühenditega atmosfääri. Keskkonna säästmiseks pööratakse suuremat rõhku alternatiivsete kütuseallikate kasutamisele, sealhulgas vesinikkütusele. Polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelement on üheks heaks alternatiiviks sisepõlemismootorile. Selles toimub vesiniku kiire oksüdeerumine ning hapniku redutseerumine. Hapniku redutseerumisreaktsioon (*oxygen reduction reaction* ehk ORR) on aeglaselt kulgev protsess ning selle toimumise kiirus määrab suurenisti kütuseelemendi efektiivsuse. Kütuseelementides kasutatakse katalüsaatormaterjalidena väärismetallidel, nt. plaatinal, põhinevaid katalüsaatoreid, mis on suhteliselt kallid. [1,2]

Plaatinal põhinevate katalüsaatoritega võrreldav hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsus on saadud ka erinevate siirdemetallide ($M=Fe, Co$) ja lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidel ($M-N/C$). Asendamaks haruldast ja kallist plaatina on viimasel ajal palju uuritud $Fe-N/C$ katalüsaatormaterjale [3-29].

Süsinikalusmaterjalina on hakatud üha rohkem uurima karbiidset päritolu süsinikku (*carbide derived carbons* ehk CDC). [7,16,21,22,30-34] Karbiidset päritolu süsinikmaterjalid on väga head oma varieeritava poorsuse ja suure eripinna poolest ning nende sünteesil saadakse enamasti väga kõrge puhtusega süsinik. [31,32] Ränikarbiid on üks soodsamaid lähtematerjale CDC sünteesiks. [31]

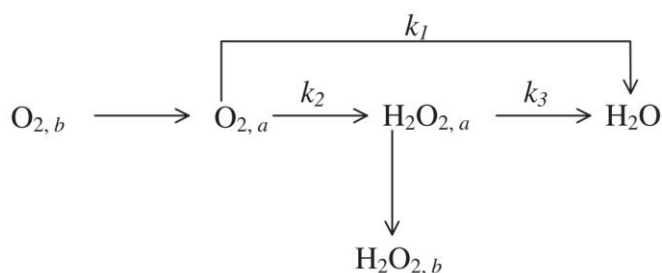
Antud bakalaureusetöö eesmärk oli välja selgitada süsinikmaterjali järelaktiveerimisaja mõju hapniku redutseerumisreaktsiooni kineetikale ning seejärel ORRi suhtes aktiivse $Fe-N/C$ katalüsaatormaterjali sünteesimine kasutades võimalikult odavaid ja kättesaadavaid lähteaineid. $Fe-N/C$ materjali sünteesil on eelnevalt kasutatud lähteainetena rauasoola ($FeSO_4 \cdot 7 H_2O$), 2,2'-bipüridiini ja süsinikalusmaterjalina ränikarbiidist sünteesitud süsinikku saades väga hea ORRi aktiivsusega materjalid. [16] Käesolevas töös kasutati samu lähteaineid, kuid kahte veidi erinevat sünteesimeetodit. Ühel juhul teostati kuivsyntees planetaarses kuulveskis ja teisel juhul kasutati etanooli keskkonnas märgsynteesi kuulveskis. Sünteesitud materjalide ORRi aktiivsust uuriti aluselises vesilahuses.

Kirjanduse ülevaade

Hapniku redutseerumine aluselises keskkonnas

Hapniku redutseerumisreaktsioon on standardtingimustes aeglaselt kulgev reaktsioon ning selle kiirendamiseks kasutatakse erinevaid katalüsaatormaterjale. [2]

Hapniku redutseerumine aluselises keskkonnas võib toimuda erinevate reaktsiooniteede kaudu läbides mitmeid etappe [35]:



Joonis 1. Võimalikud hapniku redutseerumise etapid, kus *a* tähistab adsorbeerunud olekut ning *b* lahuse faasi [35]

Otsene neljaelektronne reaktsioon kulgeb aluselises vesilahuses vastavalt summarsele võrrandile:



kus E_0 on standardpotentsiaal, mis on määratud standardvesinikelektroodi (SHE) suhtes.

Aluselises keskkonnas toimuva ORRi kaheelektronne protsess on esitatav järgnevalt:



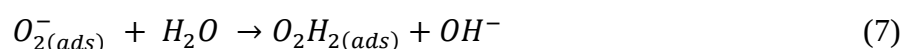
Vaheühend võib edasi redutseeruda hüdroksiidiooniks:



Kui reaktsioon (2) kulgeb edasi ehk toimub reaktsioon (3), siis on tegemist 2+2 elektroni ülekande reaktsiooniga. [2]

Hapniku redutseerumine süsinikmaterjalidel

Klaassüsinikul (*glassy carbon* ehk GC) toimub hapniku redutseerumisreaktsioon kaheelektroonse protsessina ja on kirjeldatav järgnevalt [2]:



kus tärniga (*) on tähistatud superoksiidi ioon süsiniku pinnal, mis pole jõudnud veel reaktsiooni aktiivtsentrisse.

Reaktsiooni kiirust limiteeriv etapp sõltub oluliselt lahuse pH-st. Kui $pH > 10$, siis kiirust limiteerivaks etapiks on reaktsioon (6). Madalamate pH väärtuse korral ($pH < 10$) on kiirust limiteerivaks etapiks reaktsioon (5). [2]

Enamasti toimub ORR süsinikmaterjalidel kaheelektroonsena ehk tekib vesinikperoksiidioon. Kõrget ORRi aktiivsust omavad süsiniknanotorud [36,37] ja ka karbiidset päritolu süsinik [7,16,21,22,30-34]. Vaatamata kõrgemale ORRi aktiivsusele võrreldes GC-ga, ei toimu ka nendel materjalidel hapniku otsest 4-elektroonset redutseerumist hüdroksiidiooniks (reaktsioon (1)). Seetõttu kasutatakse süsinikmaterjale katalüsaatori alusmaterjalina dopeerides neid erinevate heteroaatomitega. [3-29] Süsinikalusmaterjali füüsikalised omadused (nt. eripind, poorsus) mõjutavad oluliselt sünteesitava katalüsaatori ORRi aktiivsust. [6,30-32,37,38]

Hapniku redutseerumine Fe-N/C materjalidel

Hapniku redutseerumisreaktsioon Fe-N/C katalüsaatoritel aluselises keskkonnas saab toimuda nii neljaelektroonse kui ka 2+2 protsessina sõltudes erinevatest parameetritest (nt. lämmastikühendi ja süsinikalusmaterjali valikust [16,18,23,26,27] ning sünteesitingimustest [12-15]).

Üldiselt on leitud, et kõrgematel pürolüüsitemperatuuridel (700-800 °C) saadakse aktiivsemad katalüsaatorid. [12-15,18] Kuid osade lämmastikaluste kasutamisel võivad pürolüüsi käigus tekkida raua nanoosakesed, mistõttu kaotab katalüsaator oma aktiivsust ORRi suhtes. [13,18] Seega tuleks valida lämmastikaluseks materjal, mille pürolüüsil ei teki nii palju raua nanoosakesi. Kirjanduses toodud töodes on katalüsaatormaterjalide sünteesil kasutatud väga palju erinevaid lämmastikaluseid [3-29,36,39-43] ning võrreldud, kuidas mõjutab lämmastikalusmaterjali valik saadava katalüsaatori ORRi aktiivsust. [16,23,26,27] On leitud, et tsükliliste lämmastikaluste kasutamisel saadakse hea ORRi aktiivsusega Fe-N/C katalüsaatormaterjalid. Roncaroli jt. [23] võrdlesid erinevaid 5- ning 6-lülilistest lämmastikku sisaldavatest ühenditest sünteesitud katalüsaatormaterjalide ORRi aktiivsust ning leidsid, et 6-lülilised ühendid andsid sünteesil ORRi suhtes tunduvalt parema aktiivsusega katalüsaatormaterjalid. Kasatkin jt. [16] kasutasid Fe-N/C materjalide sünteesiks erinevaid lämmastikühendeid ning võrdlesid saadud materjalide ORRi kineetikat. Uurimusest selgus, et parima aktiivsusega süsinikmaterjalid ORRi suhtes saadi kasutades sünteesiks 1,3-di(1H-imidasool-1-üül)-2-propanooli, 1,10-fenantroliini või 2,2'-bipüridiini. Chu jt. [17] sünteesisid Fe/N-C materjale kolmel erineval pürolüüsimistemperatuuril kasutades lämmastikalusena fenantroliinil ja bipüridiinil baseeruvaid ühendeid. Parimaks ORRi katalüsaatoriks osutus 800 °C juures pürolüüsitud Fe-N/C materjal. [17]

Lisaks on uuritud ka pürolüüsil kasutatava gaasikeskkonna mõju saadava katalüsaatori ORRi aktiivsusele. On leitud, et ammoniaagi kasutamine pürolüüsil tõstab katalüsaatormaterjali ORRi aktiivsust võrreldes argoonikeskkonnas pürolüüsitud materjaliga. [19,20] Samas inertgaasi keskkonnas (Ar või N₂) sünteesitud katalüsaatorid on võrreldava ORRi aktiivsusega. [42]

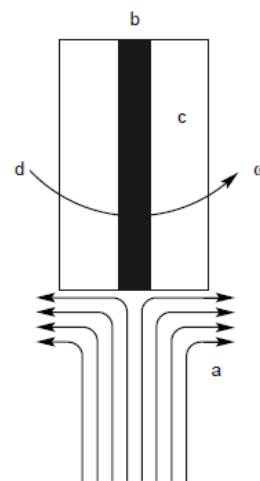
Süsinikalusmaterjali osakeste suurus on samuti üks faktoritest, mis võib mõjutada ORRi aktiivsust ning kasutades planetaarses kuulveskis jahvatamist on võimalik osakeste suurust vähendada. Kuulveskis saab läbi viia nii nn. märgsünteesi kui ka kuivsünteesi. Erinevates teadustöödes on uuritud planetaarses kuulveskis jahvatamise mõju sünteesitava

katalüsaatormaterjali ORRi aktiivsusele ning on leitud, et kuulveski kasutamine sünteesil vähendab süsinikalusmaterjali osakeste suurust ning edasisel mitteväärismetallkatalüsaatori sünteesil saadakse väga hea ORRi aktiivsusega materjal. [21,22,24,28,42,44]

Pöörleva ketaselektroodi meetod

Pöörleva ketaselektroodi meetod on laialdaselt levinud uurimismeetod, mida kasutatakse ka hapniku redutseerumisreaktsiooni uurimiseks. Ketaselektrood on silindrilise ehitusega ja koosneb elektrodist ning dielektrilisest ümbrisest, milleks on tavaliselt teflon. Elektroodiks on klaassüsinik, grafiit, plaatina või kuld. [45-47]

Elektroodi ots on sukeldatud elektrolüüdi lahusesse ning elektrood on pandud pöörlema ümber oma telje, mille toime hakkab lahus liikuma. Joonisel 2 on toodud lahuse liikumine ketaselektroodi pöörlemisel. [50] Ketaselektroodi pöörlemise tulemusena tõmmatakse lahust elektroodi pinnale ning tsentrifugaaljõudude toimele paisatakse eemale. Lahuse voolamiskiirus on seda suurem, mida kaugemal on lahus elektroodi pinnast. Kaugusel δ_o (cm) muutub voolamiskiirus konstantseks ja seda kaugust nimetatakse difusioonikihi paksuseks. [1,45,48]



Joonis 2. Lahuse liikumine ketaselektroodi pöörlemisel. a: elektrolüüdi lahuse voog, b: elektrood, c: elektroodi ümbris, d: elektroodi liikumise suund [50]

Difusiooni osakaal suureneb elektroodi pinna läheduses ning hapniku kontsentratsioon väheneb. Baseerudes Faraday seadusele saab avaldada difusioonivoolutiheduse järgnevalt:

$$j = n \times F \times D_o \frac{c_o^0 - c_o^s}{\delta_o} \quad (10)$$

kus n üleminevate elektronide arv, F Faraday konstant ($C \text{ mol}^{-1}$), D_o hapniku difusioonikoefitsient ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), c_o^0 hapniku kontsentratsioon elektrolüüdi lahuses (mol cm^{-3}), c_o^s hapniku kontsentratsioon elektroodi pinnal (mol cm^{-3}) ning δ_o on difusioonikihi paksus (cm). [1,46,49]

Kui hapniku kontsentratsioon läheneb elektroodi pinnal nullile, siis difusioonivoolutihedus saavutab maksimaalse väärtuse. Seda nimetatakse piiriliseks difusioonivoolutiheduseks, j_d ning selle saab avaldada järgnevalt [1,49]:

$$j_d = n \times F \times D_o \frac{c_o^0}{\delta_o} \quad (11)$$

Empiirilise seose piirilise difusioonivoolutiheduse ja pöörlemiskiiruse vahel annab Levichi võrrand [1,49,51]:

$$j_d = 0,62 \times n \times F \times D_o^{2/3} \times \omega^{1/2} \times \vartheta^{-1/6} \times c_o^0 \quad (12)$$

millest saame avaldada B ehk Levichi konstandi [1,49,51]:

$$B = 0,62 \times n \times F \times D_o^{2/3} \times \vartheta^{-1/6} \times c_o^0 \quad (13)$$

mille põhjal saame lihtsustada võrrandit (12):

$$j_d = B \times \omega^{1/2} \quad (14)$$

millest järeldub, et piiriline difusioonivoolutihedus on lineaarses sõltuvuses pöörlemiskiiruse ruutjuurest. [1,49,51]

Kui on tegemist kiire massiülekanedega ning reaktsiooni kiirust limiteerivaks etapiks on laenguülekande protsess, siis saame me summaarset voolutihedust kirjeldada Koutecky-Levichi võrrandiga [1,49,51]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B \times \omega^{1/2}} \quad (15)$$

kus j on summaarne voolutihedus ja j_k on kineetiline voolutihedus, mis on avaldatav järgnevalt:

$$j_k = n \times F \times k \times c_o^0 \quad (16)$$

kus k on heterogeense laenguülekande protsessi kiiruskonstant (cm s^{-1}). [1,49,51]

Potentsiaali (E) ja kineetilise voolutiheduse logaritmi ($\log j_k$) sõltuvuste lineaarset ala nimetatakse Tafeli alaks, millest leitava Tafeli tõusu kaudu saab iseloomustada reaktsiooni mehhanismi. Tafeli tõusu kaudu saab leida ka erinevaid kineetilisi parameetreid. [46,52]

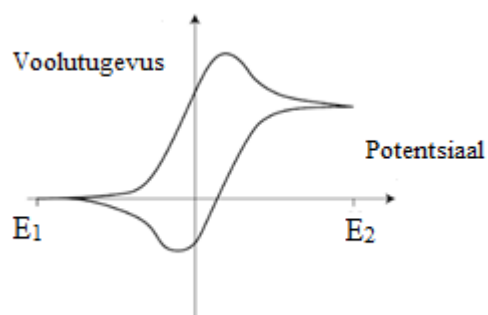
Lisaks kasutatakse ORRi kineetika iseloomustamiseks poollainepotentsiaali ($E_{1/2}$) väärtust, mis on elektroodi potentsiaal, millel voolutiheduse väärtus saab võrdseks poolega piirilise

difusioonivoolutiheduse väärtusest (j_d). Mida positiivsem on $E_{1/2}$, seda aktiivsem on katalüsaator ORRi suhtes. [46]

Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria on laialdaselt kasutatav elektrokeemiline uurimismeetod, mis annab informatsiooni keemiliste süsteemide kineetika ning termodünaamika kohta. Tööelektroodile rakendatakse potentsiaal, mida muudetakse ajas. Töö- ja võrdluselektroodi vahel mõõdetakse pinge ning töö- ja abielektroodi vahel mõõdetakse voolutugevus. [52]

Joonisel 3 on toodud voltamperogramm. [52] Esmalt rakendatakse potentsiaal E_1 , mis üldjuhul valitakse selliselt, et uuritav aine ei redutseeruks ega oksüdeeruks, seejärel muudetakse potentsiaal lineaarselt E_2 -ks ning seejärel algpotentsiaali E_1 -ni. Sellise mõõtmise tulemusel saadakse voltamperogramm. Voolutugevus anoodil kasvab, kuni produkti kontsentratsioon elektroodi pinnal hakkab lähenema nullile, seejärel hakkab voolutugevus kahanema ning tekib piik. Pöörduva protsessi korral tekib katoodil toimuva reaktsiooni tulemusena piik, mis sarnaneb kujult anoodil toimunud reaktsiooni piigiga. [47,52,53]



Joonis 3. Voltamperogramm [52]

Randles-Ševčíki võrrandiga saab avaldada voolutiheduse väärtuse piigi potentsiaalil (j_p) pöörduva protsessi korral:

$$j_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} D_O^{1/2} c_O^0 v^{1/2} \quad (17)$$

kus n on reaktsioonis üleminevate elektronide arv, D_O on uuritava aine difusioonikoefitsient ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), c_O^0 on uuritava aine kontsentratsioon (mol cm^{-3}) ning v on elektroodi potentsiaali laotuskiirus (V s^{-1}). Sellest võrrandist saab teha järelduse, et tegemist on difusioonilimeeritud protsessiga, kuna piigi potentsiaali voolutihedus ning laotuskiiruse ruutjuur on võrdelises sõltuvuses. [52]

Eksperimentaalne osa

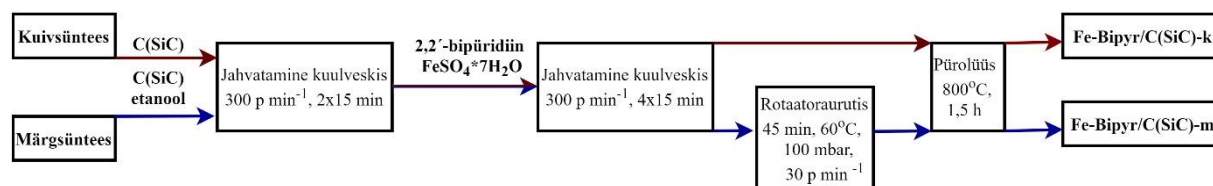
Süsiniku süntees ja järelaktiveerimine

Ränikarbiid (SiC, 98,5%, 320 grit powder, Alfa Aesar) asetati kvartsalusel reaktorisse ning kloreeriti (AGA, 99,9%) temperatuuril 1100 °C. Cl₂ voolamiskiirus oli 100 ml min⁻¹. Gaasilised kõrvalproduktid eemaldati argoonivooluga. Tekkinud produkti töödeldi vesinikuga 1,5 tunni jooksul 900 °C juures, et eemaldada klooriühendite jäägid ning hapniku sisaldavad funktsionaalrühmad saamaks võimalikult puhas süsinik. [30] Antud sünteesitud süsinikku tähistatakse töös C(SiC).

Saadud süsinikmaterjali järelaktiveeriti süsinikdioksiidiga kolm, kuus ja üheksa tundi saades kokku neli erineva poorsusega süsinikku (arvestatud ka sünteesitud mitteaktiveeritud süsinik). Aktiveerimine toimus temperatuuril 950 °C ja CO₂ voolamiskiirus oli 50 ml min⁻¹. Peale aktiveerimist töödeldi süsinikmaterjale vesinikuga 1 tunni jooksul 900 °C juures. [30] Järelaktiveeritud süsinikke tähistatakse töös vastavalt C(SiC)3h, C(SiC)6h ning C(SiC)9h.

Fe-N/C materjalide süntees

Töös sünteesiti kaks Fe-N/C materjali kasutades samu lähteaineid, aga erinevat töötlust (nn. märg- vs kuivsyntees). Materjalide sünteesiskeem on toodud joonisel 4.



Joonis 4. Fe-N/C materjalide sünteesiskeem

Fe-N/C materjali süntees kuivmeetodil:

- 1) Sünteesiks kaaluti süsinikalusmaterjali C(SiC) (Tabel 1)
- 2) C(SiC) asetati planetaarsesse kuulveskisse Fritsch Pulverisette 6 (kasutati viit 20 mm läbimõõduga ZrO₂ kuuli) ja süsinikku jahvatati kiirusega 300 p min⁻¹ 15 minutit päripäeva ning 15 minutit vastupäeva.

- 3) Kaaluti vastav kogus 2,2'-bipüridiini ning $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, et N:Fe moolsuhe oleks 2:1 ja Fe kogus katalüsaatoris 5% (massi järgi).
- 4) Kaalutud 2,2'-bipüridiin ning $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ lisati samuti planetaarsesse kuulveskisse ning jahvatati kiirusega 300 p min^{-1} 15 minuti kaupa 4 korda vastavalt päri- ning vastupäeva.
- 5) Saadud materjal asetati kvartsalusele, kaaluti ning asetati kvartstorusse toruahju, kust suunati 40 minuti jooksul läbi Ar (200 ml/min). Seejärel kuumutati materjali temperatuuri 800°C juures 1,5 h.
- 6) Materjal jäeti üleöö toruahju jahtuma ning järgmisel päeval kaaluti sünteesitud materjal.
- 7) Saadud materjali saagis oli 72,5 %.

Kuivalt sünteesitud katalüsaatorit tähistatakse käesolevas töös Fe-Bipyr/C(SiC)-k.

Fe-N/C materjali märgsüntees:

- 1) Sünteesiks kaaluti C(SiC). Süsinikule lisati 10 ml etanooli.
- 2) Jahvatati kuulveskis 300 p min^{-1} 2 korda 15 minutit vastavalt päri- ning vastupäeva.
- 3) Kaaluti vastav kogus 2,2'-bipüridiini ning $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
- 4) Kaalutud 2,2'-bipüridiin ning $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ lisati planetaarsesse kuulveskisse ja jahvatati kiirusega 300 p min^{-1} 4 korda 15 minutit kordamööda päri- ning vastupäeva.
- 5) Peale jahvatamist kanti materjal üle ümarkolbi. Kolb asetati rotaatoraurusti külge (Buchi® Rotavapor® R-215), mis oli ühendatud vaakumpumbaga (Buchi® Vacuum Controller V-855). Roteeriti 45 minutit 100 mbar juures, temperatuuril 60°C ning pöörlemiskiirusel 30 p min^{-1} .
- 6) Peale etanooli aurustumist lasti materjalil öö läbi kuivada ning järgmisel päeval kanti see kvartsalusele.
- 7) Kvartsalusel materjal pandi toruahju, kust suunati 40 minuti jooksul läbi Ar (200 ml/min). Seejärel pürolüüsiti 1,5 h temperatuuril 800°C .
- 8) Materjal jäeti toruahju jahtuma ning järgmisel päeval kaaluti.
- 9) Saadud materjali saagis oli 74,7 %.

Saadud katalüsaatorit tähistatakse töös Fe-Bipyr/C(SiC)-m.

Tabel 1. Sünteesiks vajalikud lähtematerjalid ning saagis

Aine nimetus	Fe-Bipyr/C(SiC)-k mass (mg)	Fe-Bipyr/C(SiC)-m mass (mg)
C(SiC)	294,6	299,3
Etanool	-	7900
2,2'-bipüridiin	83,7	86,9
FeSO ₄ *7H ₂ O	70,1	75,1
Materjali hulk pärast pürolüüsi	275,1	382,5
Saagis	72,5 %	74,7 %

Eksperimendi ettevalmistus

Eksperimendi ettevalmistus toimus etapiviisiliselt:

- 1) Esiteks valmistati pulbrilisest katalüsaatorist nn. tint lisades uuritavale materjalile Nafion[®] 117 lahust (Sigma-Aldrich, Aldrich Chemistry, 5%), isopropanooli (Sigma-Aldrich, 99,0 %) ning Milli-Q⁺ vett. Valmistatud tinti segati jääga jahutatud ultrahelivannis ligikaudu tund aega. [7]
- 2) Mõõtmisteks kasutatavad klaassüsinikelektroodid poleeriti alumiiniumoksiidi pulbrist valmistatud suspensiooniga (MicroPolish[™] Alumina 0,3 µm, Buehler). Poleeritud elektroodid loputati korduvalt Milli-Q⁺ veega ning puhastati täiendavalt ultrahelivannis. Puhastatud kuivadele elektroodidele kanti 9 µl eelnevalt valmistatud tinti ning lasti kuivada toatemperatuuril (22 °C). [7] Antud meetodil kaeti 4 elektroodi. Katalüsaatori kogus elektroodil oli 1,4 mg cm⁻².
- 3) Katseks vajalike klaasnõude ja katseraku puhastamiseks kuumutati väävelhape (Sigma-Aldrich, 95,0-97,0%) temperatuurini 80 °C ning lisati vesinikperoksiidi (Sigma-Aldrich, puriss. p.a., ACS reagent, 30%). Nõud täideti kuumutatud happega ning lasti tund aega seista ja jahtuda. Seejärel loputati kõik nõud esmalt demineraliseeritud veega ning seejärel Milli-Q⁺ veega. Puhastatud mõõterakk täideti Milli-Q⁺ veega, suleti korgiga ning jäeti katse alguseni seisma. Ülejäänud nõud asetati kuivatuskappi.
- 4) Enne katse algust valmistati foonelektrolüüdi lahus Milli-Q⁺ veest ning kaaliumhüdrosiidist (Potassium Hydroxide, Sigma-Aldrich, 99,99%).

Mõõtmismetoodika

Mõõtmised viidi läbi viiekaelalises mõõterakus 0,1 M KOH lahuses (joonis 5) kasutades kolmeelektroodset süsteemi. Tööelektroodina kasutati katalüsaatortindiga kaetud klaassüsinikelektroodi ja abielektroodiks oli suure pindalaga plaatinavõrk. Võrdluselektroodina kasutati Hg/HgO/0,1 M KOH elektroodi ($E = 0,939$ V vs RHE), mis ühendati rakuga kasutades Luggini kapillaari. [7,32]



Joonis 5. Mõõteseade

Eelnevalt pestud mõõterakk loputati valmistatud elektrolüüdi lahusega (0,1 M KOH). Seejärel täideti mõõterakk ning Luggini kapillaar 0,1 M KOH lahusega. Mõõterakk ühendati gaasivoolutoru ning mõõteseadmetega (Pine rotaatori (Pine Instrumental Company) ning Gamry Reference 600TM (Gamry Instruments) potentsiostaadiga). Rakus olevat elektrolüüdi lahust küllastati argooniga (Linde AGA, 99,9999%) ning tsükleeriti potentsiaalivahemikus 0,31 V – -0,75 V vs Hg/HgO/0,1 M KOH laotuskiirusel 10 mV s^{-1} ja pöörlemiskiirusel 800 p min^{-1} kuni voolutiheduse väärtuste stabiliseerumiseni. Sama protseduur viidi läbi ka hapnikuga (Linde AGA, 99,9999%) küllastatud süsteemis. Kahte eelnevat protseduuri korrati.

Elektrokeemilised mõõtmised teostati vaheldumisi hapnikuga küllastatud ning argooniga küllastatud 0,1 M KOH vesilahuses.

RDE mõõtmised teostati erinevatel pöörlemiskiirustel (0, 500, 800, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 p min^{-1}) laotuskiirusel 10 mV s^{-1} potentsiaalivahemikus 0,31 V – -0,75 V vs Hg/HgO/0,1 M KOH. [7,32]

Tsüklilise voltamperomeetria korral mõõdeti voltamperogrammid erinevatel elektroodi potentsiaali laotuskiirustel (5, 10, 20, 30, 50, 70, 100, 150 ja 200 mV s^{-1}) seisval elektroodil (pöörlemiskiirusel 0 p min^{-1}). [7,32]

Tsükleerimiste käigus teostati impedantsspektroskoopia mõõtmised, millega määrati lahusekihi takistus. [7,32]

Katsed viidi läbi kasutades Gamry Instruments Framework programmi. Katsete reprodutseeritavuse kontrollimiseks teostati mõõtmised kasutades nelja elektroodi. Töös esitatud andmed on keskmistatud ja katsevigade on ~5%.

Skaneeriv elektronmikroskoopia

Sünteesitud Fe-N/C materjalide pinnamorfoloogia ning koostise uurimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM) koos energiadiispersiivse röntgenspektroskoobi (EDS). Kõrge energiaga elektronid moodustavad fokuseeritud kiire, mis skaneerib järk-järgult uuritavat proovi. Elektronide vastasmõjul uuritava prooviga saadakse erinevaid signaale, mille abil on võimalik luua kujutis. SEM on suure lahutusvõimega ning sellega saab uurida osakesi suurusjärgus ~1 nm. Saadud kujutise abil on võimalik iseloomustada pinnamorfoloogiat (sh. poorsust, osakeste suurust). [54,55]

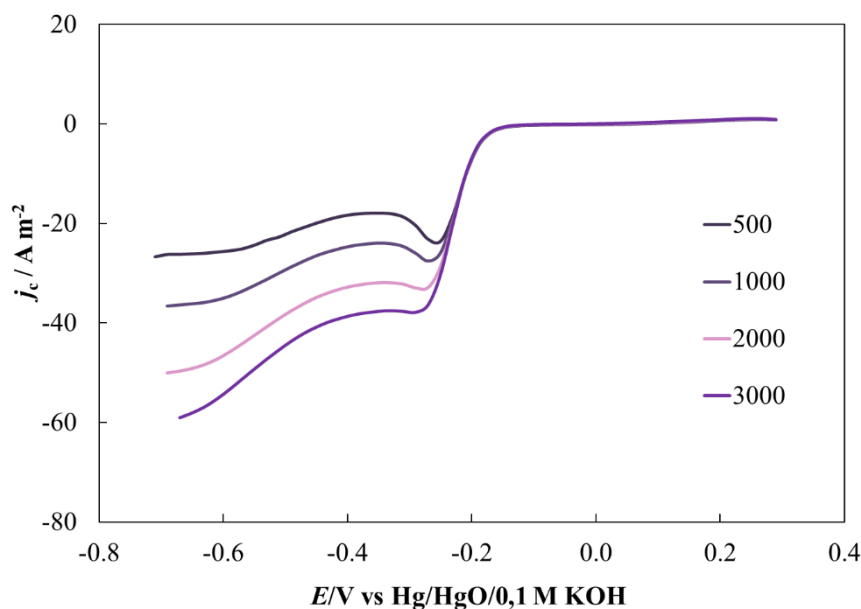
SEM-EDS-i kasutades saab uurida proovi elementkoostist tagasihajunud röntgenkiirguse abil. Uuritavale proovile suunatud elektronikiire tõttu toimub aatomite sisekihi elektronide ergastumine, mis relakseerudes kiirgavad röntgenkiirgust, andes informatsiooni proovi koostise kohta. [54]

Käesolevas töös analüüsiti Fe-N/C materjale kõrglahutus-skaneeriva elektronmikroskoobiga (Zeiss Merlin), mis oli varustatud EDS süsteemiga (Bruker EDX-XFlash[®]). Proovid kanti süsinikeibile ning kaeti väga õhukese Au/Pd kihiga (0.5nm). Proovide pinnamorfoloogia uurimiseks rakendati tööpinget 2 kV ning SEM-EDS analüüsiks pinget 8 kV.

Tulemused ja arutelu

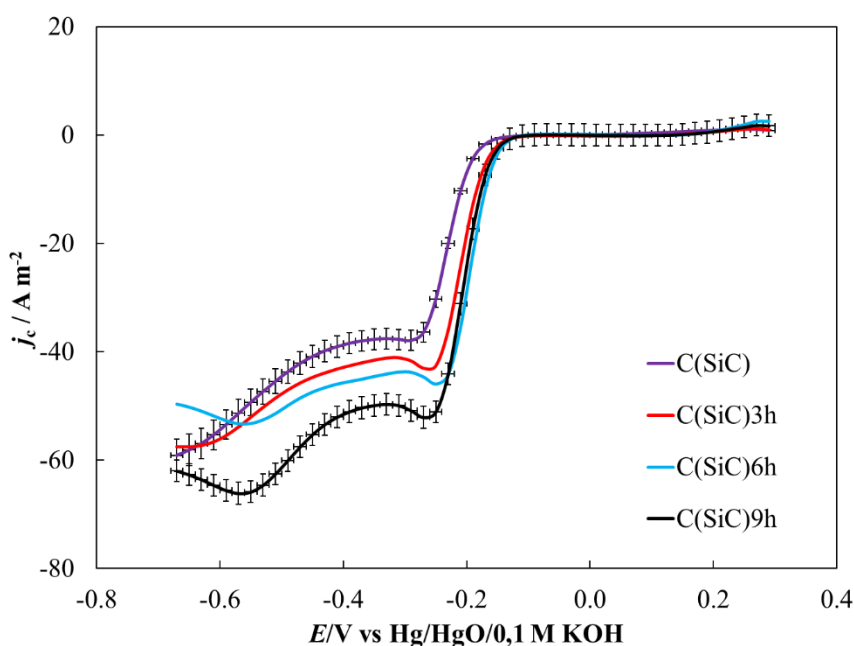
Hapniku redutseerumine süsinikmaterjalidel

Esmalt uuriti pöörleva ketaselektroodi meetodil hapniku redutseerimist erineva järelaktiveerimisajaga süsinikel 0,1 M KOH lahuses. Graafikud ja tabelites toodud andmed on saadud kasutades mõõtmiste keskmistatud tulemusi ning kõik voolutiheduste väärtused on parandatud argooniga küllastatud lahuse ehk nn. foonivoolu väärtustega ning oomilise pingelangusega ($R_{el} = 37 \Omega$), mis mõõdeti impedantsspektroopilisel meetodil. Joonisel 6 on toodud voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalilt C(SiC) materjalil erinevatel pöörlemiskiirustel. Elektroodi potentsiaalide alas $E > -0,20$ V ei sõltu voolutihedus elektroodi pöörlemiskiirusest ja limiteerivaks staadiumiks on laenguülekanne. [47,56] Segakineetika alas on limiteerivateks etappideks nii difusioon kui ka laenguülekanne. Difusioonilimeeritud ala pole antud materjali korral korrektselt välja kujunenud. Elektroodi potentsiaalide alas $E < -0,30$ V sõltub voolutihedus elektroodi pöörlemiskiirusest ja ka elektroodi potentsiaalilt.



Joonis 6. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalilt O₂-ga küllastatud 0,1 M KOH lahuses C(SiC) materjalil erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel (p min⁻¹) (toodud joonisel).

Joonisele 7 on koondatud voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalist pöörlemiskiirusel 3000 p min^{-1} ja laotuskiirusel 10 mV s^{-1} kõigi nelja süsinikmaterjali korral. Laenguülekande ($E > -0,11 \text{ V}$) ja segakineetika alas ($E = -0,30 \text{ V} - -0,11 \text{ V}$) voolutiheduse absoluutväärtus ei sõltu oluliselt süsinikmaterjalide järelaktiveerimise ajast. Tabelis 2 on toodud lainealguspotsentiaali ehk E_{on} väärtused ($j_c = -1 \text{ A m}^{-2}$ korral) ning on näha, et järelaktiveerimata süsiniku E_{on} on 20-30 mV võrra negatiivsem järelaktiveeritud süsinikmaterjalide lainealguspotsentiaalist. Kui võrrelda uuritud materjalide poollainepotsentiaali ($E_{1/2}$) väärtuseid (tabel 2) selgub, et aktiveerimata C(SiC) on veidi vähem aktiivne ORRi suhtes kui CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikud, kuid järelaktiveerimisaja pikendamine ei muuda oluliselt saadud materjali ORRi aktiivsust. Varasemalt on saadud molübdeenkarbiidist sünteesitud süsinikmaterjali korral sarnane $E_{1/2}$ väärtus ($E_{1/2} = -0,20 \text{ V vs Hg/HgO/0,1M KOH}$). [32] Nn. difusioonlimiteeritud alas ($E < -0,30 \text{ V}$) ei teki selgelt eristatavat difusioonivooluplatood, mis võib viidata sellele, et osaliselt on tegemist veel segakineetika alaga ning voolutihedus sõltub mingil määral ka elektroodi potentsiaalist.

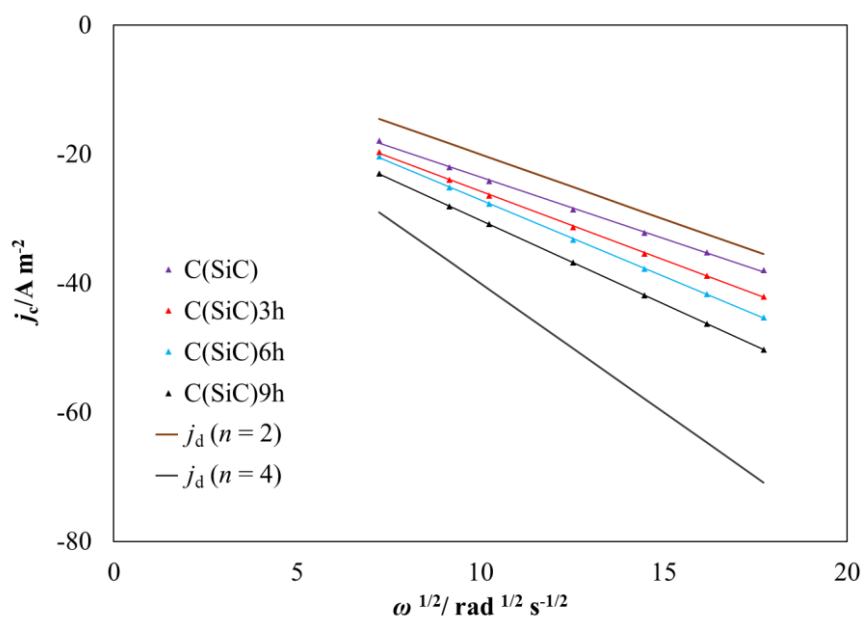


Joonis 7. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalist erineva aktiveerimisajaga süsinikmaterjalidel O₂-ga küllastatud 0,1 M KOH lahuses pöörlemiskiirusel 3000 p min^{-1}

Tabel 2. Lainealguspotentsiaali (E_{on}) ja poollainepotentsiaali ($E_{1/2}$) ($\omega = 3000 \text{ p min}^{-1}$) ning Tafeli tõusu väärtused uuritud süsinikmaterjalidel

Süsinik-materjal	E_{on} (V vs Hg/HgO/0,1 M KOH)	$E_{1/2}$ (V vs Hg/HgO/0,1 M KOH)	Tafeli tõus (mV dec ⁻¹)
C(SiC)	$-0,15 \pm 0,01$	$-0,23 \pm 0,01$	-53 ± 2
C(SiC)3h	$-0,13 \pm 0,01$	$-0,20 \pm 0,01$	-47 ± 2
C(SiC)6h	$-0,12 \pm 0,01$	$-0,19 \pm 0,01$	-43 ± 2
C(SiC)9h	$-0,13 \pm 0,01$	$-0,20 \pm 0,01$	-46 ± 2

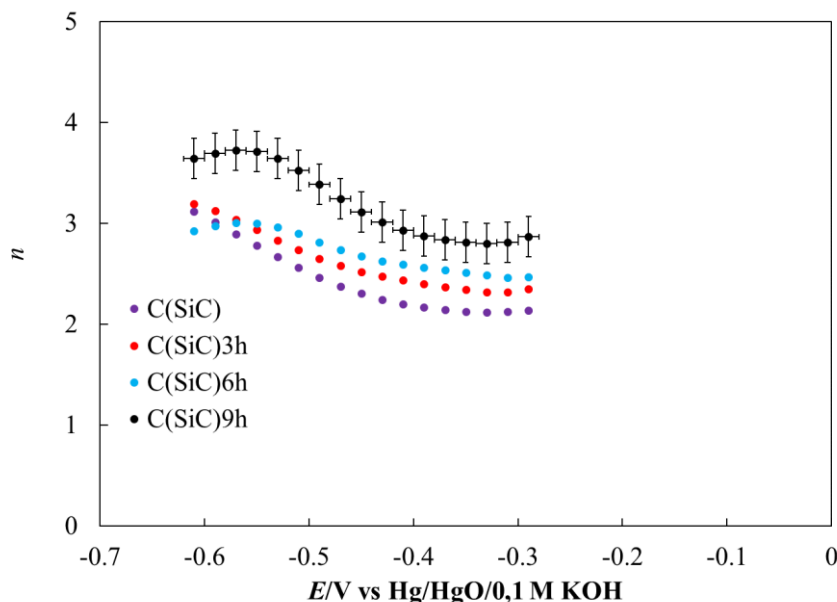
Kõikidele uuritavatele süsinikmaterjalidele konstrueeriti Levichi sõltuvused elektroodi potentsiaalil $-0,37 \text{ V vs Hg/HgO/0,1 M KOH}$ (joonis 8). Arvutati teoreetilised difusioonivoolu sõltuvused (j_d) üleminevate elektronide 2 ning 4 korral kasutades Levichi valemit (võrrand (12)) ning järgnevaid arvvaartusi: $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ [57], $D_0 = 1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [16], $C_0 = 1,13 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ [16], $\vartheta = 0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [57]. Vastavalt joonisele 8 võib järeldada, et antud potentsiaalil toimub ka vesinikperoksiidiooni redutseerumine hüdroksiidiooniks, sest kõikide materjalide korral ületavad voolutiheduse väärtused teoreetiliselt leitud $n=2$ sõltuvust.



Joonis 8. Levichi sõltuvused potentsiaalil $-0,37 \text{ V vs Hg/HgO/0,1 M KOH}$ erinevate süsinikmaterjalide korral ning teoreetilised sõltuvused üleminevate elektronide arvu $n=2$ ja $n=4$ korral

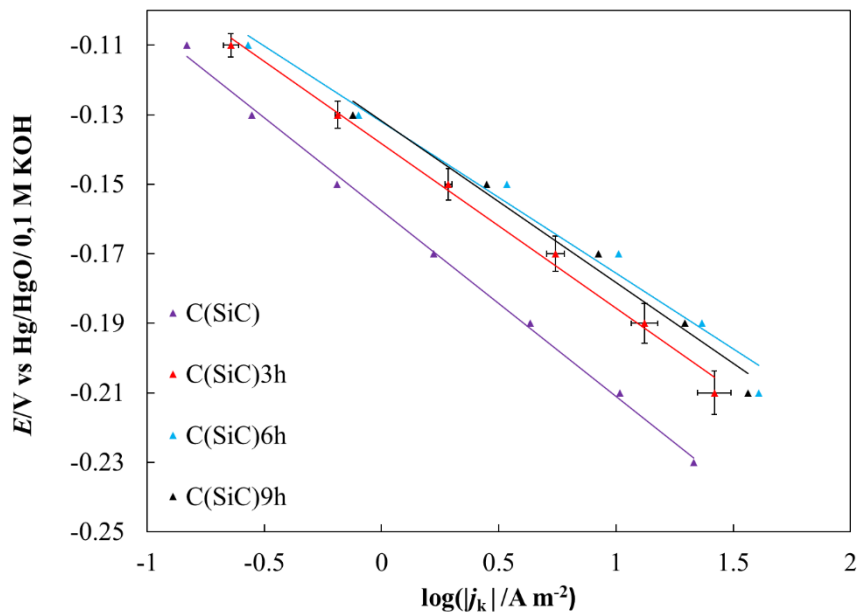
Kasutades Levichi valemit (12) ning eelpool toodud arvvaartusi arvutati üleminevate elektronide arv erinevatel elektroodi potentsiaalidel (joonis 9). Joonis 9 põhjal võib väita, et uuritud süsinikmaterjalidel toimub lisaks 2-elektronsele hapniku redutseerumisreaktsioonile

ka 2+2 reaktsioon, sest kõikidel süsinikmaterjalidel on üleminevate elektronide arv $2,1 < n < 3,6$. Saadud tulemus on heas kooskõlas kirjanduses toodud n väärtustega poorsete karbiididest sünteesitud süsinikmaterjalide korral. [7,32,43]



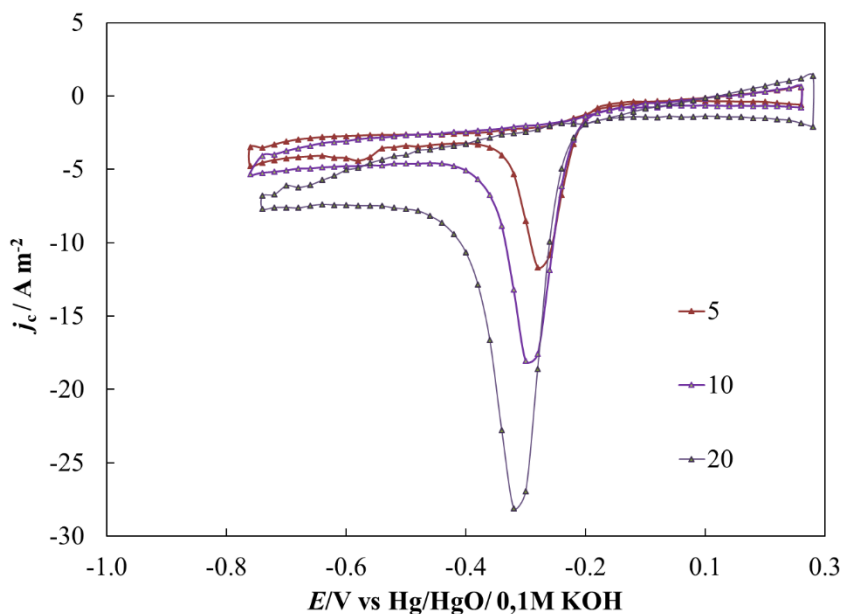
Joonis 9. Üleminevate elektronide arvu sõltuvus elektroodi potentsiaalst erinevate süsinikmaterjalide korral

Koostati Koutecky-Levichi sõltuvused ning nende vabaliikmetest konstrueeriti E , $\log(|j_k|)$ ehk nn. Tafeli sõltuvused kõikidele uuritud süsinikmaterjalidele. Elektroodi potentsiaalide vahemikus ($E = -0,21 \text{ V} - -0,11 \text{ V}$) osutusid Tafeli sõltuvused (joonis 10) lineaarseteks ning saadud Tafeli tõusu väärtused on toodud tabelis 2. Kirjanduses on toodud, et kui Tafeli tõusu väärtuseks on -60 mV dec^{-1} , viitab see asjaolule, et reaktsiooni määravaks etapiks on kaheelektronne üleminek ning kui tõus on -120 mV dec^{-1} limiteerib reaktsiooni esimese elektroni üleminek. [38] Lämmastikuga dopeeritud karbiidset päritolu materjalil on saadud Tafeli tõusu väärtuseks -56 mV dec^{-1} , mis sarnaneb antud töös uuritud materjalide Tafeli tõusu väärtustega. [34]



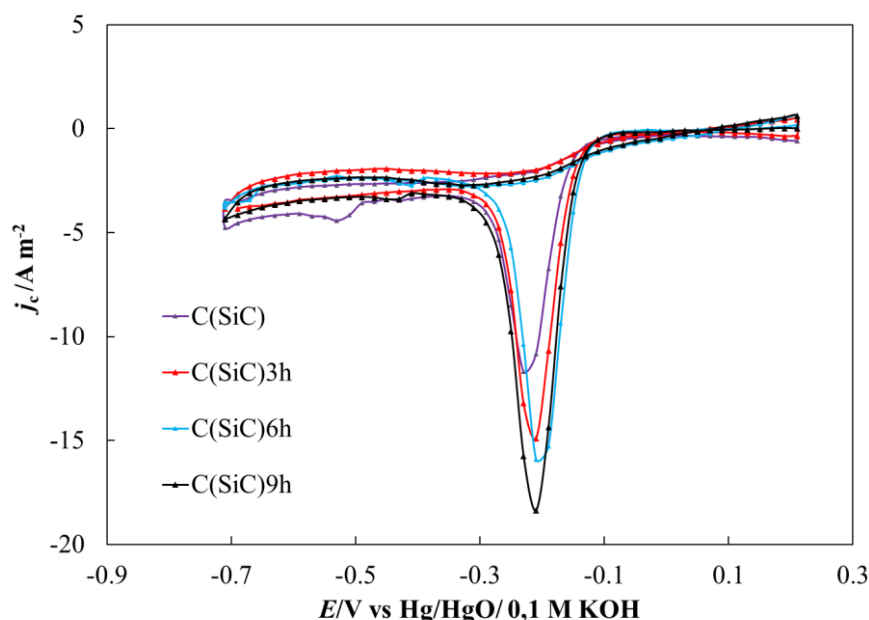
Joonis 10. Tafeli sõltuvused erineva järelaktiveerimisajaga süsinikmaterjalide korral.

Kõikidele süsinikmaterjalidele teostati ka tsüklilise voltamperomeetria mõõtmised erinevatel elektroodi potentsiaali laotuskiirustel vastavalt argooni või hapnikuga küllastatud keskkonnas. Jooniselt 11 on näha, et katoodsuunalisel elektroodi potentsiaali laotusel ORRi voolutiheduse (j_p) absoluutväärtus piigi potentsiaalil (E_{pk}) kasvas ning piigi laius suurenes laotuskiiruse suurenedes. CV mõõtmised teostati ka teistele süsinikmaterjalidele ning sarnaselt C(SiC) materjalile laotuskiiruse suurenedes suurenes nii j_p absoluutväärtus kui piigi laius.



Joonis 11. Foonivooludega parandatud hapniku redutseerumise voltamperogrammid süsinikmaterjalidel erinevatel elektroodi potentsiaali laotuskiirustel (mV s^{-1}) 0,1 M KOH lahuses (toodud joonisel)

Joonisel 12 on toodud kõikide uuritud süsinikmaterjalide foonivooluga parandatud tsüklilised voltamperogrammid elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 5 mV s^{-1} . Antud joonise põhjal võib väita, et süsinikmaterjali aktiveerimisaja pikenedes voolutiheduse absoluutväärtus piigi potentsiaalil (j_p) veidi suureneb, kuid piigi potentsiaali (E_{pk}) väärtus oluliselt ei muutu süsiniku aktiveerimisel (tabel 3).



Joonis 12. Foonivooludega parandatud hapniku redutseerumise voltamperogrammid elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 5 mV s^{-1} erinevate süsinikmaterjalide korral 0,1M KOH lahuses (toodud joonisel).

Tabel 3. Hapniku redutseerumise voolutiheduste piikide (j_p) ja piigipotentsiaali väärtused (E_{pk}) süsinikmaterjalide korral elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 5 mV s^{-1}

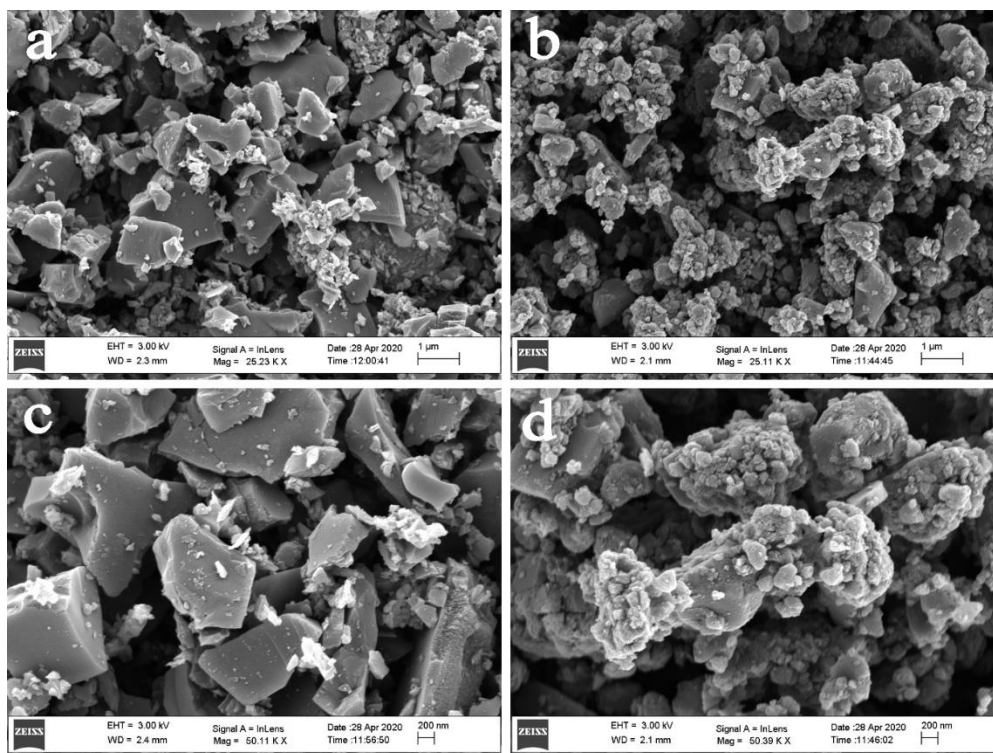
Süsinikmaterjal	j_p (A m^{-2})	E_{pk} (V vs Hg/HgO/0,1 M KOH)
C(SiC)	$-11,7 \pm 0,4$	$-0,22 \pm 0,01$
C(SiC)3h	$-14,9 \pm 0,4$	$-0,21 \pm 0,01$
C(SiC)6h	$-16,2 \pm 0,4$	$-0,20 \pm 0,01$
C(SiC)9h	$-18,4 \pm 0,4$	$-0,21 \pm 0,01$

Tee jt. [33] leidsid, et 8 tundi järelaktiveeritud karbiidset päritolu süsinikmaterjali eripind suurenes peaaegu kaks korda võrreldes järelaktiveerimata materjaliga. Seega võib piikide voolutiheduste absoluutväärtuste suurenemine olla tingitud süsinikmaterjalide eripinna suurenemisest (mis võib suurendada reaktsioonitsentrite arvu) ja ka parematest massitranspordi tingimustest.

Tuginedes pöörleva ketaselektroodi ja tsüklilise voltamperomeetia mõõtmiste tulemustele võib väita, et süsinikmaterjali järelaktiveerimise aeg ei suurenda oluliselt ORRi aktiivsust. Võttes arvesse järelaktiveerimisele kuluvat aega ning ressursi, otsustati raua ja lämmastikuga modifitseerimiseks valida süsinikalusmaterjaliks aktiveerimata süsinikmaterjal ehk C(SiC).

Fe-N/C materjalide füüsikaline karakteriseerimine

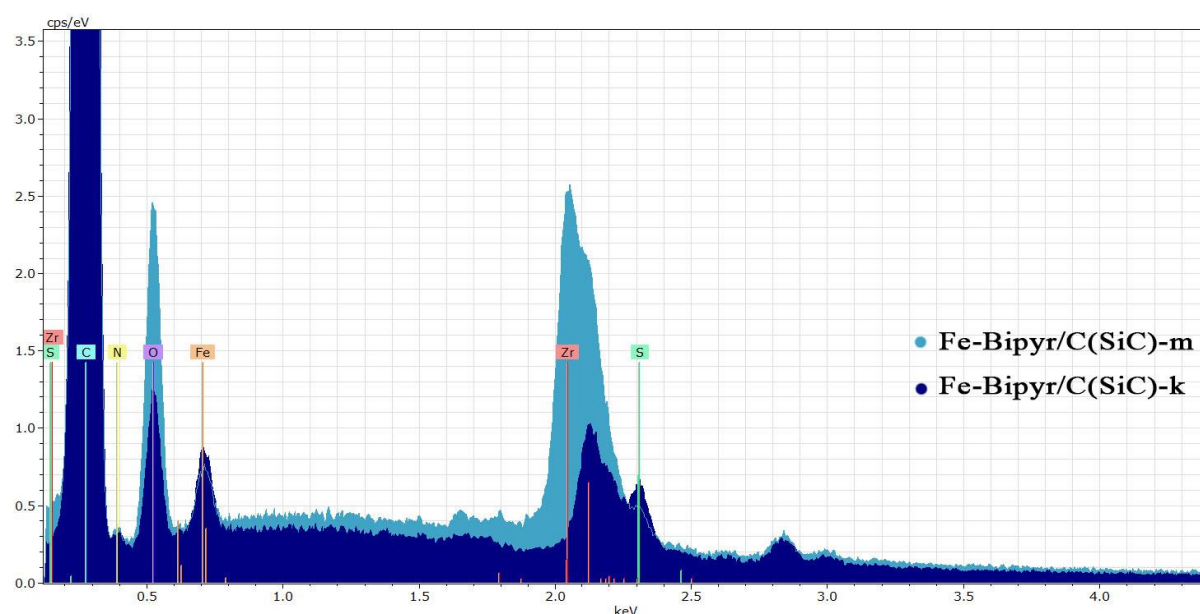
Joonisel 13 toodud märg- ning kuivsünteesitud Fe-N/C materjalide SEM piltidelt on näha, et mõlemad materjalid on väga poorsed ja mittehomoogeensed. Mõlemad materjalid koosnevad erineva suurusega süsinikosakestest. Fe-Bipyr/C(SiC)-m materjali süsinikosakeste mõõtmed (joonis 13 a,c) on väga sarnased kasutatava alussüsiniku mõõtmetega. [30] Kuivsünteesi käigus on süsiniku osakesed mehhaanilise töötlemise tagajärjel kokku paakunud suurematele süsinikosakestele ning moodustavad aglomeraate. (joonis 13 b,d) Selle tagajärjel on tekkinud uued, oluliselt suuremad tühimikud süsinikosakeste vahele võrreldes märgsünteesil saadud materjaliga.



Joonis 13. SEM pildid (a, c) Fe-Bipyr/C(SiC)-m ning (b,d) Fe-Bipyr/C(SiC)-k

Edasi uuriti sünteesitud materjalide elementkoostist (joonis 14, tabel 4). SEM-EDS analüüsist selgub, et mõlemad sünteesitud materjalid sisaldavad nii C, O kui ka Fe ja N. Järelikult võib

väita, et Fe-N/C materjalide süntees õnnestus. Lisaks leiti materjalidest S ja Zr. S sisaldus materjalis võib olla tingitud sünteesil kasutatavast lähteainest ning Zr sisaldus jahvatamiseks kasutatud ZrO₂ materjalist kuulide ning tiigli osakeste sattumisel sünteesitavasse ainesse. Zr sattumist sünteesitavasse materjali on tuvastatud ka teistes uurimustes. [22,42] Teppor jt. [42] tuvastasid kuivsynteesitud materjalis 0,2 % Zr. Seega tõenäoliselt toimub Zr sissejahvatamine nii kuiv- kui ka märgsynteesi käigus. Kuigi mõlema sünteesi korral kasutati planetaarses kuulveskis jahvatamist, leiti Zr seekord ainult märgsynteesitud materjalist ja oluliselt suuremas koguses (~15%). Kirjanduses on uuritud ZrO₂ mõju ORRi kineetikale ning leitud, et antud lisand ei mõjuta oluliselt katalüsaatori ORRi aktiivsust. [22]



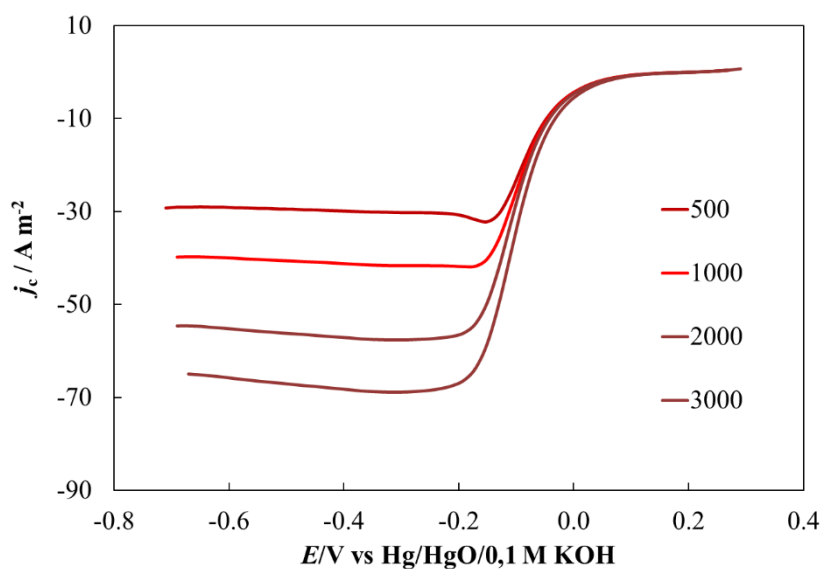
Joonis 14. Fe-N/C materjalide SEM-EDS spekter

Tabel 4. Fe-N/C materjalide elemendiline koostis massiprotsentides

Materjal	C	Fe	O	N	Zr	S
Fe-Bipyr/C(SiC)-k	86,4	4,0	4,4	3,4	-	1,8
Fe-Bipyr/C(SiC)-m	72,8	2,1	6,7	2,2	15,3	0,9

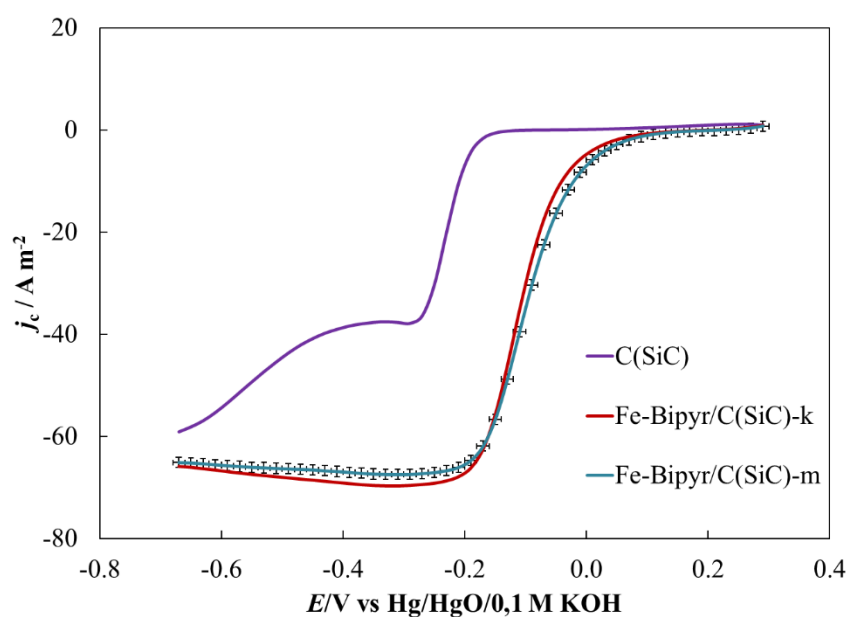
Hapniku redutseerumine Fe-N/C materjalidel

Märg- ja kuivsünteesil saadud materjalide hapniku redutseerumisreaktsiooni kineetikat 0,1M KOH lahuses võrreldi kasutades esmalt RDE meetodit. Joonisel 15 on toodud Fe-Bipyr/C(SiC)-k materjali voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalst erinevatel pöörlemiskiirustel. Polariseerimisvõrkudel on selgelt eristatavad 3 ala (laenguülekanne, segakineetika ja difusioonilimeeritud ala). Võrreldes süsinikmaterjalidega on modifitseeritud katalüsaatori korral difusioonilimeeritud alas ($E < -0,20$ V) välja kujunenud selgepiiriline nn. difusioonivooluplatoo. Samased j_c vs E -sõltuvused saadi ka Fe-Bipyr/C(SiC)-m materjali korral.



Joonis 15. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalst Fe-Bipyr/C(SiC)-k materjalil erinevatel pöörlemiskiirustel (p min^{-1}) O_2 -ga küllastatud 0,1 M KOH lahuses (toodud joonisel)

Joonisel 16 on toodud märg- ja kuivsünteesil saadud Fe-N/C materjalide ja C(SiC) voolutiheduse sõltuvus elektroodi potentsiaalist elektroodi pöörlemiskiirusel 3000 p min^{-1} ja elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s^{-1} . Potentsiaalidel $E < -0,20 \text{ V}$ on selgelt eristatav difusioonlimiteeritud ala ning tekib nn. difusioonivooluplatoo. j_c, E sõltuvustel esineva hapniku redutseerumise poollainepotentsiaali ja lainealguspotentsiaali väärtustega on võimalik iseloomustada katalüsaatori ORRi aktiivsust. Mõlema Fe-N/C materjali $E_{1/2}$ väärtused kattuvad (tabel 5) ning võrreldes algse süsinikalusmaterjaliga on $E_{1/2}$ muutus 130 mV , mis näitab, et modifitseerimine suurendab märgatavalt ORRi aktiivsust. Leitud E_{on} väärtused (tabel 5) on küll mõnevõrra erinevad, märgsünteesitud Fe-N/C materjali E_{on} on 30 mV võrra positiivsem kui kuivsünteesitud materjali E_{on} väärtus. Siiski võib väita, et mõlemad materjalid on kõrge ja võrreldava ORRi aktiivsusega. Saadud E_{on} ja $E_{1/2}$ väärtused on võrreldavad kirjanduses toodud andmetega sarnaste materjalide korral aluselises vesilahuses. [16,21,28,29] Kuna sarnane $E_{1/2}$ väärtus on saadud ka kommertsiaalse 20%Pt/C materjali korral, võib väita, et antud töös sünteesitud Fe-N/C katalüsaatorid on väga hea ORRi aktiivsusega. [40,58-60]

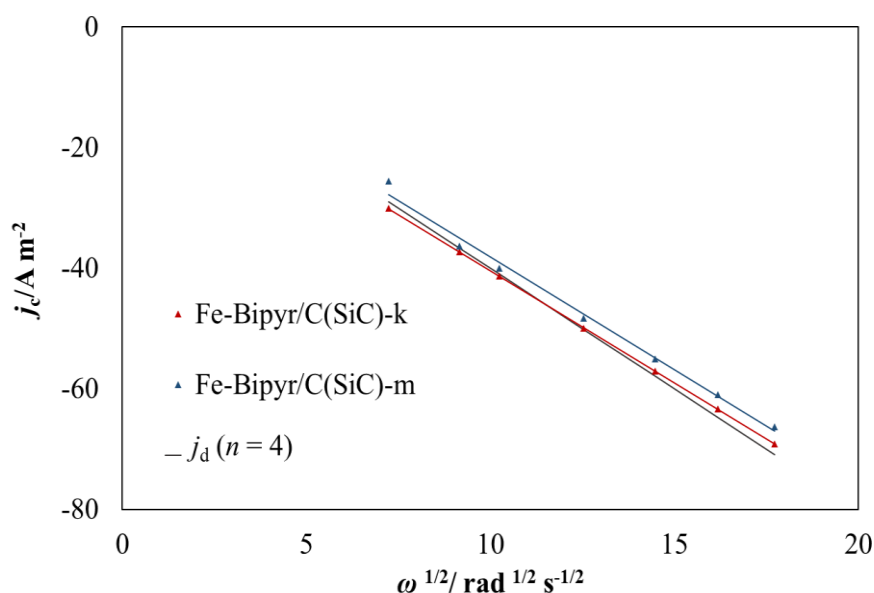


Joonis 16. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalist O_2 -ga küllastatud $0,1 \text{ M KOH}$ lahuses Fe-N/C materjalidel ning C(SiC) materjalil (toodud joonisel) pöörlemiskiirusel 3000 p min^{-1}

Tabel 5. Lainealguspotentsiaali (E_{on}), poollainepotentsiaali ($E_{1/2}$) ($\omega = 3000 \text{ p min}^{-1}$) ja Tafeli tõusu väärtused uuritud Fe-N/C materjalidel

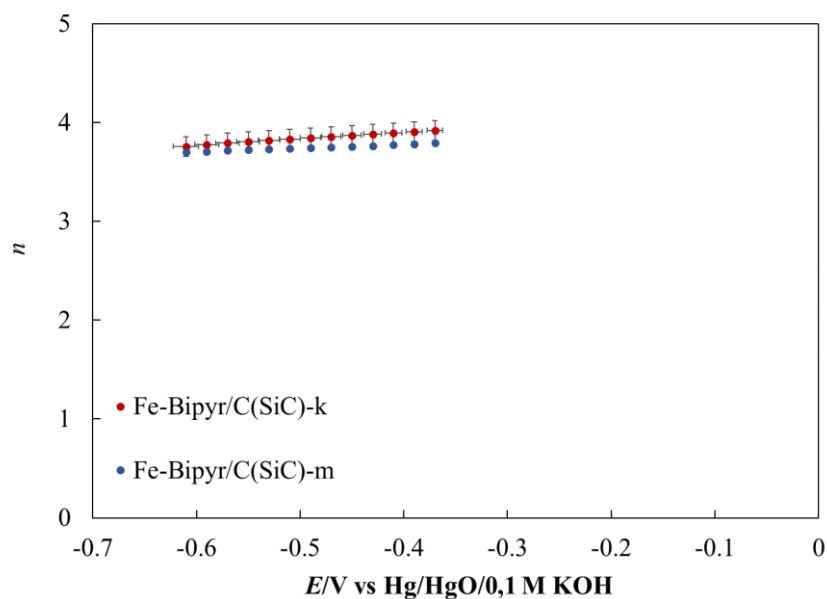
Materjal	E_{on} (V vs Hg/HgO/0,1 M KOH)	$E_{1/2}$ (V vs Hg/HgO/0,1 M KOH)	Tafeli tõus (mV dec ⁻¹)
Fe-Bipyr/C(SiC)-k	$0,10 \pm 0,01$	$-0,10 \pm 0,01$	-95 ± 1
Fe-Bipyr/C(SiC)-m	$0,07 \pm 0,01$	$-0,10 \pm 0,01$	-120 ± 1

Kasutades Levichi võrrandit (võrrand (12)) ning eelmises peatükis toodud arvvaartusi arvutati teoreetilised piirilised difusioonivoolutihedused erinevatel pöörlemiskiirustel üleminevate elektronide $n=4$ korral. Piirilise difusioonivoolutiheduse absoluutvaartuseks pöörlemiskiirusel 3000 p min^{-1} saadi $|j_d| = 71 \text{ A m}^{-2}$. Joonisel 17 on toodud mõlema materjali Levichi sõltuvused elektroodi potentsiaalil $-0,51 \text{ V vs Hg/HgO/0,1 M KOH}$ ning piirilise difusioonivoolutiheduse väärtus (j_d) $n=4$ korral.



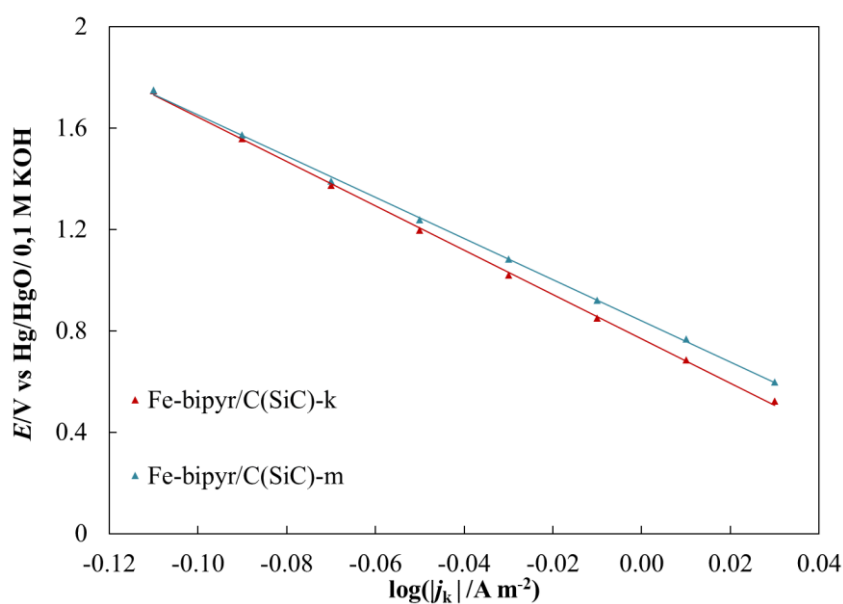
Joonis 17. Levichi sõltuvused Fe-N/C materjalidel potentsiaalil $-0,51 \text{ V}$ ja teoreetiline j_d ($n=4$)

Antud sõltuvused osutusid sirgeteks ning nende tõusu väärtustest arvutati üleminevate elektronide arv elektroodi potentsiaalide vahemikus $E = -0,61 \text{ V} - -0,21 \text{ V vs Hg/HgO/0,1 M KOH}$ (joonis 18). Üleminevate elektronide arv antud potentsiaalide vahemikus on mõlemal materjalil ~ 4 , mis viitab asjaolule, et toimub neljaelektronne reaktsioon, kus hapnik redutseerub hüdroksiidiooniks.



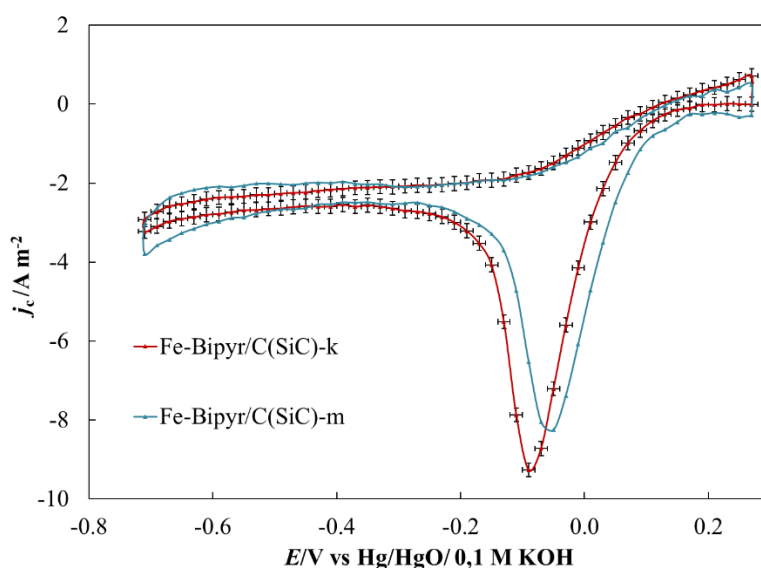
Joonis 18. Üleminevate elektronide arvu sõltuvus elektroodi potentsiaalidest Fe-N/C materjalidel

Konstrueeriti Koutecky-Levichi sõltuvused, mille vabaliikmetest leiti kineetilise voolutiheduse (j_k) väärtused erinevatel elektroodi potentsiaalidel. Sõltuvuste põhjal koostati E , $\log(|j_k|)$ ehk nn. Tafeli sõltuvused (joonis 19), mis osutusid potentsiaalide vahemikus ($E = -0,11 \text{ V} - 0,03 \text{ V}$) lineaarseteks ning saadud Tafeli tõusu väärtused on toodud tabelis 5. Tafeli tõusu väärtused viitavad, et limiteerivaks etapiks on esimese elektroni üleminek. [38] Saadud tulemused on väga heas kooskõlas kirjanduses toodud Fe-N/C materjalide Tafeli tõusu väärtustega 0,1 M KOH lahuses. [16]



Joonis 19. Tafeli sõltuvused Fe-N/C materjalidel.

Joonisel 20 on toodud kahe sünteesitud Fe-N/C materjali tsüklilised voltamperogrammid elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 5 mV s^{-1} ning vastavad j_p ning E_{pk} väärtused on toodud tabelis 6. Kuigi märgsünteesitud materjali E_{pk} väärtus on 30 mV võrra positiivsem kui kuivsünteesitud materjali korral, võib väita, et nii märg- kui ka kuivsünteesil saadakse siiski võrreldava ja väga hea ORRi aktiivsusega katalüsaatormaterjalid. Kirjanduses toodud Fe-N/C tüüpi katalüsaatorite O_2 redutseerumise voolutiheduste piikide väärtused on võrreldavad antud töös leitud j_p väärtustega. [25] Tsüklilise voltamperomeetria tulemused on väga heas kooskõlas pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud tulemustega.



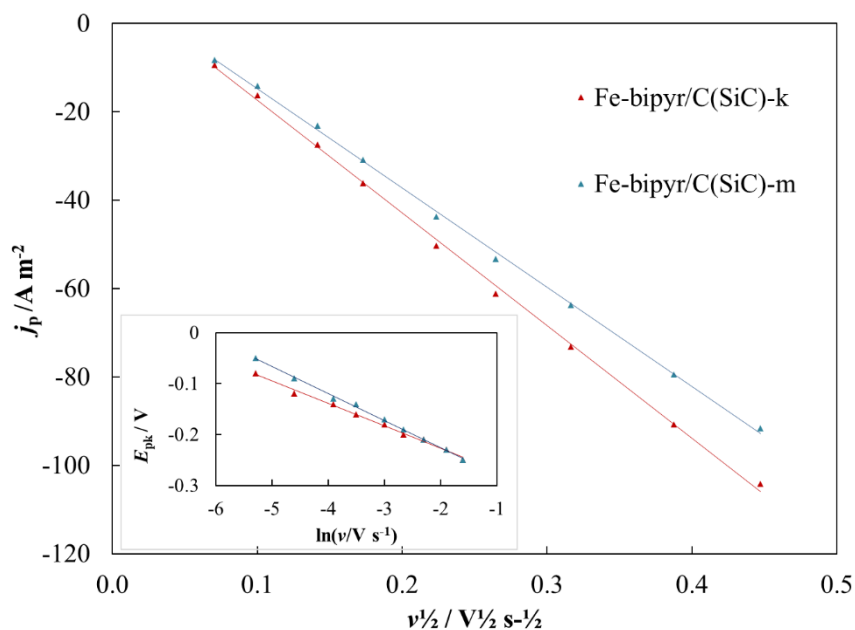
Joonis 20. Foonivooluga parandatud Fe-N/C materjalide hapniku redutseerumise voltamperogrammid elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 5 mV s^{-1}

Tabel 6. Hapniku redutseerumise voolutiheduste piikide väärtused (j_p) ning elektroodi piigipotentsiaali väärtused (E_{pk}) Fe-N/C materjalidel elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 5 mV s^{-1}

Materjal	j_p (A m^{-2})	E_{pk} (V vs Hg/HgO/0,1 M KOH)
Fe-Bipyr/C(SiC)-k	$-9,20 \pm 0,5$	$-0,08 \pm 0,01$
Fe-Bipyr/C(SiC)-m	$-8,25 \pm 0,5$	$-0,05 \pm 0,01$

Sünteesitud Fe-N/C materjalide jaoks konstrueeritud hapniku redutseerumise piigi voolutiheduse (j_p) sõltuvused laotuskiiruse ruutjuurest ($v^{1/2}$) osutusid lineaarseteks (joonis 21), millest järeldub, et tegemist on difusioonlimiteeritud reaktsiooniga. [49] Mõlema materjali puhul j_p absoluutväärtus suurenes laotuskiiruse suurenedes ning suurematel laotuskiirustel on kahe materjali j_p erinevus suurem. Nii kuiv- kui ka märgsünteesitud Fe-N/C materjali korral elektroodi potentsiaali laotuskiiruse kasvades suureneb E_{pk} absoluutväärtus. Konstrueeritud E_{pk} ,

$\ln v$ sõltuvuste (joonis 21 sisejoonis) lineaarseteks osutumine viitab sellele, et tegemist on mittepöörduva protsessiga. [49]



Joonis 21. ORR piigi voolutiheduse sõltuvus elektroodi potentsiaali laotuskiiruse ruutjuurest Fe-N/C materjalidel, sisejoonisel elektroodi piigipotentsiaali (E_{pk}) sõltuvus potentsiaali laotuskiiruse naturaallogaritmist ($\ln v$)

Tuginedes pöörleva ketaselektroodi meetodi ja tsüklilise voltamperomeetria tulemustele võib järeldada, et C(SiC) modifitseerimisel raua ning 2,2'-bipüridiiniga saadi kaks väga hea ORRi aktiivsusega materjali. Sünteesitingimuse muutus (kuiv süntees vs märg süntees etanoolis) ei mõjuta oluliselt katalüsaatori aktiivsust ORRi suhtes, seega oleks mõistlikum kasutada kuiv sünteesi, arvestades selle väiksemat ajakulu ning reagentide kasutamise ökonoomsust.

Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti hapniku redutseerumisreaktsiooni (*oxygen reduction reaction* ehk ORR) kineetikat aluselises vesilahuses ränikarbiidist sünteesitud süsinikmaterjalil (C(SiC)) ning vastavalt 3, 6, 9 tundi CO₂ keskkonnas 950 °C juures järelaktiveeritud C(SiC) materjalidel. Karakteriseerimiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi ning tsüklilise voltamperomeetria meetodeid. Eesmärgiks oli valida parim süsinikalusmaterjal Fe-N/C katalüsaatormaterjali sünteesiks.

Mõõtmistulemustest selgus, et süsiniku järelaktiveerimine mõjutas ainult vähesel määral katalüsaatori ORRi aktiivsust. Seetõttu valiti süsinikalusmaterjaliks järelaktiveerimata süsinikmaterjal (C(SiC)). Modifitseerimiseks kasutati 2,2'-bipüridiini ja FeSO₄*7H₂O. Materjalid sünteesiti kasutades kuulveskis jahvatamist 300 p min⁻¹ ning toruahjus pürolüüsimit 800 °C juures. Ühe materjali süntees viidi läbi kuivsynteesina ning teise materjali sünteesiks kasutati jahvatamisel täiendavalt etanooli.

Fe-N/C materjale uuriti SEM-EDS meetodil ning leiti, et märg- ning kuivsynteesil saadud katalüsaatorid olid väga erineva pinnamorfoloogiaga. Süsinikmaterjali modifitseerimine raua ning lämmastikuga õnnestus, sest SEM-EDS spektris tuvastati nii Fe kui ka N piik. Märksynteesitud katalüsaator sisaldas lisaks tsirkooniumi, mis tulenes jahvatamiseks kasutatud ZrO₂ sisaldavatest kuulidest ning tiiglist.

Elektrokeemilistest mõõtmistest selgus, et süsiniku modifitseerimisel raua ja lämmastikuga kasvas saadud katalüsaatori ORRi aktiivsus märkimisväärselt võrreldes süsinikalusmaterjali aktiivsusega ($\Delta E_{1/2} \sim 130\text{mV}$). Nii kuiv- kui märksynteesitud Fe-N/C materjalid olid väga hea ORRi aktiivsusega ja võrreldavad kirjanduses toodud Fe-N/C tüüpi katalüsaatorite ning kommersiaalse Pt/C ORRi aktiivsusega aluselises keskkonnas. Kuna mõlemad materjalid on väga hea ORRi aktiivsusega võiks edaspidi eelistada kuivsynteesi, sest märksyntees on ajamahukam. Märksynteesil kasutatav etanool tuleb välja aurutada ja seega sünteesiskeem on ühe etapi võrra pikem.

Summary

In this work, the oxygen reduction reaction (ORR) was studied on four different silicon carbide derived carbons (C(SiC)) in alkaline solution. One carbon material was non-activated and the other three were activated in CO₂ environment for 3, 6 or 9 hours, respectively. For electrochemical characterization of materials the rotating disc electrode and the cyclic voltammetry methods were used. The aim was to determine the best carbon support material for synthesis of Fe-N/C type catalyst.

The electrochemical measurements data showed that the activation of carbide derived carbon had minimal effect on the activity towards ORR. Therefore non-activated C(SiC) was chosen for synthesis of Fe-N/C type catalyst. Two different Fe-N/C catalysts were synthesized using carbon, 2,2'-bipyridine and FeSO₄*7H₂O. Materials were synthesized using ballmilling at 300 p min⁻¹ followed by the pyrolysis in argon environment at 800 °C. One material was synthesized with dry synthesis method and the other one was synthesized by additionally using ethanol during ballmilling.

Fe-N/C materials were analysed with SEM-EDS and it was shown that the synthesized Fe-N/C materials had very different morphologies depending on the synthesis method applied (wet or dry). C(SiC) modification was succesful as seen from SEM-EDS results. Fe-N/C material synthesized via wet method had zirconium in it due to ZrO₂ balls and crucible used in ballmilling process.

Electrochemical measurements showed that both Fe-N/C materials had higher ORR activity compared to unmodified carbon support used ($\Delta E_{1/2} \sim 130\text{mV}$). The synthesized Fe-N/C materials had similar activity towards ORR. It was demonstrated that the activity of these materials is similar to other Fe-N/C type catalysts presented in the literature and Pt/C catalyst in alkaline solution. Since both of these materials showed very good catalytic ORR activities it is reasonable to prefer dry synthesis method, because it is more simple and time efficient. The ethanol used in the wet synthesis has to be evaporated which adds one additional step to the synthesis process compared to the dry synthesis method.

Tänu sõnad

Töö autor soovib tänada oma juhendajat Ph. D. Rutha Jägerit. Soovib tänada Fe-N/C materjalide sünteesi juhendanud M. Sc. Patrick Tepporit. Samuti tänab SEM ja SEM-EDS analüüsi läbi viinud Ph.D. Olga Volobujevat Tallinna Tehnikaülikoolist. Lisaks tänab süsiniku sünteesi teostanud Ph.D. Indrek Tallot ja Ph.D. Ester Teed ning lämmastikuühendiga varustanud dots. Uno Mäeorgu.

Töö teostamist on toetatud finantsallikast: PRG676 "Mikro-mesopoorsete materjalide ekspress analüüsi meetodite arendamine Eesti turbast sünteesitud süsinikust superkondensaatorite testimiseks" (1.01.2020–31.12.2024).

Kasutatud kirjandus

1. S. L. Suib, *New and Future Developments in Catalysis: Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells*, Elsevier, Oxford, 2013, pp. 238-239, 241-244.
2. J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, Springer, London, 2008, pp. 88-90, 102.
3. W. Shi, Y.-C. Wang, C. Chen, X.-D. Yang, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, A mesoporous Fe/N/C ORR catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Chinese J. Catal.* 37 (2016) 1103.
4. H. Ren, Y. Wang, Y. Yang, X. Tang, Y. Peng, H. Peng, L. Xiao, J. Lu, H.D. Abruña, L. Zhuang, Fe/N/C Nanotubes with Atomic Fe Sites: A Highly Active Cathode Catalyst for Alkaline Polymer Electrolyte Fuel Cells. *ACS Catal.* 7 (2017) 6485.
5. C. Wang, F. Yang, T. Qiu, Y. Cao, H. Zhong, C. Yu, R. Li, L. Mao, Y. Li, Preparation of an efficient Fe/N/C electrocatalyst and its application for oxygen reduction reaction in alkaline media. *J. Electroanal. Chem.* 810 (2018) 62.
6. R. Wu, Y. Song, X. Huang, S. Chen, S. Ibraheem, J. Deng, J. Li, X. Qi, Z. Wei, High-density active sites porous Fe/N/C electrocatalyst boosting the performance of proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* 401 (2018) 287.
7. P.E. Kasatkin, R. Jäger, E. Härk, P. Teppor, I. Tallo, U. Joost, K. Šmits, R. Kanarbik, E. Lust, Fe-N/C catalysts for oxygen reduction based on silicon carbide derived carbon. *Electrochem. Commun.* 80 (2017) 33.
8. W. Wang, Q. Jia, S. Mukerjee, S. Chen, Recent Insights into the Oxygen-Reduction Electrocatalysis of Fe/N/C Materials. *ACS Catal.* 9 (2019) 10126.
9. A. Muthukrishnan, Y. Nabaie, T. Okajima, T. Ohsaka, Kinetic Approach to Investigate the Mechanistic Pathways of Oxygen Reduction Reaction on Fe-Containing N-Doped Carbon Catalysts. *ACS Catal.* 5 (2015) 5194.
10. Q. Jia, N. Ramaswamy, H. Hafiz, U. Tylus, K. Strickland, G. Wu, B. Barbiellini, A. Bansil, E.F. Holby, P. Zelenay, S. Mukerjee, Experimental Observation of Redox-Induced Fe–N Switching Behavior as a Determinant Role for Oxygen Reduction Activity. *ACS Nano* 9 (2015) 12496.
11. T. Sun, B. Tian, J. Lu, C. Su, Recent advances in Fe (or Co)/N/C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells. *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 18933.

12. C. Gumeci, N. Leonard, Y. Liu, S. McKinney, B. Halevi, S.C. Barton, Effect of pyrolysis pressure on activity of Fe–N–C catalysts for oxygen reduction. *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 21494.
13. X. Ao, W. Zhang, Z. Li, L. Lv, Y. Ruan, H-H. Wu, W-H. Chiang, C. Wang, M. Liu, X.C. Zeng, Unraveling the high-activity nature of Fe–N–C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: the extraordinary synergy between Fe–N₄ and Fe₄N. *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 11792.
14. T.F. Hung, M-H. Tu, C-W. Chai, C-J. Chen, R-S. Liu, W-R. Liu, M-Y. Lo, Influence of pyrolysis temperature on oxygen reduction reaction activity of carbon-incorporating iron nitride/nitrogen-doped graphene nanosheets catalyst. *Int. J. Hydrogen Energ.* 38 (2013) 3956.
15. H. Peng, Z. Mo, S. Liao, H. Liang, L. Yang, F. Luo, H. Song, Y. Zhong, B. Zhang, High Performance Fe- and N- Doped Carbon Catalyst with Graphene Structure for Oxygen Reduction. *Sci. Rep.* 3 (2013) 1765.
16. P.E. Kasatkin, R. Jäger, E. Härk, P. Teppor, T. Romann, R. Härmas, I. Tallo, U. Mäeorg, U. Joost, P. Paiste, K. Kirsimäe, E. Lust, The effect of N precursors in Fe-N/C type catalysts based on activated silicon carbide derived carbon for oxygen reduction activity at various pH values. *J. Electroanal. Chem.* 823 (2018) 593.
17. Y. Chu, L. Gu, H. Du, K. Qu, Y. Zhang, J. Zhao, Y. Xie, The synthesis of phenantroline and bipyridine based ligand for the preparation of Fe-N_x/C type electrocatalyst for oxygen reduction. *Int. J. Hydrogen Energ.* 43 (2018) 21810.
18. C.W. B. Bezerra, L. Zhang, K. Lee, H. Liu, A.L .B. Marques, E.P. Marques, H. Wang, J. Zhang, A review of Fe-N/C and Co-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta* 53 (2008) 493.
19. P.G. Santori, F.D. Speck, J. Li, A. Zitolo, Q. Jia, S. Mukerjee, S. Cherevko, F. Jaouen, Effect of Pyrolysis Atmosphere and Electrolyte pH on the Oxygen Reduction Activity, Stability and Spectroscopic Signature of FeN_x Moieties in Fe-N-C Catalysts. *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) F3311.
20. H.Meng, N. Larouche, M. Lefèvre, F. Jaouen, B. Stansfield, J-P. Dodelet, Iron porphyrin-based cathode catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells: Effect of NH₃ and Ar mixtures aspyrolysis gases on catalytic activity and stability. *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6450.
21. S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Käärik, M. Kook, R. Saar, P. Kanninen, T. Kallio, J. Leis, K. Tammeveski, Transition metal-nitrogen co-doped carbide-derived carbon catalysts for oxygen reduction reaction in alkaline direct methanol fuel cell, *Appl. Catal. B-Environ.* 219 (2017) 276.

22. S. Ratso, M.T. Sougrati, M.T. Sougrati, M. Merisalu, M. Rähn, V. Kisand, A. Kikas, P. Paiste, J. Leis, V. Sammelselg, F. Jaouen, K. Tammeveski, Effect of Ball-Milling on the Oxygen Reduction Reaction Activity of Iron and Nitrogen Co-doped Carbide-Derived Carbon Catalysts in Acid Media. *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 7952.
23. F. Roncaroli, E. Molin, F. Viva, M. Bruno, E. Halac, Cobalt and Iron Complexes with N-heterocyclic Ligands as Pyrolysis Precursors for Oxygen Reduction Catalysts. *Electrochim. Acta* 174 (2015) 66.
24. E. Proietti, J-P. Dodelet, Ballmilling of Carbon Supports to Enhance the Performance of Fe-based Electrocatalysts for Oxygen Reduction in PEM Fuel Cells. *ECS Trans.* 16 (2008) 393.
25. W. Li, L. Sun, R. Hu, W. Liao, Z. Li, Y. Li, C. Guo, Surface Modification of Multi-Walled Carbon Nanotubes via Hemoglobin-Derived Iron and Nitrogen-Rich Carbon Nanolayers for the Electrocatalysis of Oxygen Reduction. *Materials* 10 (2017) 564.
26. M. Rauf, Y-D. Zhao, Y. Wang, Y-P. Zheng, C. Chen, X-D. Yang, Z-Y. Zhou, S-G. Sun, Insight into the different ORR catalytic activity of Fe/N/C between acidic and alkaline media: Protonation of pyridinic nitrogen, *Electrochem. Commun.* 73 (2016) 71.
27. F. Gupta, S. Zhao, Y. Lin, H. Xu, G. Wu, Engineering Favorable Morphology and Structure of Fe-N-C Oxygen-reduction Catalysts via Tuning Nitrogen/Carbon Precursors. *ChemSusChem* 10 (2017) 774.
28. S. Ratso, M. Käärik, M. Kook, P. Paiste, V. Kisand, S. Vlassov, J. Leis, K. Tammeveski, Iron and Nitrogen Co-doped Carbide-Derived Carbon and Carbon Nanotube Composite Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *ChemElectroChem* 5 (2018) 1827.
29. R. Praats, I. Kruusenberg, M. Käärik, U. Joost, J. Aruväli, P. Paiste, R. Saar, P. Rauwel, M. Kook, J. Leis, J.H. Zagal, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen in alkaline solution on iron phthalocyanine modified carbide-derived carbons, *Electrochim. Acta* 299 (2019) 999.
30. E. Tee, I. Tallo, H. Kurig, T. Thomberg, A. Jänes, E. Lust, Huge enhancement of energy storage capacity and power density of supercapacitors based on the carbon dioxide activated microporous SiC-CDC. *Electrochim. Acta* 161 (2015) 364.
31. S. Gupta, A. Yadav, S. Singh, N. Verma, Synthesis of Silicon Carbide-Derived Carbon as an Electrode of a Microbial Fuel Cell and an Adsorbent of Aqueous Cr(VI), *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 1233.
32. R. Jäger, P.E. Kasatkin, E. Härk, E. Lust, Oxygen reduction on molybdenum carbide derived micromesoporous carbon electrode in alkaline solution, *Electrochem. Commun.* 35 (2013) 97.

33. E. Tee, I. Tallo, T. Thomberg, A. Jänes, E. Lust, Supercapacitors Based on Activated Silicon Carbide-Derived Carbon Materials and Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1317.
34. H. Pan, J. Zang, X. Li, Y. Wang, One-pot synthesis of shell/core structural N-doped carbide-derived carbon/SiC particles as electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Carbon* 69 (2014) 630.
35. E.H. Yu, K. Scott, R.W. Reeve, Electrochemical Reduction of Oxygen on Carbon Supported Pt and Pt/Ru Fuel Cell Electrodes in Alkaline Solution. *Fuel Cells* 3 (2003) 169.
36. M. Borghei, P. Kanninen, M. Lundahl, T. Susi, J. Sainio, I. Anoshkin, A. Nasibulin, T. Kallio, K. Tammeveski, E. Kauppinen, V. Ruiz, High oxygen reduction activity of few-walled carbon nanotubes with low nitrogen content. *Appl. Catal. B-Environ.* 158 (2014) 233.
37. A. Gabe, R. Ruiz-Rosas, E. Morallon, D. Cazorla-Amorós, Understanding of oxygen reduction reaction by examining carbon-oxygen gasification reaction and carbon active sites on metal and heteroatoms free carbon materials of different porosities and structures. *Carbon* 148 (2019) 430.
38. X. Ge, A. Sumboja, D. Wu, T. An, B. Li, F.W.T. Goh, T.S.A. Hor, Y. Zong, Z. Liu, Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. *ACS Catal.* 5 (2015) 4643.
39. R. Sgarbi, K. Kumar, F. Jaouen, A. Zitolo, E. Ticianelli, Oxygen Reduction Reaction Mechanism and Kinetics on M-NxCy and M@N-C Active Sites Present in Model M-N-C Catalysts Under Alkaline and Acidic Conditions. *J. of Solid State Electrochem.* (2019) <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04436-w>
40. Z. Li, Q. Gao, W. Qian, W. Tian, H. Zhang, Q. Zhang, Z. Liu, Ultrahigh Oxygen Reduction Reaction Electrocatalytic Activity and Stability over Hierarchical Nanoporous N-doped Carbon. *Sci. Rep.* 8 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04436-w>
41. Z. Zeng, L. Yi, J. He, Q. Hu, Y. Liao, Y. Wang, W. Luo, M. Pan, Hierarchially porous carbon with pentagon defects as highly efficient catalyst for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reactions. *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 4780.
42. P. Teppor, R. Jäger, E. Härk, S. Sepp, M. Kook, O. Volobujeva, P. Paiste, Z. Kochovski, I. Tallo, E. Lust, Exploring Different Synthesis Parameters for the Preparation of Metal-Nitrogen-Carbon Type Oxygen Reduction Catalysts. *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 054513.
43. S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Käärik, M. Kook, R. Saar, M. Pärs, J. Leis, K. Tammeveski, Highly efficient nitrogen-doped carbide-derived carbon materials for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Carbon* 113 (2017) 159.
44. D. Deng, L. Yu, X. Pan, S. Wang, X. Chen, P. Hu, L. Sun, X. Bao, Size effect of graphene

on electrocatalytic activation of oxygen, *Chem. Commun.* 47 (2011) 10016.

45. A.M. Bond, *Broadening Electrochemical Horizons Principles and Illustration of Voltammetric and Related Techniques*, Oxford Science Publications, New York, 2002, pp. 69-70.
46. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*. Elsevier, Oxford, 2014, pp. 135, 162-166, 143, 148-149, 172, 174.
47. R.G. Compton, G.E. Banks, *Understanding Voltammetry* (2nd Edition), Imperial College Press, London, 2011, pp. 98-100, 294.
48. J.H. Moore, N.D. Spencer, *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry: Fundamentals*, IOP Publishing, Philadelphia, p. 1712-1716
49. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc, New York, 2001, pp. 236-238, 335-343.
50. J. Nikolic, E. Exposito, J. Iniesta, J. González-García, V. Montiel, Theoretical Concepts and Applications of a Rotating Disk Electrode, *J. Chem. Educ.* 77 (2000) 1191.
51. H. Liu, J. Zhang, *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009, p. 150.
52. H. Wang, X. Yuan, H. Li, *PEM Fuel Cell diagnostic tools*, CRC Press, New York, 2012, pp. 17, 71-73.
53. S. Revankar, P. Majumdar, *Fuel Cells principles design and analysis*, CRC Press, Boca Raton, 2014, p. 56.
54. R.F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer Science + Business Media, New York, 2005, pp. 17-18, 161-164.
55. L.E. Smart, E.A. Moore, *Solid State Chemistry: An Introduction*, Fourth Edition, CRC Press, New York, 2012, pp. 102-104.
56. A. Zana, G.K.H. Wiberg, Y.-J. Deng, T. Østergaard, J. Rossmeis, M. Arenz, Accessing the Inaccessible: Analyzing the Oxygen Reduction Reaction in the Diffusion Limit. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 38176.
57. P. Trogadas, T.F. Fuller, P. Strasser, Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion. *Carbon* 75 (2014) 5.
58. B. Chen, X. He, F. Yin, H. Wang, D.-J. Liu, R. Shi, J. Chen, H. Yin, MO-Co@N-Doped Carbon (M = Zn or Co): Vital Roles of Inactive Zn and Highly Efficient Activity toward Oxygen Reduction/Evolution Reactions for Rechargeable Zn–Air Battery. *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017), DOI: [10.1002/adfm.201700795](https://doi.org/10.1002/adfm.201700795)

59. M. Shen, C. Ruan, Y. Chen, C. Jiang, K. Ai, L. Lu, Covalent Entrapment of Cobalt–Iron Sulfides in N-Doped Mesoporous Carbon: Extraordinary Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Reduction and Evolution Reactions. *Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 1207.
60. Y. Liu, H. Jiang, Y. Zhiu, X. Yang, C. Li, Transition metals (Fe, Co, and Ni) encapsulated in nitrogen-doped carbon nanotubes as bi-functional catalysts for oxygen electrode reactions, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 1694.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Johanna Hints,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Hapniku redutseerumine karbiidset päritolu süsinikalusmaterjalidel ja raua ning lämmastikuga modifitseeritud katalüsaatoritel aluselises vesilahuses“,

mille juhendaja on Rutha Jäger

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

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **01.06.2022** 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 Hints

27.05.2020